

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ АЗИДА БАРИЯ

© 2014 С.А. Шекина, И.К. Кукушкин, В.А. Рекшинский, А.М. Пыжов,¹
П.П. Пурыгин²

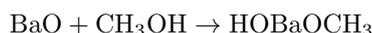
В статье рассмотрен предполагаемый химизм образования азида бария через моноазидометилат бария, что позволило при варьировании продолжительностью процесса устранить возможные остановки процесса из-за образования желеобразной массы.

Ключевые слова: азид бария, химизм образования, гидразинный метод, моноазидометилат-промежуточный продукт, продолжительность процесса.

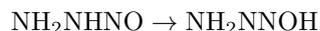
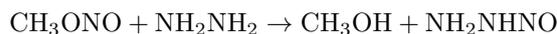
Азид бария и азиды других щелочноземельных металлов нашли широкое применение в исследованиях динамики верхних слоев атмосферы (турбулентности, диффузии, скорости ветра). Азид бария лучше всего подходит для создания искусственных светящихся образований (бариевых облаков), по которым и характеризуют проходящие в атмосфере процессы. Азид бария находит применение при производстве газоразрядных ламп "Мерцающее пламя", используется как газообразующее средство для пористой резины, как компонент входит в воспламеняемые и пиротехнические составы [1–3].

Одним из способов получения азида бария является взаимодействие алкилнитритов с гидразином. Но при получении азида бария из гидразина иногда наблюдается образование желеобразной массы, что приводит к остановке процесса. Для установления причины этого явления и был исследован химизм процесса образования азида бария. С этой целью был выделен промежуточный продукт получения азида бария — моноазидометилат бария. Это позволило предположить, что химизм процесса проходит в четыре стадии

1 **СТАДИЯ** — образование гидроксиметилата бария



2 **СТАДИЯ** — образование HN_3



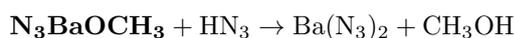
¹Шекина Светлана Александровна (shekina_svetlana@rambler1.ru), Кукушкин Иван Куприянович (prof_kik@mail.ru), Рекшинский Владимир Андреевич (var_xtoca@mail.ru), Пыжов Александр Михайлович (argel33@mail.ru), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

²Пурыгин Петр Петрович (Purygin2002@mail.ru), кафедра органической, биоорганической и медицинской химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

3 **СТАДИЯ** — образование моноазидометилата бария



4 **СТАДИЯ** — образование азидов бария



Методика получения азидометилата бария

Приготовление метанольного раствора оксида бария

Метанольный раствор оксида бария приготавливали в реакторе, снабженном обратным холодильником и магнитной мешалкой. В реактор заливали 1000 мл метанола и засыпали 104,2 г оксида бария. Растворение оксида бария сопровождается выделением теплоты, поэтому его присыпка осуществлялась порциями при постоянном перемешивании.

После 2-часовой выдержки содержимое реактора переливали в коническую плоскодонную колбу для отстоя, которую закрывали пробкой с фторопластовой пленкой. Отстаивание проводили не менее 15 часов. Осветленную часть раствора анализировали на содержание оксида бария следующим образом.

В две конические колбочки отбирали по 1 мл раствора оксида бария, добавляли в каждую по 20 мл дистиллированной воды и 3–4 капли фенолфталеина. Смесь оттитровывали 0,1N раствором HCl до исчезновения розовой окраски.

Процентное содержание оксида бария определяли по формуле:

$$\% \text{OB} = V \cdot 0,768,$$

где V — объем 0,1N HCl, пошедший на титрование, мл; 0,768 — коэффициент, включающий в себя постоянные величины: M . м. (OB), M . м. (HCl), T (HCl).

После анализа рассчитывали необходимый объем метанола для разбавления приготовленного раствора метилата бария до требуемой концентрации.

Методика получения моноазидометилата бария

Синтез осуществляли на установке, представленной ниже на рисунке.

В трехтубусный реактор азидирования, снабженный обратным холодильником, термометром и мешалкой, заливали 8 %-й метанольный раствор оксида бария и 5 мл 58 %-го гидразин-гидрата (избыток 20 %).

В реактор получения метилнитрита, снабженный магнитной мешалкой, капельной воронкой и отводной трубкой, загружали 10,4 г 98 %-го нитрита натрия, 6,2 мл метилового спирта и 58 мл воды, используемой в качестве среды. В капельную воронку заливали 8,0 мл 90 %-го купоросного масла. Указанные количества компонентов соответствуют стехиометрическому соотношению и обеспечивают получение метилнитрита с 75 %-ным избытком.

Для очистки метилнитрита в дрексель (4) загружали 8,4 г гидроксида калия и 91,0 мл воды. Содержимое реактора получения метилнитрита перемешивали до полного растворения нитрита натрия. После растворения нитрита натрия из капельной воронки дробно в течение 30 минут (1/2 дозировали за 20 мин, 1/2 — за 10 мин) при температуре 20–22 °С сливали купоросное масло, а образующийся при этом газообразный метилнитрит барботировался по отводной трубке в аппарат азидирования. Температура процесса 25–30 °С. После слива купоросного масла выдерживали массу до начала появления твердой фазы.

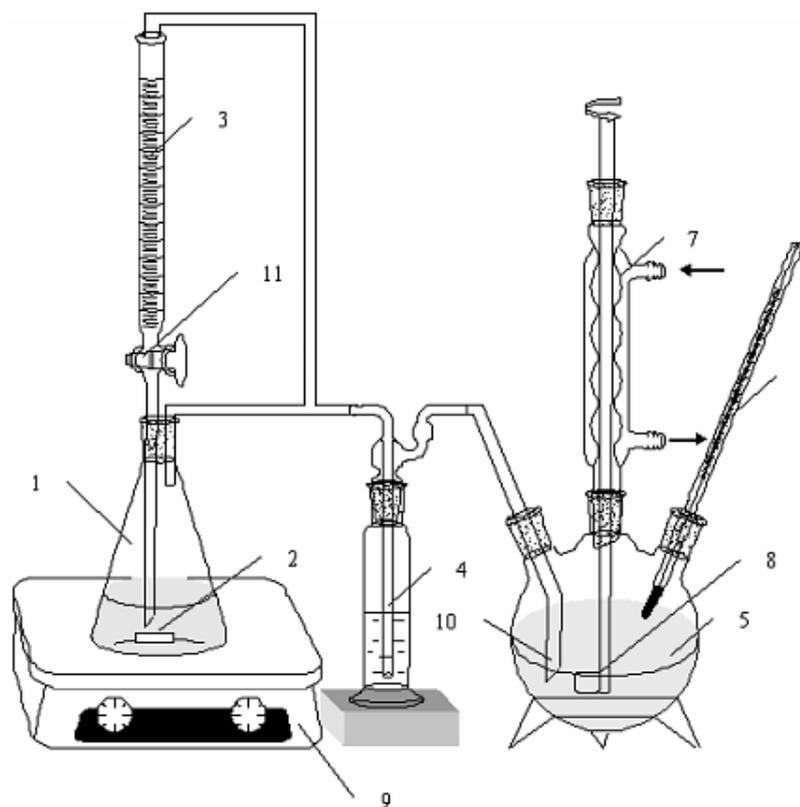


Рис. Лабораторная установка получения азида бария:

1 — реактор получения метилнитрита; 2 — мешающее тело; 3 — капельная воронка; 4 — реактор очистки метилнитрита; 5 — реактор азидирования; 6 — термометр; 7 — обратный холодильник; 8 — лопастная мешалка; 9 — магнитная мешалка; 10 — барботер метилнитрита; 11 — запорный кран капельной воронки

Затем образовавшийся кристаллический продукт отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали 2 раза по 20 мл ацетона. Промытый продукт помещали в коробочку из кальки и сушили в термостате. Сушку проводили при комнатной температуре в течение суток. Высушенный продукт взвешивали и анализировали на содержание основного вещества, определяли элементный состав и ИК-спектр. Масса полученного продукта составила 12,35 г, температура плавления — 202 °С, а содержание основного вещества — 93,35 %.

Найдено: С 4,81 %; Н 1,03 %, N 22,93 %, Ва 62,1 %.

Вычислено: С 5,4545 %, Н 1,3636 %, N 23,63 %, Ва 62,2727 %.

Полученный продукт растворяется в воде, в реакции с хлорным железом дает кроваво-красный цвет, что свидетельствует о наличии N₃-группы.

Строение моноазидометилата бария было также подтверждено химическим методом — из него как исходного продукта был получен азид бария с высокими выходом и качеством.

Литература

- [1] Скомаровский В.С. Эффекты кумулятивной инъекции бария в нижней ионосфере. М., 1981. С. 148.
- [2] Разработка и совершенствование контейнеров для исследования геофизических явлений методом искусственных образований в ионосфере и магнитосфере. Отчет о НИР. Куйбышев: КПТИ, 1983. С. 62.
- [3] Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: ИСМАН, 2001. С. 24.

References

- [1] Skomarovskii V.S. Cumulative effects of injection of barium in the lower ionosphere. M., 1981. P. 148.
- [2] Development and improvement of containers for the study of geophysical phenomena by artificial structures in the ionosphere and magnetosphere. Otchet o NIR. Kuybyshev: KPtI, 1983. P.62.
- [3] Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice. Chernogolovka: ISMAN, 2001. P. 24.

Поступила в редакцию 22/I/2014;
в окончательном варианте — 22/I/2014.

STUDY OF CHEMISTRY OF FORMATION OF BARIUM AZIDE

© 2014 S.A. Shekina, I.K. Kukushkin, V.A. Rekshinskiy, A.M. Pyghov,³
P.P. Purygin⁴

This article proposes a chemism of the barium azide formation through monoazidometilat barium. The results obtained allowed to eliminate possible stops of the process due to formation of gelatinous mass by varying duration of the process.

Key words: barium azide, chemistry of formation, hydrazine method, monoazidometilat-intermediate product, duration of the process.

Paper received 22/I/2014.

Paper accepted 22/I/2014.

³Shekina Svetlana Alexandrovna (shekina_svetlana@rambler1.ru), Kukushkin Ivan Kupriyanovich (prof_kik@mail.ru), Rekshinsky Vladimir Andreevich (var_xtoca@mail.ru), Pyzhov Alexander Mikhailovich (argel33@mail.ru), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

⁴Purygin Peter Petrovich (Purygin2002@mail.ru), the Dept. of Organic, Bioorganic and Medical Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.