

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДОВ СВИНЦА И СЕРЕБРА С ДОБАВКАМИ МЕДИ

Г. Т. ШЕЧКОВ, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Ранее нами были проведены исследования электрофизических свойств [1] и термостабильности [2] твердых растворов на основе азидов свинца и серебра. В настоящей работе изложены результаты дальнейших экспериментов по термолизу вышеуказанных препаратов, которые сопоставлены с данными масс-спектрометрического анализа и спектрами ЭПР.

Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов проводили по методике [3], разработанной для твердых растворов на основе азидов серебра. В работе использовались исходные реактивы марки ч. д. а. Количество соосажденной меди приводится в данной работе согласно анализу, проведенному ранее [5]. Термическое разложение изучали по газовыделению на дифференцирующей установке [4]. Определение состава продуктов термолиза при 230°C в начальном периоде разложения чистого азидов свинца и азидов свинца, содержащего 0,05 моль % Cu^{++} , проводили на масс-спектрометре МХ-1302. Давление в ионизационной камере было $2,7 \times 10^{-7}$ тор, а ускоряющее напряжение составляло 1,7 кв.

Спектры ЭПР азидов свинца и серебра, содержащих около 0,1 моль % Cu^{++} , снимали при комнатной температуре и температуре жидкого азота на установке РЭ-1301. Ввиду отсутствия достаточно больших монокристаллов были записаны спектры лишь порошкообразных препаратов.

Результаты экспериментов

Двухвалентная медь, введенная в азид свинца, вызывает резкое увеличение первого максимума скорости по мере возрастания концентрации примеси (рис. 1). Одновременно наблюдается увеличение индукционного периода в допированных препаратах по сравнению с чистыми (содержание примесных ионов тяжелых металлов $< 0,001\%$). Так, для состава $\text{PbN}_6 + 0,05$ моль % Cu^{++} второй максимум скорости появляется по истечении 850 мин, а для азидов свинца, содержащего 1,1 моль % Cu^{++} , его нет даже после 1200 мин разложения.

В азиде серебра ионы двухвалентной меди также вызывают резкое возрастание начальной скорости реакции. Однако при этом наблюдается появление второго максимума скорости, который отсутствует у чистого азидов серебра (рис. 2). Исследования спектров электрон-

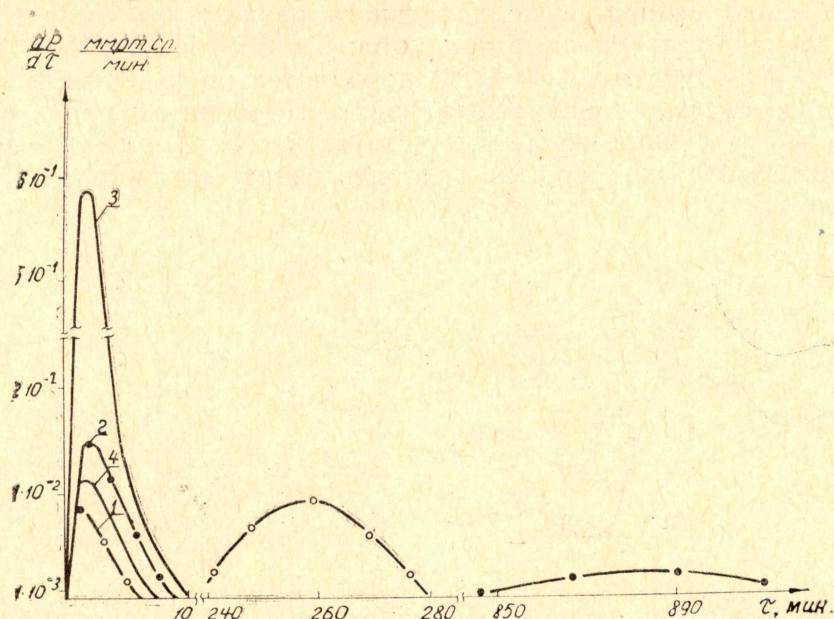


Рис. 1. Термолиз азидов свинца, содержащего Cu^{++} , при 247°C . 1 — PbN_6 чистый; 2 — $\text{PbN}_6 + 0,05$ моль % CuN_6 ; 3 — $\text{PbN}_6 + 1,1$ моль % CuN_6 ; 4 — $\text{PbN}_6 + 0,17$ моль % CuN_6 .

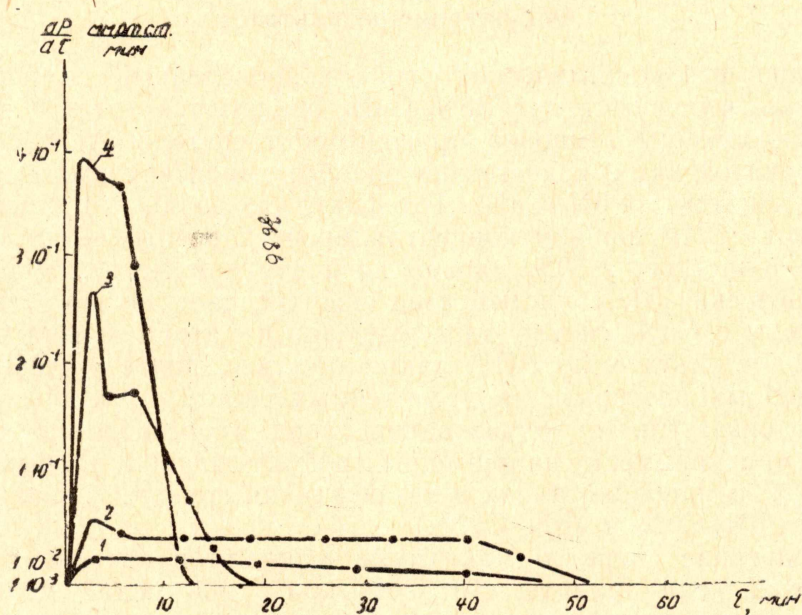


Рис. 2. Термолиз азидов серебра, содержащего Cu^{++} , при $T = 232^\circ\text{C}$. 1 — AgN_3 чистый; 2 — $\text{AgN}_3 + 0,2$ моль % CuN_6 ; 3 — $\text{AgN}_3 + 0,4$ моль % CuN_6 ; 4 — $\text{AgN}_3 + 0,6$ моль % CuN_6 .

ного парамагнитного резонанса показали наличие сигналов в азиде серебра и свинца, содержащих Cu^{++} . Сигнал ЭПР исчезал как в азиде свинца, содержащем ионы Cu^{++} , так и в азиде серебра, содержащем ионы Cu^{++} , после начального периода разложения (степень разложения $\alpha < 0,05$). В чистом азиде окисной меди сигнал ЭПР обнаружен не был, вероятно, вследствие сильного уширения линии. Проведенный нами масс-спектрометрический анализ также показал влияние примесной меди на состав продуктов разложения в азиде свинца при 230°C . Для

чистого азиды свинца после начального разложения были обнаружены следующие газообразные продукты: N_2 , CO_2 , HN_3 , NH_3 и N_2O . Для состава $PbN_6 + 0,05$ моль % Cu^{++} дополнительно к перечисленным выше продуктам была обнаружена вода. По-видимому, при термоллизе чистого азиды свинца вода присутствует в столь малых количествах, что полностью расходуется на гидролиз азиды, давая HN_3 , NH_3 и другие продукты.

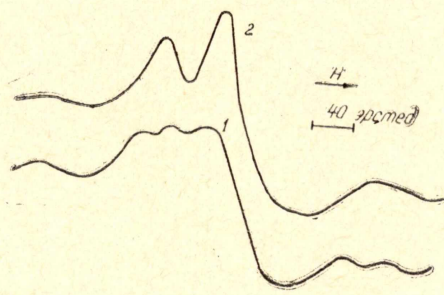


Рис. 3. Спектры ЭПР для неразложенного $PbN_6 + 0,1$ моль % CuN_6 —кривая 1, и $AgN_3 + 0,4$ моль % CuN_6 —кривая 2

Вымораживание продуктов разложения азиды свинца при температуре жидкого азота привело к резкому уменьшению первого максимума скорости термоллиза, что может быть обусловлено вымораживанием паров CO_2 , H_2O , NH_3 и HN_3 . При этом меняется характер влияния Cu^{++} на термораспад PbN_6 , Cu^{++} становится катализатором.

Обсуждение результатов

Анализ физико-химических свойств, проведенный в работах [1, 2], показал, что в системах PbN_6-CuN_6 образуются твердые растворы. Характер изотермы темновой проводимости системы AgN_3-CuN_6 , специально снятой нами, качественно подобен характеру изотермы проводимости системы PbN_6-CuN_6 . Тот факт, что азиды с примесью меди дают сигнал ЭПР, причем концентрация неспаренных электронов оказалась с точностью $\pm 50\%$ равной концентрации меди, найденной полярографически [5], а чистый азид меди не дает сигнала ЭПР, говорит о том, что CuN_6 сильно диспергирован в матрицах азидов серебра и свинца. Результаты по ЭПР, таким образом, подтверждают образование твердых растворов в исследуемых системах. Однако окончательные доказательства образования твердых растворов и выяснение влияния микропримесей на термоллиз требуют дополнительных исследований ЭПР в монокристаллах и установления границ смешиваемости в системах PbN_6-CuN_6 и AgN_3-CuN_6 .

Возрастание первого максимума скорости в системе PbN_6-CuN_6 объясняется, если принять, что часть примесной меди сорбировалась на поверхности микрокристаллов азиды свинца и в силу меньшей термостойкости разлагается. С другой стороны, можно допустить, что CuN_6 вошла в решетку PbN_6 в виде двухмерных образований (т. е. множества мономолекулярных микроплоскостей) так, что может происходить «выгорание» меди, аналогичное наблюдавшемуся Уббеллоде и Вудвортом «выгоранию» азиды свинца и других ВВ, помещенных в жидкости, температуры кипения которых значительно превышали температуру опыта [6]. В этом случае также должен увеличиваться первый максимум скорости. Отсутствие сигнала ЭПР в частично разложенных азиды свинца и серебра, содержащих Cu^{++} , а также резкое увеличение интенсивности сигнала с массовым числом 28 (N_2) в масс-спектрах $PbN_6 + 0,05$ моль % Cu^{++} , по сравнению с чистым азидом свинца, подтверждают предполагаемое нами разложение азиды меди.

Однако не исключено, что в этих системах образуются истинные твердые растворы и при нагревании происходит «выгорание» отдельных ионов Cu^{++} . Наличие остаточного максимума скорости после вымораживания продуктов разложения чистого азид свинца, вероятно, связано с протеканием поверхностной реакции разложения PbN_6 [7]. Высказанное некоторыми исследователями [8] предположение об ответственности за первый максимум скорости разложения CO_2 , выделяющегося при разложении поверхностной пленки карбонатов свинца, маловероятно, поскольку термолит азид свинца, содержащего 2 моль % CO_3^{--} , специально приготовленного нами методом соосаждения, не дал практически никаких изменений в величине первого максимума.

Запаздывание во времени появления второго максимума скорости термолит азид свинца, содержащего Cu^{++} , может быть связано с оставшейся неразложившейся Cu^{++} в решетке азид или ингибирующим влиянием металлической меди, возникающей при выгорании CuN_6 . При этом не исключена возможность замедления термолит для состава $\text{PbN}_6 + 0,05$ моль % Cu^{++} водой, сорбированной на поверхности или вошедшей в решетку и найденной нами в этом препарате масс-спектрометрически. Замедление термолит азид свинца водой описано в работе [9], а возможность вхождения группы OH в решетку PbN_6 предполагалось в работе [10]. Однако вода может входить в решетку азид свинца и в молекулярном виде. В случае системы $\text{AgN}_3\text{-CuN}_6$ примесь меди также быстро «выгорает», причем появляются два максимума скорости. Первый максимум скорости, по-видимому, обусловлен совместным разложением окисного азид меди и некоторого количества азид серебра, расположенного вокруг примеси. Второй максимум — разложение азид серебра. Очевидно, что скорость разложения $\text{AgN}_3\text{-CuN}_6$ после «выгорания» примеси сильно возрастает по сравнению с чистым азидом серебра. Это может быть связано с влиянием продуктов, образовавшихся в первом периоде разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков. Ж. Ф. Х. 41, 1691, 1967.
2. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков, Р. А. Васюткова. Изв. ТПИ, 151, 40, 1966.
3. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, В. В. Болдырев, Л. А. Вотинова. Кинетика и катализ. 5, 807, 1964.
4. Г. Г. Савельев, В. П. Бордачев, Изв. ТПИ, 176, 147, 1970.
5. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых. Изв. ТПИ, 199, 66, 1969.
6. Ubbelohde A. R., Woodward P., Phil. Trans., 241, 222, 1948.
7. К. К. Андреев. Теория взрывчатых веществ (под редакцией К. К. Андреева и Ю. Б. Харитона). М., Оборонгиз, с. 84, 1940.
8. Young D. A., J. Chem. Soc., 3141, 1964.
9. Todd G., Parry E., Nature, 196, 250, 1962.
10. Feitknecht W., Sahli W., Helv. Chem. acta, 37, 1422, 1954.