

УДК 54.052

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ АЗИДА СТРОНЦИЯ

© 2011 А.А. Мокров, И.К. Кукушкин¹

В данной статье рассмотрены известные способы получения азидов стронция. Предложен новый, более удобный способ получения азидов стронция из азидов натрия. Описаны оптимальные условия данного метода.

Ключевые слова: азиды щелочноземельных металлов, азид стронция, азид натрия, азид лития.

За последние годы масштабы потребления производственных азотисто-водородных кислот возросли, а область их применения расширилась. Одним из азидов металлов, который исследуется в целях применения для изготовления электровакуумных ламп и для космических исследований магнитного поля Земли, является азид стронция.

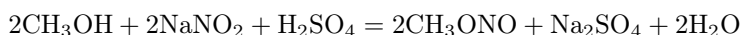
К началу выполнения данной работы было известно два метода получения азидов стронция:

1) нейтрализацией азотистоводородной кислоты оксидом или гидроксидом стронция;

2) взаимодействием гидроксида стронция с азидом аммония.

Метод нейтрализации азотистоводородной кислоты опасен ввиду ее высокой чувствительности и мощности. Способ получения азидов стронция на основе азидов аммония также не заслуживает практического внимания, так как последний является труднодоступным, высокочувствительным и ядовитым продуктом.

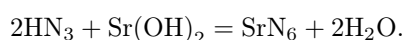
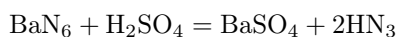
Наиболее перспективным способом получения солей азотистоводородной кислоты считается гидразинный метод. Данный метод был использован для получения азидов стронция по схеме:



Максимальный выход азидов стронция составил 11,3 % от теоретического, несмотря на изменение избытка метилнитрита, гидразина и продолжительности процесса. Низкий выход объясняется, по-видимому, недостаточной растворимостью гидроксида стронция в метиловом спирте. Таким образом, метод получения азидов стронция из гидразина, ввиду невысокого выхода, мало приемлем.

¹Мокров Александр Александрович (a2mokrov@mail.ru), Кукушкин Иван Куприянович (prof_kik@mail.ru), кафедра химии и технологии органических соединений азота Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Представлял интерес способ получения азидов стронция из азидов бария путем перевода последнего серной кислотой в азотистоводородную кислоту и нейтрализации ее гидроксидом стронция (без выделения HN_3)



Сульфат бария выпадал в осадок, его отфильтровывали и получали раствор азотистоводородной кислоты. Таким образом, устранялась опасная операция перегонки азотистоводородной кислоты. По этому методу выделяли азид стронция с выходом 66–67 % от теории с содержанием основного вещества 96,5 %.

Наибольшего внимания заслуживает исследованный нами способ получения азидов стронция из азидов натрия, так как последний выпускается промышленностью и является доступным продуктом. В результате была предложена следующая схема получения азидов стронция из азидов натрия:



Возможность осуществления этой схемы мотивируется следующим. Азид лития, получаемый по реакции (1), переходит в раствор, так как известно, что он является одним из азидов, весьма хорошо растворимым в метиловом спирте. При этом хлористый натрий, не растворяясь в метиловом спирте, выпадает в осадок.

После отфильтровывания осадка получали спиртовой раствор азидов лития. Последний использовали для осаждения азидов стронция добавлением хлорида стронция.

При разработке данного способа изучалось влияние температуры, продолжительности процесса и избытка азидов лития на выход и качество азидов стронция.

Для определения зависимости выхода азидов стронция от температуры процесса была проведена серия опытов, в которых азид лития применяли с 10 %-ным избытком от теории. При этом использовали 17 %-ный раствор азидов лития. Температуру процесса при времени выдержки 1 ч изменяли в интервале 23...65 °С. В результате проведенных исследований установлено, что повышение температуры процесса от 23 до 65 °С приводит к увеличению выхода продукта на 14 %.

Качество кристаллического азидов стронция при проведении процесса в интервале температур 23...65 °С остается примерно одинаковым (содержание основного вещества колеблется в пределах 97,3...97,5 %). Следовательно, оптимальным температурным режимом процесса азидирования следует признать температуру 65 °С.

Влияние избытка азидов лития на выход и качество азидов стронция изучали постановкой соответствующих опытов, в которых процесс проводили при температуре 65 °С и времени выдержки 2 ч. Избыток азидов лития изменяли от 0 до 60 % от теории. В результате было установлено, что изменение избытка азидов лития от 0 до 50 % от теории увеличивает выход азидов стронция от 62,6 до 92,5 % от теории. Применение 60 %-ного избытка азидов лития не дало значительного увеличения выхода азидов стронция.

Следует отметить, что при использовании избытка азидов лития 40 и 50 % азид стронция получается лучшего качества (содержание основного вещества 98,4...98,7 %). Поэтому оптимальным условием является применение азидов лития с избытком 50 % от теории.

Влияние продолжительности процесса на выход и качество азидов стронция изучалось при использовании азидов лития с избытком в 50 % от теории и температуре процесса 65 °С. Продолжительность выдержки изменяли от 1 до 4 ч.

Увеличение времени выдержки от одного до двух часов приводит к повышению выхода продукта на 5,5 %. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не оказывает существенного влияния на выход азидов стронция. При времени выдержки 2 ч азид стронция получается несколько лучшего качества (содержание основного вещества — 98,7 %). Следовательно, оптимальное время выдержки — 2 ч.

Таким образом, оптимальными условиями получения азидов стронция следует считать:

избыток азидов лития — 50 % от теории;

температура процесса — 65 °С;

продолжительность выдержки — 2 ч.

Маточник при получении азидов стронция по данному способу представляет собой раствор хлористого лития в метилом спирте. Вследствие того что хлористый литий довольно дорогой продукт, то целесообразно использовать маточный раствор вновь, направляя его в реакцию получения азидов лития. При удачном решении этого вопроса хлористый литий для получения азидов стронция будет необходим лишь в начале процесса, а в дальнейшем придется компенсировать его механические потери. С этой целью были проведены опыты по использованию маточника без концентрирования (табл. 1) и с предварительной концентрацией путем отгонки определенного количества метанола (табл. 2).

Таблица 1

№ опыта	Избыток LiN ₃ , % от теории	Т, °С	Время выдержки, ч	Выход SrN ₆ , % от теории	Содержание основного вещества, %
1	50	65	2	92,5	98,6
2	50	65	2	78,3	98,3
3	50	65	2	68,1	98,4

Таблица 2

№ опыта	Избыток LiN ₃ , % от теории	Т, °С	Время выдержки, ч	Выход SrN ₆ , % от теории	Содержание основного вещества, %
1	50	65	2	92,5	98,3
2	50	65	2	87,5	98,1
3	50	65	2	72,3	98,3

Анализ полученных данных указывает на возможность многократного использования маточных растворов при получении азидов стронция.

Экспериментальная часть

Получение раствора азидов лития

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещали 100 г (1,61 М) хлористого лития (LiCl·H₂O) и 500 мл мети-

лового спирта. После растворения хлористого лития присыпали 108,3 г (1,61 М) азид натрия с содержанием основного вещества 96,7 %. Реакционную массу нагревали на водяной бане до 65 °С и давали выдержку при этой температуре (с перемешиванием) 1 ч. Затем раствор охлаждали, отфильтровывали хлористый натрий и промывали его метиловым спиртом. 1 мл раствора содержит 0,136 г азид лития. Выход азид лития 92...94 % от теории.

Получение азид стронция

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 68,2 мл 0,189 М раствора азид лития (избыток — 50 % от теории) и прикапывали за 30 мин раствор 10,15 г (0,063 М) безводного хлористого стронция в 55,7 мл метанола. Затем реакционную массу нагревали на водяной бане до 65 °С и давали выдержку при этой температуре 2 ч. После окончания выдержки содержимое колбы охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок азид стронция отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе. Выход азид стронция — 92,5 % от теории. Содержание основного вещества — 98,7 %.

Литература

- [1] Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М., 1975.
- [2] Brown H., Houben F. J. Am. Chem. Soc. 1911. 331732.
- [3] Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Иностран. лит., 1963. Т. I. 304 с.
- [4] Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1951. Т. 2.

Поступила в редакцию 22/IX/2011;
в окончательном варианте — 22/IX/2011.

METHODS OF OBTAINING STRONTIUM AZIDE

© 2011 А.А. Mokrov, I.K. Kukushkin²

In this paper all the ordinary ways of obtaining strontium azide are discussed. A new and more appropriate method of obtaining strontium azide from sodium azide is introduced. The most effective conditions of this method are described.

Key words: alkaline earth metal azides, strontium azide, sodium azide, lithium azide.

Paper received 22/IX/2011.

Paper accepted 22/IX/2011.

²Mokrov Alexander Alexandrovich (a2mokrov@mail.ru), Kukushkin Ivan Kupriyanovich (prof_kik@mail.ru), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Combinations, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.