

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗИДА СЕРЕБРА

Э. С. КУРОЧКИН, Ю. А. ЗАХАРОВ, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Л. Г. ЧЕРЕПОВА

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В работах [1—3] нами было изучено влияние ряда полупроводниковых окислов и сульфидов некоторых металлов, а также красителей на термическую устойчивость азидов серебра. При этом обнаружен значительный каталитический эффект окислов кобальта, никеля, Bi_2S_3 и ряда красителей на термическое разложение азидов серебра. Здесь же предлагается механизм катализа. Однако в настоящее время этот вопрос нельзя считать достаточно изученным, и накопление экспериментальных данных является целесообразным для понимания механизма катализа.

В данной работе приведены результаты по исследованию эффекта гетерофазных примесей — окислов, сульфида и селенистой меди на термическую устойчивость азидов серебра.

Методика эксперимента

В отличие от работ [1—3], опыты проводились на азиде серебра, полученном взаимодействием раствора AgNO_3 с азотистоводородной кислотой. Ряд экспериментов был проведен на азиде серебра, полученном обычным методом — быстрым сливанием 0,2 N растворов AgNO_3 и NaN_3 . Опыты проведены на весовой вакуумной установке с автоматической записью, описанной в [4]. Навеска азидов серебра (10 мг) с определенным количеством добавки помещалась в чашечку из алюминиевой фольги, и вещества тщательно перемешивались. Опыты проводились при температуре 235°C в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты по термическому разложению азидов серебра, полученного быстрым сливанием, с добавками CuO (4,5÷10 вес %) Cu_2Se , Bi_2S_3 — по 10 вес %, Cu_2O (5÷10 вес %), Cu_2S и CuS — по 10 вес % показали, что при температуре разложения 235°C имеет место вспышка азидов. Более того у азидов серебра с CuO , Cu_2Se и Cu_2S , введенных в количестве 10 вес %, вспышка наблюдалась при 200, 190 и 170°C — соответственно.

При более низких температурах (ниже температуры вспышки) нам не удалось провести термическое разложение и получить кинетические кривые для азидов серебра с указанными выше добавками.

Дальнейшие исследования проводились на азиде серебра, получен-

ном при взаимодействии раствора AgNO_3 с азотистоводородной кислотой; этот азид оказался более термостабильным. Результаты представлены на рис. 1, в координатах α - τ (степень разложения — время), из которого видно, что все исследованные добавки ускоряют процесс термического разложения азидов, причем каталитический эффект при введении таких добавок, как CuO и Cu_2O , закономерно возрастает с увеличением количества добавки: с CuO — до 9,9 вес %, а с Cu_2O — до 8% вышеуказанных количеств имеет место вспышка азидов. В случае CuO следует отметить, что значительный каталитический эффект наблюдается при 3,4% введенной примеси, а при 4,7% потери веса в первые 2 мин в два раза превышают теоретическое значение. Этот эффект, очевидно, является результатом выбрасывания вещества из чашечки.

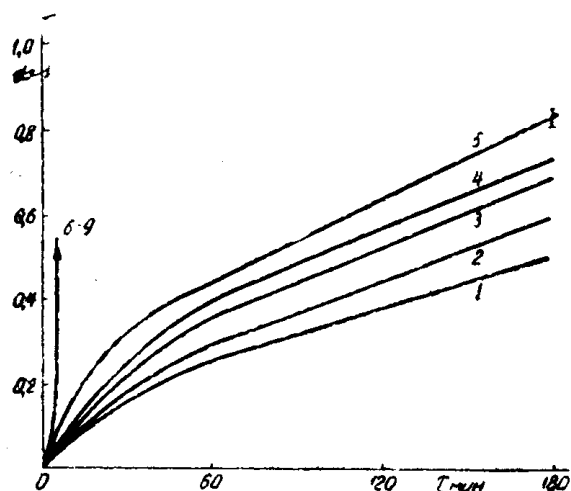


Рис. 1. Термическое разложение азидов серебра при 235°C в вакууме чистого (1) и с добавками: CuO — 3,3; 4,76 и 9,9 вес % — кривые 2, 3, 4 — соответственно; Cu_2O — 3,4 вес % — кривая 5; и AgN_3 с Cu_2O (8%), Cu_2S (4–10%), Cu_2Se (10%), CuO (20%) — кривые 6–9 — вспышка.

Для AgN_3 с добавками Cu_2S (4 вес %) и Cu_2Se (10 вес %), как и в случае азидов, полученного быстрым сливанием, вспышка происходит при 235°C .

Полученные данные показывают, что ускоряющий эффект медных катализаторов сильно зависит от их концентрации. Это, по-видимому, связано с увеличением площади контакта. Интересен ранее нигде не описанный факт выбрасывания AgN_3 из реакционной чашечки при термическом разложении в присутствии катализаторов. Для того, чтобы убедиться в выбрасывании вещества, и для получения дополнительных данных об этом явлении мы провели исследования по микроскопическому наблюдению термического разложения AgN_3 в вакууме. При этом оказалось, что выбрасывание вещества имеет место как при разложении чистого азидов, так и в азиде серебра с каталитическими добавками, начиная с температуры около 200°C . Однако в препарате с добавкой выбрасывание происходит более интенсивно, чем в чистом. При этом под микроскопом видно, что отдельные микрокристаллики мгновенно исчезают из поля зрения, а затем обнаруживаются на кварцевом окне, расположенном на расстоянии 4 мм от чашечки.

Причинами выбрасывания могут быть: а) растрескивание кристаллов или б) быстрое разложение отдельных микрокристаллов.

Вторая причина лучше согласуется с влиянием гетерофазных примесей на этот процесс, так как трудно представить влияние этих примесей на растрескивание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев, Ю. Н. Руфов. Кинетика и катализ, 7, 425, 5, 1966.
2. Ю. А. Захаров, Э. С. Курочкин. Ж. неорган. хим., 13, вып. 7, 1762, 1968.
3. Э. С. Курочкин, Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, О. И. Чижикова. Изв. ТПИ, т. 199, 95, 1968.
4. Г. Г. Савельев, В. В. Бордачев. Изв. ТПИ, т. 158, 80, 1967.