

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДА СВИНЦА, ПОЛУЧЕННОГО В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Р. А. ВАСЮТКОВА, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Экспериментальная часть

Как известно, свойства и, в частности, термостабильность кристаллических твердых тел в значительной мере зависят от условий их получения: пересыщения, скорости получения препарата, среды, температуры осаждения, степени дисперсности, старения, введения в решетку примесей [1, 2].

Нами проводились исследования по влиянию некоторых из перечисленных условий на скорость термического разложения азидов свинца в твердых растворах на основе азидов свинца с добавками двухвалентной меди. Термическое разложение изучалось при различных условиях проведения опыта:

а) при помощи весов Мак-Бена на установке, описанной в [3]; давление в реакционном сосуде поддерживалось неизменным ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) в результате постоянного удаления в ходе процесса газообразных продуктов распада;

б) на автоматической дифференциальной установке; в этом случае препараты тренировались при начальном давлении в системе $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Кривые разложения PbN_6 , полученные на весовой установке, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, изменение способа получения заметно изменяет термостабильность PbN_6 . При этом мелкокристаллический азид, полученный быстрым сливанием из 0,2 M растворов $Pb(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ (кривая 1), разлагается значительно медленнее, чем крупнокристаллический PbN_6 , полученный из раствора уксуснокислого аммония медленным охлаждением по способу Майлса [4].

Выполненные эксперименты показали, что характер кинетической кривой распада для чистого азидов свинца (препарат 1) зависит от условий проведения опыта. При проведении опытов на весовой установке скорость процесса оказалась максимальной в начальной стадии реакции и постоянно уменьшалась по ходу процесса. Наблюдение за распадом в высоком вакууме показало, напротив, что в этом случае реализуются S-образные кривые разложения и, кроме того, последняя методика позволяет зафиксировать разложение основного карбоната свинца, дающего начальный максимум в координатах скорость — время процесса. Как указывается в работе [6], хорошо состаренные кристаллы PbN_6 всегда имеют на поверхности пленку основного карбоната свинца, в результате чего процесс разложения в начальной стадии ускоряется.

Среда при синтезе чистого PbN_6 также заметным образом влияет на ход кинетических кривых при термическом разложении PbN_6 (рис. 3). Как видно из рисунка, при осаждении PbN_6 из среды, содержащей

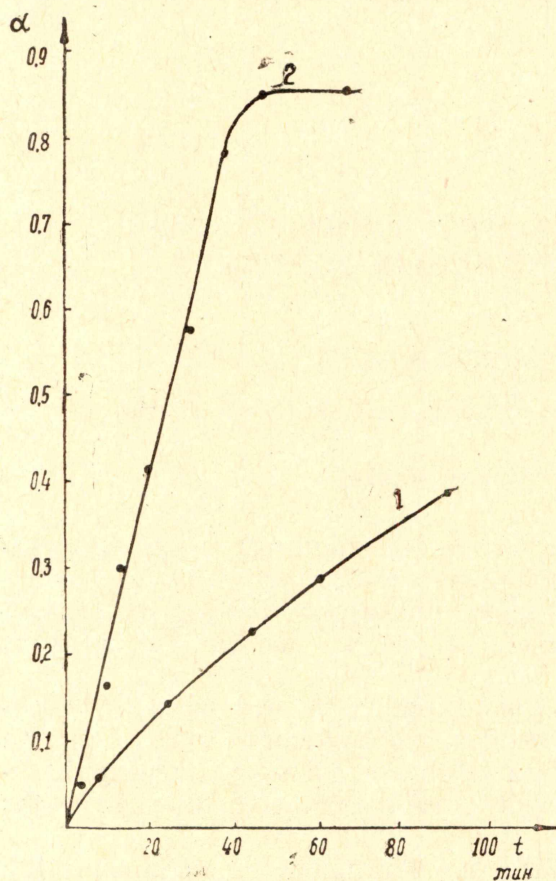


Рис. 1. Влияние способа получения на разложение азидов свинца. 1 — термическое разложение азидов свинца при $240^{\circ}C$, полученного быстрым сливанием из $0,2 N$ растворов $Pb(NO_3)_2$ и NaN_3 ; 2 — термическое разложение при $235^{\circ}C$ азидов свинца крупнокристаллического, полученного медленным охлаждением из раствора уксуснокислого аммония

способе синтеза их. В последнем случае в отличие от первого замедление термолитического разложения PbN_6 добавками Cu^{++} не находится в прямой зависимости от количества введенной добавки, а имеет максимальное значение при введении 4—6 моль % Cu^{++} , при содержании же примеси 10 моль % препарат взрывается (везде приведены расчетные количества добавки, анализ на содержание ее в кристаллах не проводился).

Обсуждение результатов

Существует три вида кривых разложения для экзотермических реакций в твердой фазе, идущих с образованием твердого продукта реакции и газа [8]: $A_{тв.} \rightarrow B_{тв.} + C_{газ.}$

1. Разложение с наибольшей скоростью, наблюдаемой в начале разложения. В этом случае скорость образования зародышей в начальный период велика и поверхность почти мгновенно покрывается пленкой твердого продукта.

0,5 г CH_3COOH , величина карбонатного пика уменьшается, а при 2 г CH_3COOH — совсем не наблюдается.

Предыдущими исследованиями [7] показано, что ионы двухвалентной меди могут встраиваться в решетку PbN_6 , образуя твердые растворы внедрения. Нами вводились в решетку PbN_6 ионы Cu^{++} в процессе синтеза азидов свинца двумя способами:

1) при медленном сливании (струя в струю) $0,2 N$ растворов $Pb(NO_3)_2$ и NaN_3 с рассчитанным количеством $0,2 N$ раствора $Cu(NO_3)_2$.

2) при быстром сливании исходных растворов.

Первым способом были получены твердые растворы на основе PbN_6 с расчетным содержанием Cu^{++} — 5, 10, 15 моль %.

Вторым способом — с содержанием Cu^{++} — 2, 4, 6, 8, 10 моль %.

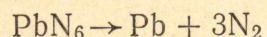
Влияние способа осаждения твердых растворов на эффект примеси можно видеть из сравнения рис. 4 и 5. На рис. 4 показано изменение скорости термолитического разложения PbN_6 добавками Cu^{++} в препаратах, полученных первым способом, на рис. 5 — при втором

2. Наличие индукционного периода, когда скорость образования зародышей мала.

3. Быстрое, но незначительное выделение газа в начальный период нагревания и следующее затем ускорение реакции, как во втором случае.

Для азида свинца характерна кривая типа *a* [8], но возможны и другие виды кривых разложения [6]. Нами получены все три типа кривых (рис. 1, 2, 3), причем оказалось, что форма кинетической кривой для PbN_6 во многом определяется условиями эксперимента. Различие в форме кривых можно объяснить наличием двух механизмов [9] разложения азида свинца. Имеется несколько работ, подтверждающих эту точку зрения. Так, рентгенографическим и химическим анализом, а также на основании анализа вида кинетических кривых показано [10], что термолиз азида свинца на воздухе при температурах 150, 175, 200° протекает через несколько промежуточных фаз, вероятно, в диффузионной области. Мы подсчитали кажущуюся энергию активации для данных, приведенных в работе [10], и нашли, что она относительно низка (~ 11 ккал/моль). Это значение отличается от данных других работ [6, 11, 12], где найдены значения от 23 до 52 ккал/моль. Низкая энергия активации подтверждает вероятный диффузионный характер процесса.

В работе [9] авторы делают вывод о возможности двух механизмов разложения азида свинца либо по обычной реакции



при высокой температуре и отсутствии влаги, либо через основные азиды свинца при наличии следов влаги. Последний механизм является диффузионным.

На кривой 1 рис. 1 представлено термическое разложение чистого PbN_6 , ход кривой характерен для диффузионного механизма разложения. Начальное ускорение на кинетической кривой можно объяснить наличием основных карбонатов свинца [6] в PbN_6 . Ход кривой (2) говорит о возможности разложения PbN_6 по другому механизму с малозаметным индукционным периодом и значительным последующим ускорением. В обоих случаях разложение проводилось на весовой установке при $P \approx 10^{-2}$ мм рт. ст. В первом случае препарат PbN_6 мелкокристаллический, полученный из водных растворов, имея большую поверхность, чем крупнокристаллический, полученный из ацетата аммония (как в последнем случае), в большей степени подвержен действию влаги и CO_2 воздуха с образованием основных карбонатов, дающих большое число зародышей. Следовательно, различие в механизме разложения может наблюдаться при различных методах получения одного и того же препарата.

Эксперименты, проведенные на объемной установке по термическому разложению PbN_6 (рис. 2, 3), говорят о том, что на тип кривой разложения PbN_6 влияют и условия проведения эксперимента. Кривая типа *b* реализуется для азида свинца только в условиях более глубокого вакуума: разложение начинается при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и протекает при давлении 10^{-3} — 10^{-2} мм рт. ст., причем температура разложения значительно повышается. По всей вероятности, здесь сказывается не только влияние паров воды, которые как показано рядом работ [6, 9], могут изменять ход кривой термолиза PbN_6 , но и изменение условий теплопередачи между веществом и окружающей средой, а так как разложение азида свинца идет с саморазогревом, то это должно повлиять на скорость реакции. В нашем эксперименте условия теплопередачи значительно меняются не только вследствие различия давления воздуха при термическом разложении, но еще и за счет разной

конструкции весовой и объемной установок: в объемной установке теплоотвод осуществляется в основном путем контакта с металлической нагретой частью установки, а на весовой — только за счет диффузии газов и излучения. В результате этих различий термическое разложение в объемной установке идет спокойно при таких температурах (около 300°C), при которых в весовой установке происходит взрыв. Таким образом, если вслед за авторами [9] принять, что разложение

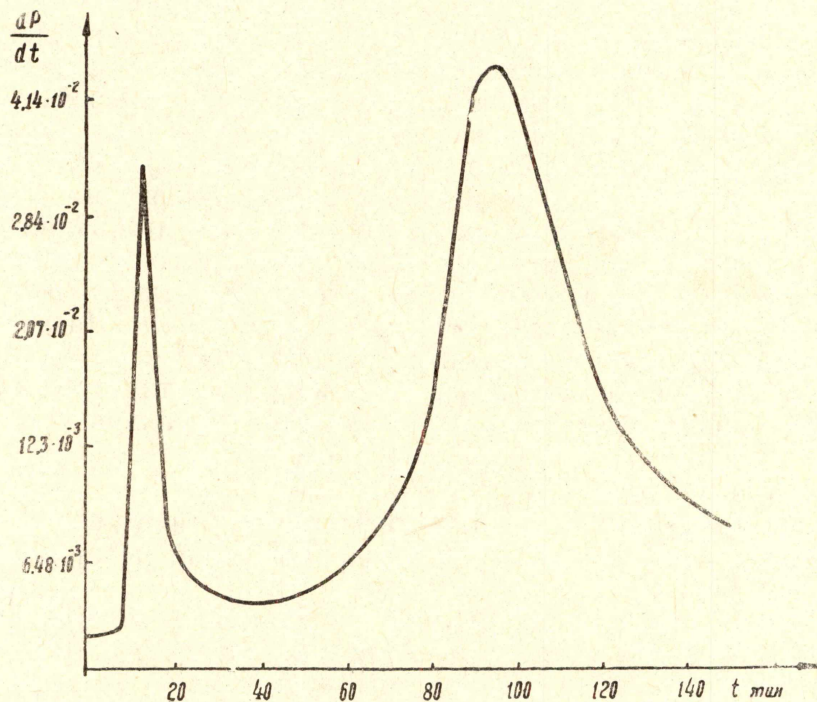
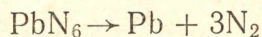


Рис. 2. Влияние условий проведения опыта на ход кинетической кривой. Термическое разложение PbN_6 на объемной установке при 280°C

PbN_6 идет по двум механизмам, то следует принять также, что при низких температурах азид свинца разлагается по диффузионному механизму через основные карбонаты с небольшой энергией активации, а при высоких — по обычной реакции с большой энергией активации. (Справедливо при данных условиях эксперимента).

На весовой установке разложение по второму механизму на мелкокристаллических препаратах наблюдать не удастся, так как вследствие саморазогрева из-за плохого отвода тепла препарат взрывается, как только скорость процесса

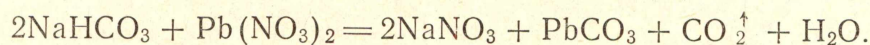
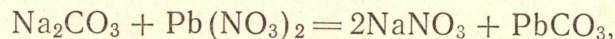


становится достаточно большой.

Появление начального пика (рис. 3) при термическом разложении PbN_6 в объемной установке можно объяснить наличием примеси, имеющей более низкую температуру разложения, чем PbN_6 .

В качестве такой примеси могут присутствовать следующие соли:

1) углекислый свинец, образующийся в результате обменной реакции:



Соли Na_2CO_3 и NaHCO_3 присутствуют в качестве примеси в азиде натрия, который является исходным реактивом при получении PbN_6 . Вполне вероятно, что углекислый свинец образуется в поверхностном

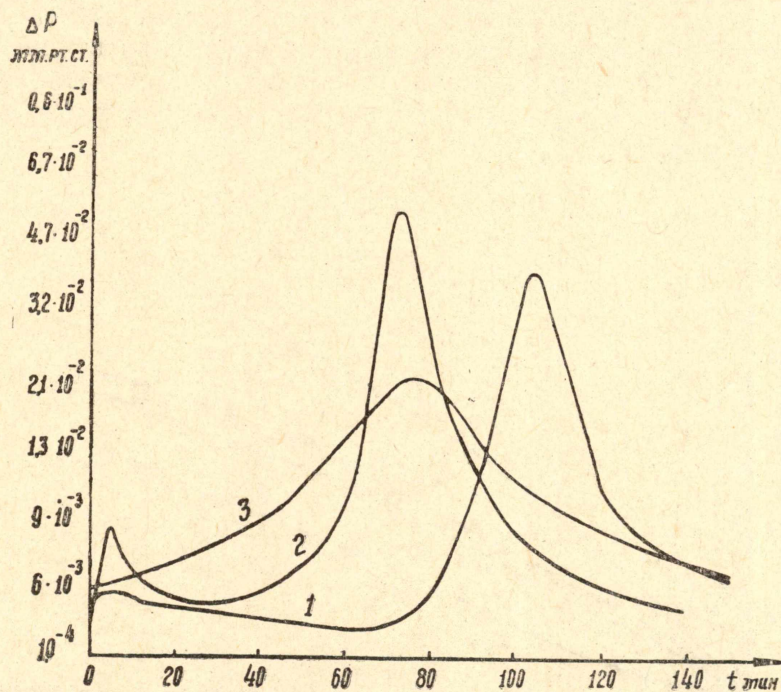


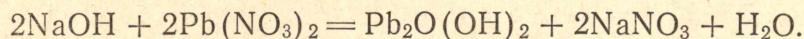
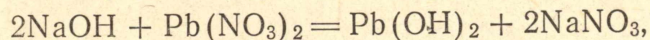
Рис. 3. Термическое разложение PbN_6 , полученного из растворов, содержащих различные количества CH_3COOH . 1 — $0,5 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH}$, $t_{\text{разл.}} = 270^\circ\text{C}$. 2 — PbN_6 без кислоты $t_{\text{разл.}} = 275^\circ\text{C}$. 3 — $2 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH}$ $t_{\text{разл.}} = 270^\circ\text{C}$

слое PbN_6 при действии влаги и углекислого газа воздуха. Прибавление уксусной кислоты в раствор азиды натрия приводит к разложению

карбоната и бикарбоната натрия и уменьшает тем самым количество углекислого свинца в PbN_6 , о чем свидетельствует уменьшение начального пика на рис. 3;

2) вторая возможная причина появления начального пика при термическом разложении PbN_6 — наличие примеси гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ или $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$, имеющей температуру разложения на воздухе 145°C и хорошо растворяющейся в уксусной кислоте.

Образование гидроксида может идти по реакции



Щелочь может присутствовать в виде примеси в азиде натрия;

3) возможно также, что в качестве примеси, дающей начальный пик, выступают основные соли свинца, в частности, $\text{PbO} \cdot \text{PbN}_6$, сов-

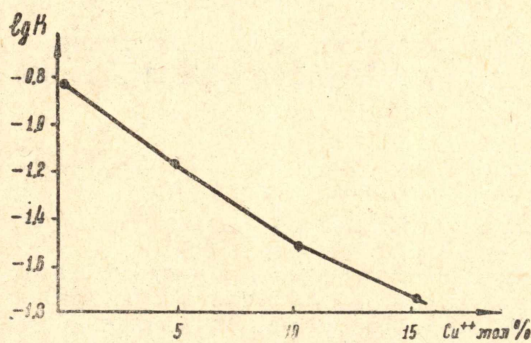


Рис. 4. Зависимость константы скорости термического разложения PbN_6 от количества добавки Cu^{++} . Препараты получены медленным сливанием исходных $0,2 \text{ N}$ растворов

местно с карбонатом свинца. Эти соли мало изучены, известно только, что их образование в PbN_6 связано с действием влаги и углекислого газа воздуха [9, 10].

Механизм влияния гомофазной примеси Cu^{++} на термическое разложение азида свинца описан в работе [13], поэтому мы не будем на нем останавливаться. Причиной же изменения эффективности влияния примеси (рис. 4, 5) в зависимости от способа получения препарата может быть изменение при этом количества примеси, входящей в кристаллическую решетку.

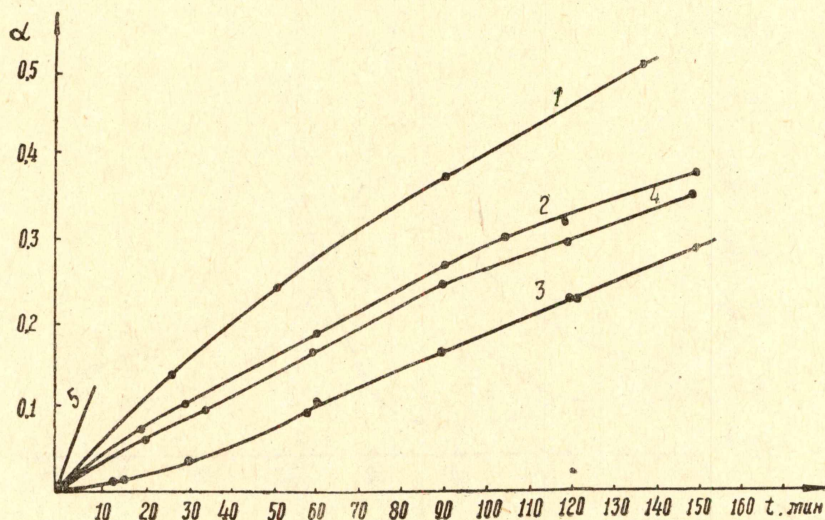


Рис. 5. Термическое разложение PbN_6 с добавками Cu^{++} при $240^\circ C$. 1 — чистый PbN_6 ; 2 — PbN_6 с 2 моль % Cu^{++} ; 3 — PbN_6 с 4 моль % Cu и PbN_6 с 6 моль % Cu ; 4 — PbN_6 с 8 моль % Cu ; 5 — PbN_6 с 10 моль % Cu . Препараты получены быстрым сливанием 0,2 N растворов.

Для окончательного выяснения причин такого поведения твердых растворов необходимы дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск, 1958.
2. В. В. Болдырев. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск, 1963.
3. Ю. А. Захаров. Кандидатская диссертация. Томск, 1963.
4. Майлс. Сборник Иницирующие взрывчатые вещества, 62, М., 1935.
5. Г. Г. Савельев, В. В. Бордачев. Настоящий сборник.
6. P. Griffiths and Groosock. J. Chem. Soc., № 8, 3380, 1957.
7. Г. Г. Савельев, Ю. А. Захаров, Г. Т. Шечков. Известия ТПИ, 151, стр. 39, 1965.
8. Химия твердого состояния, под редакцией В. Гарнера. ИЛ, М., 1961.
9. M. Stammer, J. E. Abel, R. C. Ling. Nature, 192, № 4803, 626, 1962.
10. M. Stammer, J. Abel, J. Kaufmann. Nature, 185, 4711, 1960.
11. Hawkes, Winkler. Canad. J. of Res., (B)25, № 6, 1957.
12. J. Jach. Trans. Farad. Soc., 59, 4, 1963.
13. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Е. Б. Чернов. Изв. ТПИ, 151, 32, 1965.