

## KINETIKA ROZKLADU KYSLIČNÍKU STŘÍBŘITÉHO

BLAHOSLAV STEHLÍK

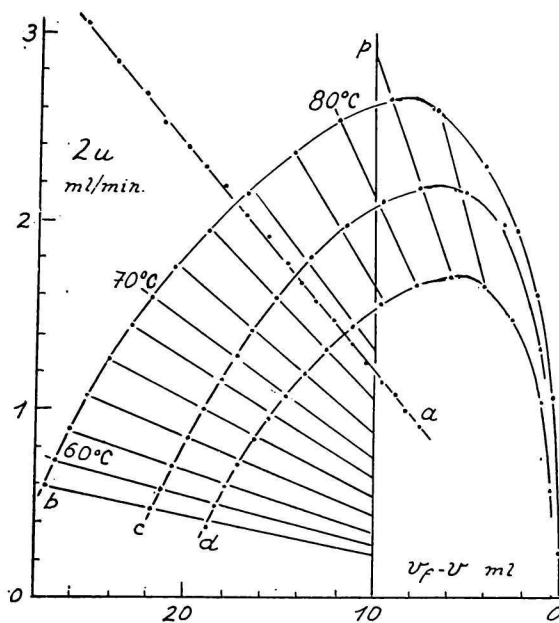
Katedra teoretické a fyzikální chemie na Universitě J. Ev. Purkyně v Brně

Rozklad různých přípravků, jejichž podstatou je podle Braekkenova [1] rentgenometrického zkoumání kysličník stříbrný, přezkoumali naposled M. S. Skanavi—Grigorjeva a J. L. Šimanovič [2]. Poněvadž ve vroucí vodě probíhá rozklad na kysličník stříbrnatý, kdežto za sucha při vyšší teplotě na stříbrný, usuzují, že rozklad je postupný a že kysličník stříbrnatý je při 100 °C stálý. Šulcovo [3] kinetické sledování však ukazuje, že rozklad kysličníku stříbřitého směřuje přímo ke kysličníku stříbrnému i pod teplotou 100 °C. Tento rozpor dal podnět k přezkoumání kinetiky rozkladu.

## Metoda měření

Kysličník stříbrný byl připraven podle Austinova návodu [4] smícháním roztoků  $\text{AgNO}_3$  a  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Přípravek byl na filtračním kelímku důkladně promyt acetonem a pak uchovávan nad  $\text{KOH}$ . Podle rentgenometrické analýsy [5] obsahuje tento přípravek jen malé množství příměsi  $\text{Ag}_2\text{O}$  a  $\text{Ag}_4\text{O}_3$ .

K sledování rozkladu se použilo zařízení popsaného v dřívějším sdělení [6].



Obr. 1. Rozklad  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  na mokré cestě. Závislost rychlosti rozkladu  $u$  na vyvinutém objemu  $v$ .

$v_f$  — konečný objem,  $a$  — ve vodě při 75 °C,  $b$  — ve vodě při teplotě stoupající 1 °C za minutu,  $c$  — v 1 N-KOH,  $d$  — v 0,1 N-KOH,  $p$  — pomocná přímka.

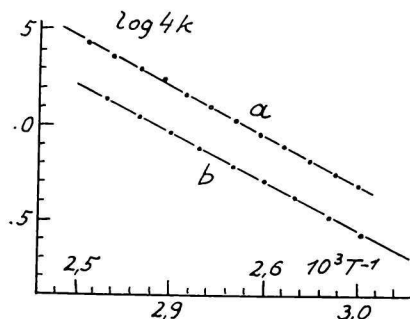
Při pokusech s rostoucí teplotou lázně, kdy přípravek byl převrstven vodou nebo roztokem, mělo by se přihlížet i k objemu plynu vytlačeného nasycenou vodní parou, jejíž tlak s teplotou roste. Tato korekce, zjištěná slepým pokusem, ukázala se však zanedbatelnou pro cíl této práce.

### Výsledky měření na mokré cestě

Přípravek převrstvený vodou se rozkládá při stálé teplotě reakční rychlostí I. řádu bez indukční periody (obr. 1).

Při rostoucí teplotě se rozkládá přípravek převrstvený vodou, 0,1 N-KOH i 1 N-KOH rychlostí nezávislou na zásaditosti prostředí. Na všech křivkách lze totiž spojit body pro tutéž teplotu s bodem konečným jedinou přímkou, která na zvolené přímce  $p$  utíná úsek vyjadřující rychlostní konstantu.

Ze závislosti logaritmu rychlostní konstanty na převratné hodnotě absolutní teploty (obr. 2) našla se pro aktivační energii hodnota 22 kcal/mol.



Obr. 2. Určení aktivační energie. Závislost logaritmu rychlostní konstanty  $k$  na převratné hodnotě absolutní teploty  $T$ .  
 a — při rozkladu za sucha, b — při rozkladu na mokré cestě.

Z rychlostní konstanty pro maximum křivek  $k_m = 0,085 \text{ min.}^{-1}$  při  $83^\circ\text{C}$  vyplývá pro aktivační energii hodnota 21,5 kcal/mol.

Měření se dají dobře reprodukovat s tímž přípravkem. U různých přípravků se naměřené reakční rychlosti poněkud liší frekvenčním faktorem.

### Výsledky měření za sucha

Rozklad suchého přípravku při  $80^\circ\text{C}$  začíná velmi rychle, brzy se však zpomalí a pak vlekle dobíhá. Křivky se nedají dobře reprodukovat. Při zahřátí na  $90^\circ\text{C}$  se rozklad rychle rozběhne a skončí výbuchem.

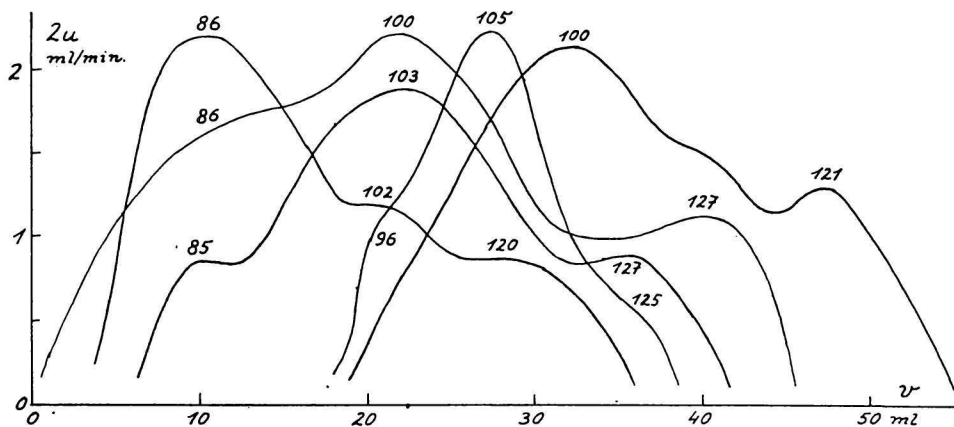
Při rostoucí teplotě lázně se získají křivky velmi složité a nereprodukovatelné (obr. 3).

U přípravků opláchnutých acetonem probíhá křivka maximem asi při  $86^\circ\text{C}$ . Důkladným promýváním se toto maximum potlačuje. Z polohy maxima lze usuzovat, že jde o rozklad katalyzovaný stopami vody.

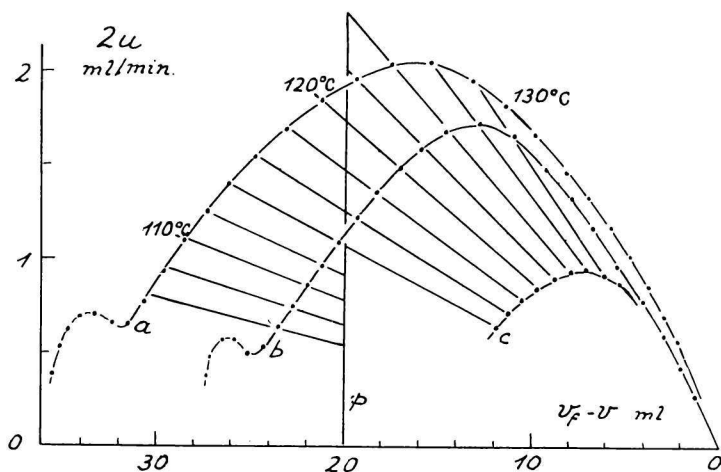
Pro objasnění podstaty rozkladu, jehož maximum probíhá při  $100$  až  $105^\circ\text{C}$ , byl přípravek postupně vyhřát na  $103^\circ\text{C}$ , ponechán tu 20 minut do podstatného zpomalení reakční rychlosti a rentgenován. Na snímku se kromě čar  $\text{Ag}_2\text{O}$  našlo jen všeobecné zčernání, které svědčí o amorfním stavu dosud nerozloženého kysličníku stříbrného. Rychlost rozkladu je zřejmě ovlivněna rychlostí rozpadu krystalů.

Poslední část rozkladu s maximální rychlostí asi při  $125^\circ\text{C}$  probíhá rychlostí I. řádu, jak ukazují tyto pokusy: Prvý přípravek byl postupně vyhřát na  $80$ , druhý na  $88$  a třetí

na 103 °C. Prvé dva byly zahřívány na uvedené teplotě 20 minut a třetí 40 minut. Při tom bylo z prvních dvou přípravků odčerpáno asi 25 % a ze třetího 70 % celkově vyvinutého kyslíku. Odhlédneme-li od počátečních anomálií u prvních dvou křivek, jsou rychlostní konstanty dobře reprodukovatelné a jejich zpracování (obr. 2) vede opět k hodnotě aktivační energie 22 kcal/mol. Z rychlostní konstanty při maximu křivky  $k_m = 0,068 \text{ min.}^{-1}$  při 126° C vyplývá táž hodnota.



Obr. 3. Rozklad  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  za sucha při teplotě rostoucí 1 °C za minutu. Čísla u křivek naznačují teplotu.



Obr. 4. Rozklad  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  za sucha při teplotě stoupající 1 °C za minutu. *a* — přípravek vyhřátý postupně na 80 °C a temperovaný 20 minut, *b* — přípravek vyhřátý postupně na 80 °C a temperovaný 20 minut, *c* — přípravek vyhřátý postupně na 103 °C a temperovaný 40 minut, *p* — pomocná přímka.

## Дискүсе

Каталытїкї үчїнек воды на початку разклада се проевүе подобнїе jako u  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [7]. Na adsorbovanou vodu v Austinovї прїпїравкү ukazuje Yostova [8] analysa. Tu bylo nalezeno 2,85 % воды. Podobnїe je tomu podle nїkterїch analys [9] i u прїпїравкү zїskanїch anodїckou oxydacї  $\text{AgNO}_3$ . Jestliže F. Jirsa [10] pozoroval rozklad tohoto прїпїравкү na  $\text{AgO}$  прї teplotách 64 a 78 °C, šlo zřejmїe o rozklad katalysovaný vodou. S katalyтїкїм vlivem vlhkosti souvisї zřejmїe i vїbušný rozklad прї nahlїm zahřatї na 90 °C, neboť початїchnї rozklad je velmi rychlý a uvolňovaným reakčnїm teplem se látka прїehřeje. Прї postupnїm zahřїvanї se voda z прїпїравкү vypuzuje a rozklad probїhává klїdnїe i прї teplotách vїššїch.

Rychlost rozkladu ovlivnїná drobenїm krystalů má podobný прїbїh jako u azidu draselnїho [11].

Ponїevadř kyslїчnїk stříbrnatý se rozkládá na stříbrný [6] teprve прї teplotách, kdy rozklad kyslїчnїku stříбрїтїго на stříbrný je jїž zcela skončen, je zřejmo, že rozklad kyslїчnїku stříбрїтїго на stříbrný neprobїhává прїes stříbrnatý, jak se domnívají M. S. Skanavi—Grigorjeva a J. L. Šimanovič [2], nýbrž прїmo. Tento прїmý rozklad je opakem прїmїe oxydace kyslїчnїku stříbrnїho на stříбрїтї, на nїž upozornil jїž F. Jirsa [12] a rentgenometricky prokázal P. Weidenthaler [13].

Ponїevadř aktivačnї energie rozkladu kyslїчnїku stříбрїтїго на stříbrný za sucha a на stříbrnatý ve vodї má stejnou hodnotu, lze usuzovat, že primárnї дїj je v obou прїpadech stejný. Vznik kyslїчnїku stříbrnatїho je pravdїepodobnїe umožnїn dїsmutačnї rovnováhou mezi ionty dvojmocnїho, trojmocnїho a jednomocnїho stříбра, на nїž upozornili A. A. Noyes a j. [14]. Tomuto vїkladu nasvїdčүje i pozorovánї, že ve všech прїпїравcїch kyslїчnїku stříbrnatїho byla rentgenometricky [15] nalezena прїmїs stříbrnїho i stříбрїтїго.

## Сөүhrn

$\text{Ag}_2\text{O}_3$  se rozkládá за sucha на  $\text{Ag}_2\text{O}$  зпочатку nepravidelnїe a velmi rychle, pozdїji pak reakčnї rychlostї I. řádu s aktivačnїmi energiїmi 22 kcal. Ve vodї i v 1 N-KOH se rozkládá на  $\text{AgO}$  reakčnї rychlostї I. řádu s touž aktivačnїmi energiїmi. Vznik  $\text{AgO}$  se vysvїtlүje iontovou reakcї.

## КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО СЕРЕБРА

БЛАГОСЛАВ СТЕГЛИК

Кафедра теоретической и физической химии Университета им. Я. Э. Пуркина в Брно

## Выводы

$\text{Ag}_2\text{O}_3$  разлагается сушкой на  $\text{Ag}_2\text{O}$  сначала нерегулярно и очень быстро, позже с реакционной скоростью первого порядка с энергией активации 22 ккал/моль. В воде

и в 1 н-КОН разлагается на AgO скоростью реакции первого порядка с той же энергией активации. Возникновение AgO объясняется ионной реакцией.

Поступило в редакцию 25. 6. 1960 г.

## KINETIK DER ZERSETZUNG DES SILBER(III)-OXYDS

BLAHOSLAV STEHLÍK

Lehrstuhl für physikalische und theoretische Chemie an der Universität J. Ev. Purkyně in Brno

### Zusammenfassung

Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zersetzt sich im trockenen Zustand zu Ag<sub>2</sub>O anfangs unregelmässig und sehr rasch, später aber mit einer Reaktionsgeschwindigkeit I. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 22 kcal/Mol. In Wasser und in 1 n-KOH zersetzt es sich zu AgO mit einer Reaktionsgeschwindigkeit I. Ordnung und mit derselben Aktivierungsenergie. Die Bildung von AgO erklärt man sich durch Ionenreaktion.

In die Redaktion eingelangt den 25. 6. 1960

### LITERATÚRA

1. Braekken H., Kgl. Norske Videnskab. Selskab. Forth. 7, 143 (1935). — 2. Skanavi—Grigorjeva M. S., Šimanovič J. L., Ž. obšč. chim. 24, 1490 (1954); 26, 1540 (1956). — 3. Šulc O., Z. phys. Chem. 24, 305 (1900). — 4. Austin P. C., J. Chem. Soc. 99, 262 (1911). — 5. Stehlík B., Weidenthaler P., Vlach J., Collection 24, 1581 (1959). — 6. Stehlík B., Chem. zvesti 15, 469 (1961). — 7. Friedman L., Bigel-eisen J., J. Chem. Phys. 18, 1325 (1951). — 8. Yost M., J. Am. Chem. Soc. 48, 152 (1926). — 9. Mellor J. W., *Inorganic and Theoretical Chemistry III*, London 1923, 482. — 10. Jirsa F., Z. anorg. Chem. 148, 130 (1925).
11. Garner V. E., Marke D. J. B., J. Chem. Soc. 1936, 657. — 12. Jirsa F., Jelínek J., Z. anorg. Chem. 158, 61 (1926). — 13. Weidenthaler P., Collection 26, 13 (1961). — 14. Noyes A. A., Coryell C. D., Stitt F., Kossiakov A., J. Am. Chem. Soc. 59, 1316 (1937). — 15. Stehlík B., Weidenthaler P., Collection 24, 1325 (1959).

Do redakcie došlo 25. 6. 1960

*Adresa autora:*

*Prof. dr. Blahoslav Stehlík, Brno, Leninova 63, Přírodovědecká fakulta University J. Ev. Purkyně.*