

О влиянии распределения примеси Cu^{++} на
термическую устойчивость AgN_3 и $Pb(N_3)_2$

Ю.А.Захаров, Г.Т.Шечков, Г.Г.Савельев, А.П.Бочаров

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В работе [1] нами установлено ингибирование термического распада $Pb(N_3)_2$ добавкой Cu^{++} введенной соосаждением. Эта добавка увеличивает скорость термического разложения AgN_3 , причем изменяет кинетику распада AgN_3 . Для $Pb(N_3)_2 + Cu^{++}$ наблюдалось увеличение I-го максимума скорости. Для объяснения этих эффектов нами было предположено, что добавка Cu^{++} наряду с входением в решетку, частично адсорбируется на поверхности AgN_3 и $Pb(N_3)_2$, а соответствующие изменения термической устойчивости систем $Pb(N_3)_2 - Cu^{++}$ и $AgN_3 - Cu^{++}$ являются результатом воздействия продуктов распада нестойкого азидов меди [2]. В данной работе для изучения состояния добавки Cu^{++} в смешанных кристаллах и причины изменения ее термической устойчивости $Pb(N_3)_2$ и AgN_3 исследовались монокристаллы чистых AgN_3 и $Pb(N_3)_2$, а также содержащих добавку Cu^{++} . При этом предполагалось, что в силу термодинамического равновесия между раствором и твердой фазой при получении монокристаллов в режиме медленной кристаллизации, а также вследствие многократной перекристаллизации кристаллов [3], добавка Cu^{++} должна быть равномерно распределена по объему кристаллов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Препараты. Поликристаллические образцы чистых и допированных ионами Cu^{++} азидов серебра и свинца с размером час-

тиц от 0,01 до 0,03 мм получали сросжением из водных растворов по методике, описанной в работе [4] .

Монокристаллы чистого $Pb(N_3)_2$ и содержащего 0,1 моль% Cu^{++} выращивали по методике Апшина [5] .

Кристаллы чистого азиды свинца обычно имели в сечении форму правильного шестиугольника и достигали в длину 4 + 8 мм. Отдельные кристаллы достигали длины 15 мм и имели вес до 15 мг. Добавка меди (II) уменьшает размеры кристаллов $Pb(N_3)_2$ в полтора - два раза. Окраска монокристаллов $Pb(N_3)_2 + 0,1\% Cu^{++}$ равномерная, светлорозовая.

Монокристаллы чистого AgN_3 и содержащего добавки ионов двухвалентной меди получали при перекристаллизации порошкообразных препаратов $AgN_3 + Cu^{++}$ в 17%-ном растворе NH_4OH при температуре 16-21°C. Белые непрозрачные кристаллы чистого азиды серебра имели форму сросшихся иголок, достигающих в отдельных случаях в длину 10 мм.

Монокристаллы $AgN_3 + Cu^{++}$ были неравномерно окрашены, размеры их не превышали 15 мм в длину.

Термическое разложение проводили на дифференциальной установке [6] при давлении 10^{-2} + 10^{-5} торр, а также на весовой установке с чувствительностью спирали 10^{-5} г/деление диаграммной ленты, при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ торр.

Для экспериментов использовались 10 мг навески препаратов, помещаемых в чашечки из тонкой (0,005 мм) алюминиевой фольги. Опыты на дифференциальной установке, за исключением специально оговоренных случаев, проводили при работающей ловушке с жидким азотом.

Спектры ЭПР азидов серебра и свинца, содержащих парамагнитные ионы меди, снимали на спектрометре ЭПР-2 [7] .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Добавка Cu^{++} увеличивает скорость термического распада монокристаллов как азиды свинца, так и азиды серебра.

ра. При этом изменяется кинетика разложения монокристаллов $Pb(N_3)_2 + Cu^{++}$, распад их протекает в отличие от поликристаллических образцов без индукционного периода (рис. I, кривые 2 и 3). В монокристаллах кроме того нет четкого максимума скорости после 5 минут разложения, что, по-видимому, обусловлено существенным уменьшением доли адсорбированной на поверхности $Pb(N_3)_2$ добавки Cu^{++} и преимущественно объемным распределением примеси в решетке $Pb(N_3)_2$. Скорость термического разложения монокристаллов $Pb(N_3)_2$ при $245^\circ C$ значительно ниже скорости термолитиза порошков (рис. I, кривые 1, 5), что вызвано, видимо, различием дисперсности и степени совершенства кристаллов.

Добавка ионов Cu^{++} катализирует термическое разложение как поли-, так и монокристаллов AgN_3 . В отличие от монокристаллов чистого AgN_3 , разложение которых протекает с небольшим, но заметным индукционным периодом, обусловленным скорее всего разогревом навески до температуры опыта, распад поликристаллов $AgN_3 + Cu^{++}$ и чистого AgN_3 , а также монокристаллов $AgN_3 + Cu^{++}$ протекает без индукционного периода с максимальной скоростью. Эти явления вызваны в случае AgN_3 кинет. особенностями его распада, а для образцов $AgN_3 + Cu^{++}$, по-видимому, низкотермическим разложением адсорбированной на поверхности AgN_3 добавки. В поликристаллических образцах $AgN_3 + Cu^{++}$ после 40 минут изотермического разложения при $245^\circ C$ скорость разложения резко уменьшается, а доля разложившегося вещества составляет $>80\%$. Эти препараты $AgN_3 + Cu^{++}$, имеющие до разложения вид розовых крупинок, после термолитиза представляют единую спекшуюся губчатую серо-чёрную массу, что скорее всего указывает на плавление образцов при разложении.

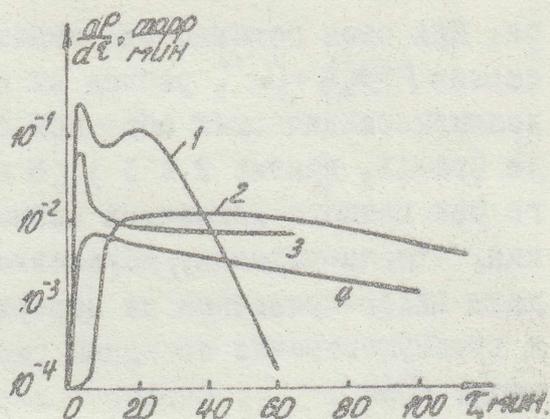
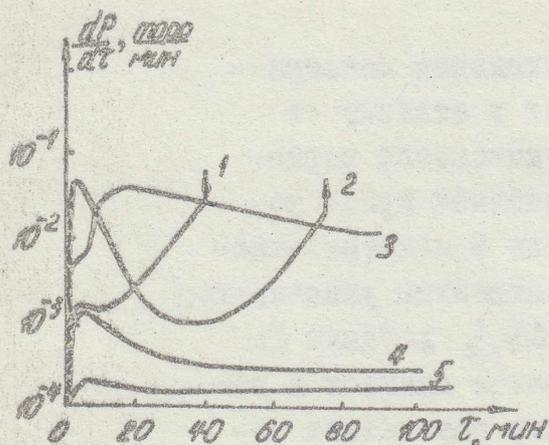


Рис.1. Скорость разложения поликристаллического $PV(N_3)_2$ гист-1, $PV(N_3)_2 + 0,7 \text{ моль } \% Cu^{++}$ -2 при $240^\circ C$ и монокристаллов $PV(N_3)_2 + 0,1 \text{ моль } \% Cu^{++}$ -3 $PV(N_3)_2$ гист-4 при $255^\circ C$, $PV(N_3)_2$ гист-5 при $240^\circ C$

Рис.2. Скорость термического разложения поликристаллов AgN_3 гист-4, $AgN_3 + 0,1 \text{ моль } \% Cu^{++}$ -1 при $240^\circ C$ и монокристаллов AgN_3 гист.-2, $AgN_3 + 0,1 \text{ моль } \% Cu^{++}$ (3) при $245^\circ C$

Появление нового максимума скорости в поли- и монокристаллических образцах $AgN_3 + Cu^{++}$ и увеличением его в поликристаллических образцах $PV(N_3)_2 + Cu^{++}$ по сравнению с чистыми AgN_3 и $PV(N_3)_2$ являются, по нашему мнению, результатом либо адсорбции, либо приповерхностного распределения части примеси Cu^{++} в кристаллах и, как следствие этого, наблюдается выгорание её в ходе разогрева образца до заданной температуры.

Отсутствие резкого ускорения (1-го максимума скорости) разложения в монокристаллах $PV(N_3)_2 + Cu^{++}$ говорит, что встраивается в узлы решетки и равномерно распределена по

$Pb(N_3)_2$ кристаллов, что было показано Рыбых [8]. Об этом же свидетельствует равномерная окраска монокристаллов $Pb(N_3)_2$, содержащих добавку ионов меди. Неравномерное, преимущественно поверхностное распределение Cu^{++} в поликристаллических образцах AgN_3 и $Pb(N_3)_2$ показано нами рядом приемов.

1. Отсутствие в ЭПР спектрах СТС (сверхтонкой структуры) указывает, по мнению Казанского и др. [9], на диполь-дипольное взаимодействие парамагнитных ионов, что возможно при адсорбционном либо поверхностном распределении примеси. На спектрах ЭПР поликристаллических образцов $AgN_3 - Cu^{++}$ и $Pb(N_3)_2 - Cu^{++}$ [1] сверхтонкая структура не была разрешена.

2. О поверхностном распределении примеси Cu^{++} свидетельствует также неизменность температуры фазового перехода ($180^\circ C$) в AgN_3 и $AgN_3 - Cu^{++}$ по данным ДТА.

Об изменении температуры фазового перехода ряда соединений при введении примесей в решетку сообщает Берг [10].

3. В монокристаллах $AgN_3 + 0,04$ моль % Cu^{++} распределение добавки также неравномерное, преимущественно поверхностное. В таблице I приводится распределение ионов меди в монокристаллах $AgN_3 + Cu^{++}$, которые последовательно растворялись в четыре приема. Общий вес монокристаллов 50 мг

Таблица I

Распределение добавки Cu^{++} по объему монокристаллов AgN_3 .

Вес растворенных слоев мг.	Содержание Cu^{++} в растворе %
9	$2,9 \cdot 10^{-2}$
8	$8,2 \cdot 10^{-3}$
10	$2,1 \cdot 10^{-3}$
12	$1 \cdot 10^{-4}$

Выгорание добавки при термоллизе систем $Pb(N_3)_2 - Cu^{++}$ и $AgN_3 - Cu^{++}$ доказывается отсутствием сигнала ЭПР после 10-минутного прогрева образцов при температурах 150 и 240°C и обесцвечиванием препаратов при таком прогреве. Степени превращения образцов при этом приводятся в таблице 2.

Кроме того, в ходе равномерного нагрева азида свинца, содержащего ионы меди, на дифференциальной установке, в интервале температур 120–150°C наблюдается максимум скорости газовыделения, возрастающий при увеличении концентрации добавки (рис.3). Такого максимума скорости не наблюдается при прогреве монокристаллов $Pb(N_3)_2 + 0,1$ моль % Cu^{++} (рис. 3, кривая 4), при этом монокристаллы не обесцвечиваются в течение длительного времени.

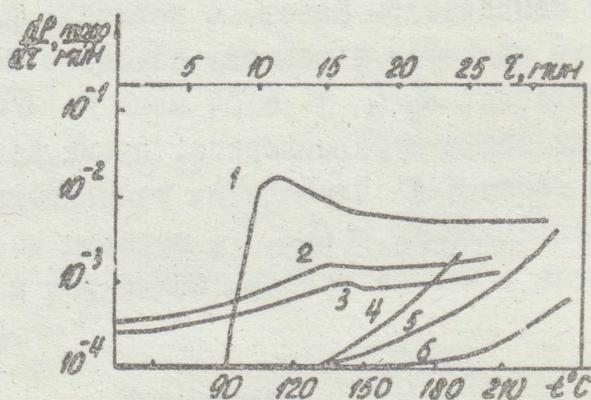


Рис.3. Изменения скорости термического разложения $Pb(N_3)_2$ при нагреве образцов (4 град/мин)
 1, 2, 3 - $Pb(N_3)_2 + 0,7, 0,3, 0,1$ моль % Cu (поликристаллы) соответственно.
 4 - $Pb(N_3)_2 + 0,1$ моль % Cu (монокристаллы)
 5, 6 - $Pb(N_3)_2$ чист (поли-и монокристаллы соответственно)

Нами сопоставлены концентрации добавки Cu^{++} (по N_3^-), введенной при соосаждении в $\text{PB}(\text{N}_3)_2$ (полукристаллы), и потеря веса этих образцов, разложенных в течение 10 мин., что соответствует первому максимуму, при 150 и 240°C при давлении 10^{-4} торр (табл.2)

Таблица 2

Сравнительная оценка потери веса 10 мг. образцов при 150 и 240°C и веса N_3^- , соответствующего концентрации Cu^{++} в $\text{PB}(\text{N}_3)_2$

Состав	Вес N_3^- соответствующий % добавки	Потеря веса при 150°C		Потеря веса при 240°C	
		α (%)	α (мг)	α (%)	α (мг)
$\text{PB}(\text{N}_3)_2$	-	0,01	0,0003	2	0,056
$\text{PB}(\text{N}_3)_2 + 0,1\% \text{Cu}^{++}$	0,0028	-	-	4	0,11
$\text{PB}(\text{N}_3)_2 + 0,3\% \text{Cu}^{++}$	0,0085	-	-	6,5	0,193
$\text{PB}(\text{N}_3)_2 + 0,7\% \text{Cu}^{++}$	0,0198	1	0,028	10	0,35
$\text{PB}(\text{N}_3)_2 + 0,7\% \text{Cu}^{++}$		0,5	0,014		
прогрев при 150°C 20мин	0,0198	8	0,23	25	0,425

Оказалось, что потеря веса препарата $\text{PB}(\text{N}_3)_2 + 0,7$ моль% Cu^{++} при 150°C соответствует содержанию примеси Cu^{++} . Потеря веса в образцах, разложенных при 240°C, значительно превышает потерю веса соответствующую концентрации добавки Cu^{++} в $\text{PB}(\text{N}_3)_2$.

В первом случае, очевидно, происходит выгорание добавки, так как разложение $\text{PB}(\text{N}_3)_2$ начинается при температуре $\geq 200^\circ\text{C}$, а во втором происходит также и разложение $\text{PB}(\text{N}_3)_2$, катализируемое добавкой Cu^{++} .

Поскольку факт выгорания добавки Cu^{++} при термическом разложении $\text{AgN}_3 + \text{Cu}^{++}$ и $\text{PB}(\text{N}_3)_2 + \text{Cu}^{++}$ за исключением монокри-

галлов $Pb(N_3)_2 + Cu^{++}$ установлен, то для выяснения причин наблюдаемых изменений скорости разложения после I-го максимума скорости, нами была исследована термическая устойчивость $Pb(N_3)_2$ с возможными продуктами термораспада азиды меди в наших условиях - Cu , CuO , Cu_2O . В работе [11] показано наличие H_2O в $Pb(N_3)_2$ даже после 18 минут изотермического разложения при $240^\circ C$ в вакууме $\sim 10^{-7}$ торр, поэтому образование оксидов меди, при разложении $Cu(N_3)_2$, выпавшей в отдельную фазу (адсорбированной на поверхности), возможно. Все используемые окислы квалификации х.ч. были просеяны на сите № 23 и тщательно перемешаны с азидом свинца в отношении 1 : 10 по весу. Избыток окислов в пересчете на Cu^{++} ион по сравнению с количеством Cu^{++} , вводимой соосаждением, взят с целью компенсации малой поверхности контакта в смеси окисел-азид по сравнению с гомофазной примесью. При термическом разложении смесей на весовой установке в вакууме $8 \cdot 10^{-2}$ торр и температуре $240^\circ C$ эффективность добавок одинакова и все они являются ингибиторами термического разложения $Pb(N_3)_2$ (рис. 4).

При разложении этих же смесей при более низком давлении 10^{-5} торр и вымораживании продуктов распада при $-196^\circ C$ на дифференциальной установке добавка CuO является катализатором, тогда как Cu и Cu_2O по-прежнему являются ингибиторами термического распада $Pb(N_3)_2$ рис. 5. Подобное изменение характера влияния некоторых добавок окислов на термическую устойчивость $Pb(N_3)_2$ наблюдалось и в работе [12]. Необычное поведение смеси $Pb(N_3)_2 - CuO$ объяснимо при учете развиваемых нами представлений о взаимодействии адсорбированных газов и продуктов распада с неразложившимся азидом свинца [11]. Подтверждением этому является увеличение длительности индукционного периода в ходе разложения смеси $Pb(N_3)_2$ при отсутствии ловушки с жидким азотом (рис. 5).

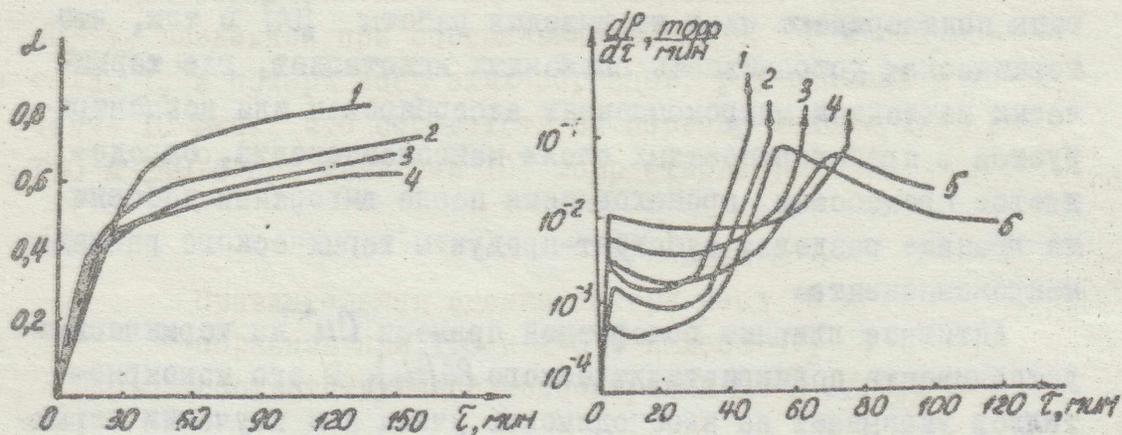


Рис. 4. Разложение $Pb(N_3)_2$ чист. при 245° - (1) и содержащего 10 вес.% Cu , CuO , Cu_2O , соответственно 2-4.

Рис. 5. Скорость термического разложения $Pb(N_3)_2$ при $245^\circ C$
 1, 6, 5 - $Pb(N_3)_2$ + 10 вес % CuO ,
 Cu , Cu_2O , соответственно.
 2 - $Pb(N_3)_2$ чистый
 4, 3 - $Pb(N_3)_2$ + 10 вес% CuO и $Pb(N_3)_2$ чист
 соответственно, опыты без ловушки с
 жидким N_2 .

Термическая устойчивость гетерофазных смесей $AgN_3 - Cu$, $AgN_3 - Cu_2O$ изучалась в работе [13], где установлено, что окислы CuO и Cu_2O являются катализаторами разложения AgN_3 . Таким образом, наблюдается симбатность влияния гомофазной примеси Cu^{++} и гетерофазных добавок Cu , CuO , Cu_2O , которые могут быть продуктами распада $Cu(N_3)_2$, на термическую устойчивость порошкообразных AgN_3 и $Pb(N_3)_2$. Эти резуль-

таты подтверждают один из выводов работы [14] о том, что термическая устойчивость смешанных кристаллов, где термически нестойкий микрокомпонент адсорбирован или концентрируется в приповерхностных слоях макрокомпонента, определяется процессами, происходящими после выгорания добавки на границе раздела: субстрат-продукты термического распада микрокомпонента.

Активное влияние гомофазной примеси Cu^{++} на термическую устойчивость поликристаллического $Pb(N_2)_2$ и его монокристаллов указывает на необходимость учета при изучении термической устойчивости смешанных кристаллов распределения примесей, которое зависит от условий синтеза [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Т.Шечков, Г.Г.Савельев, Ю.А.Захаров, Изв.ТПИ, 157, 50, 1970.
2. K. Singh, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1, 124, 1959.
3. В.Г.Хлопин. Избранные труды, т.1, изд. АН СССР, 1957.
4. Ю.А.Захаров, Г.Г.Савельев, В.В.Болдырев, Л.А.Вотинова, Кинетика и катализ, 5, 807, 1964.
5. А.Я.Аппин, Сб. статей по теории В.В., Оборонгиз, М., 1940, стр. 106.
6. Г.Г.Савельев, В.В.Бордачев, Изв.ТПИ, 157, 75, 1970.
7. Л.А.Воеводский, В.В.Блюменфельд, Л.Г.Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изв.СО АН СССР, Новосибирск, 1962, стр. 35.
8. В.П.Личугина, С.М.Рябых, Изв.ТПИ, 199, 66, 1969.
9. В.Б. Казанский, Э.И.Ежкова, А.Г.Дубарский, В.В.Воеводский, И.М.Иоффе, Кинетика и катализ, 2, 862, 1961.
10. Л.Г.Берг, Введение в термографию, Изд. "Наука", М., 1969.
11. Г.Т.Шечков, Ю.А.Захаров, В.А.Каплин, Г.Г.Савельев, Е.Н.Свободин, Кинетика и катализ, 1970 (в печати)
12. Ю.А.Захаров, Э.С.Курочкин, Г.Г.Савельев, Ю.Н.Руфов, Кинетика и Катализ, 7, 3, 425, 1966.
13. Э.С.Курочкин, Кандидатская диссертация, Томск, 1969.
14. Г.Т.Шечков, Настоящий сборник,