

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЗИДА СВИНЦА

С. М. РЯБЫХ, Ю. А. ЗАХАРОВ, А. П. ЛЫСЫХ.

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Среди работ по термическому, фото- и радиационному разложению азидов тяжелых металлов лишь весьма ограниченное число исследований выполнено с использованием крупных монокристаллов. В то же время очевидно, что лишь исследования на совершенных кристаллах позволяют получить с контролируемой величиной поверхности корректные результаты по кинетике и геометрии протекания реакций разложения в твердых кристаллических соединениях. В общем числе работ с твердыми растворами в системах азидов тяжелых металлов мы столкнулись с задачей получения крупных и бездефектных монокристаллов, совершенных и достаточно больших для изучения электрофизических свойств и концентраций фото- и радиолитических продуктов в них методами, описанными в [1, 2].

К сожалению, подробного описания методик приготовления кристаллов PbN_6 в литературе нет. Лишь в работах [2, 3] имеются самые общие указания относительно приготовления кристаллов PbN_6 .

В данной работе описывается методика приготовления кристаллов PbN_6 из раствора в насыщенном растворе ацетата аммония методом медленного охлаждения, причем выращивались кристаллы как чистого PbN_6 , так и с гомофазными добавками Ag^+ и Cu^{++} .

Материалы и аппаратура

В качестве исходного вещества использовался поликристаллический PbN_6 , приготовленный реакцией соосаждения при сливании 0,2 Н растворов технического дважды перекристаллизованного NaN_3 и $Pb(NO_3)_2$ квалификации х.ч. Для введения гомофазных примесей Ag^+ и Cu^{++} соответствующее количество $AgNO_3$ или $Cu(NO_3)_2$ добавлялось в исходный раствор $Pb(NO_3)_2$. Для растворения PbN_6 использовали ацетат аммония квалификации х.ч.

При выращивании кристаллов использовался термостат У-10, нужная скорость охлаждения растворов обеспечивалась автоматически при помощи часового механизма, связанного посредством шестерен с магнитной головкой контактного термометра.

Монокристаллы выращивались в химическом стакане емкостью 100 мл и в U-образных трубках.

Эксперимент

В качестве растворителя использовался 17% раствор ацетата аммония в воде. Этот раствор насыщался PbN_6 при температуре 70—90° С в течение 2—3 часов. Затем избыток PbN_6 отфильтровывался в воронке для горячего фильтрования, раствор разливался в сосуды, в которых проводится кристаллизация.

При выращивании монокристаллов PbN_6 мы столкнулись с трудностью предотвращения спонтанных взрывов, описанных в работах [3, 4]. Было установлено, что вероятность спонтанного взрыва, а также температура, при которой он происходит, зависит от количества раствора в кристаллизаторе и от скорости охлаждения. При одинаковой скорости охлаждения 2 град/час спонтанные взрывы в 100 мл раствора PbN_6 происходят в интервале температур 35—45° С, а в 25 мл этого же раствора — при 15—20° С.

С увеличением скорости охлаждения вероятность спонтанного взрыва при прохождении критической температуры возрастает.

Кристаллизация PbN_6 обычно происходит в интервале температур 20—25° С. Добавка Ag^+ повышает эту температуру до 40—42° С, добавка Cu^{+2} снижает температуру кристаллизации до 17—19° С.

Учитывая все вышесказанное, выбрана следующая методика выращивания кристаллов PbN_6 , позволяющая свести к минимуму вероятность спонтанных взрывов.

От температуры, при которой раствор насыщался PbN_6 , до температуры, на 1—2° превышающей температуру кристаллизации, раствор охлаждается со скоростью 2 град/час. Затем скорость охлаждения понижают до 1° в 12—14 часов. Предпочтительнее работать с количеством раствора, не превышающим 25 мл. В U-образных трубках кристаллы выращиваются больших размеров. При проведении кристаллизации в описанных условиях взрывы удавалось полностью устранить.

Полученные кристаллы PbN_6 белого цвета, непрозрачны. При длительном хранении в темноте они приобретают бледно-розовый оттенок. Добавка Ag^+ не влияет на цвет кристаллов, при введении же добавки Cu^{+2} кристаллы приобретают красновато-коричневый цвет.

Кристаллы PbN_6 обычно имели форму неправильного вытянутого шестигранника, достигающего размеров 6×1×1 мм или (реже) — параллелепипеда с максимальными размерами 5×3×1 мм. Вес кристаллов PbN_6 достигал 4—5 мг.

Добавка Ag^+ увеличивает размеры кристаллов (удавалось получить кристаллы размерами 11×2×2 мм и весом 7—8 мг). Кристаллы с добавкой Cu не превышали размеров 3×2×0,5 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Heal, Nature, 172, 30 (1953).
2. F. P. Bowden, K. Sing, Proc. Roy. Soc., A227, 22 (1954).
3. B. L. Evans, A. D. Joffe, P. Gray, Chem. Rev. 59, 515 (1959).
4. Ф. П. Боуден, А. Д. Иоффе. Быстрые реакции в твердых телах. Изд. ИЛ, (1960).

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А ⁰
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\ominus} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\ominus} = \square^{\ominus} + e + 1/20_2$
23	13 сверху 16 сверху	За счет электронов Кристаллов постоянных	За счет захвата электронов в кристаллах постоянным
28	7 снизу	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$	$A^{\ominus} \rightleftharpoons A^{\ominus} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH ³⁺	NH ₃ ⁺
51	Табл. I	HCl ₃₇ ⁺	HCl ₃₇ ⁺
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП-III	ПП-III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 ¹³	0,99+1,06. 10 ¹³
71	3 и 6 снизу авторы	А. Д. Уоббе Д. А. Захаров	А. Д. Уoffe Ю. А. Захаров
71	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lg σ _γ
77	10 снизу подпись под рис. 1 и 2	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + 1$	$N_3^{\ominus} \rightleftharpoons N_3^0 + e$
79	5 и 6 сверху	НО ClO	Н ₀ ClO ₃ ⁻
81	17 снизу	$Cl_4^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\ominus}]^*$	$ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\ominus}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
91	2 снизу	¹¹⁸ NH ₃	¹⁵ NH ₃
111	11 снизу	¹⁴ N ¹⁵ N ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ⁺	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V _к
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия