

АЗИДЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2011 А.А. Мокров, И.К. Кукушкин, Е.М. Быконя,¹ П.П. Пурыгин²

В данной статье подробно рассмотрены физико-химические свойства азидов щелочно-земельных металлов. Показана возможность широкого применения данных веществ, а также рассмотрены известные способы получения.

Ключевые слова: азиды щелочно-земельных металлов, азид бария, азид кальция, азид стронция.

Неорганическими азидом называют соли азотистоводородной кислоты HN_3 . Большинство неорганических азидов относится к взрывчатым веществам. Особенно ярко выражены взрывчатые свойства у азидов тяжелых металлов. Например, азид свинца используется как штатное инициирующее взрывчатое вещество. У азидов щелочно-земельных металлов взрывчатые свойства выражены значительно слабее, благодаря чему они находят все большее применение.

Именно слабые взрывчатые свойства этих азидов позволяют использовать их в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Процесс СВС представляет собой особую форму горения в смесях химических элементов и соединений, приводящую к образованию тугоплавких неорганических материалов, при этом, благодаря высокой температуре синтеза и большим скоростям реакций, конечные продукты обладают хорошей чистотой и структурной однородностью. Исследования в этой области оказались настолько продуктивными, что к настоящему времени возник ряд научно-технических направлений, отличающихся между собой задачами исследований и способами их решения.

Азид бария и азиды других щелочно-земельных 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", он используется как газообразующее средство для пористой резины и как компонент входит в воспламеняющие и пиротехнические составы.

¹Мокров Александр Александрович (a2mokrov@mail.ru), Кукушкин Иван Куприянович (prof_kik@mail.ru), Быконя Елена Михайловна (e.bukonja88@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.

Азид кальция так же, как и азид бария, рекомендуется в качестве пористого вещества при изготовлении пористой резины.

Азид стронция можно применять в смеси с азидом бария как катод для электроразрядных трубок.

1. Физико-химические свойства азидов бария, кальция, стронция

1.1. Физико-химические свойства азиды бария

Наиболее хорошо из азидов щелочно-земельных металлов изучен азид бария. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ — белая соль, растворимая в воде (11,5 % при 0 °С; 14,98 % при 15,7 °С; 15,36 % при 20 °С, 22,73 % при 52,1 °С; 24,75 % при 70 °С) [1; 2], практически нерастворим в спирте: 0,017 % при 16 °С [1], ацетоне, эфире. Гидрат с 1,5 молекулами воды устойчив в контакте с раствором ниже 11 °С [2], моногидрат — между 11 и 52,5 °С, а безводная форма — выше 52,5 °С. Существование гидрата 0,5 также утверждали [3], но по данным термогравиметрического анализа и анализа растворимости это оказалось ошибочным [2]. Сухие кристаллы обеих гидратных форм при продолжительном хранении на воздухе становятся опаловыми, непрозрачными.

Азид бария очень мало гигроскопичен, за первые 8 дней хранения на воздухе прибавляет в массе 0,2 %. При продолжительном нагревании в капилляре при 180 °С азид бария разлагается на азот и металлический барий. При 217–221 °С разложение идет со вспышкой. Плотность азиды бария $2,936 \pm 0,025$, температура плавления со взрывом 150 °С, температура воспламенения 190–200 °С, теплота образования 5,32 ккал/моль. При 160 °С соль начинает разлагаться; если реакция началась, то плавится, взрываясь (150 °С), и она будет продолжаться при более низких температурах до 120 °С [4]. При нагревании выше 217 °С азид бария быстро горит с зеленым свечением [1], он чувствителен также к механическому удару, вероятность взрыва при ударе груза 10 кг, падающего с высоты 10 см, составляет 50 %. Вода флегматизирует азид бария, и поэтому его транспортируют влажным (не более 10 % воды). Хорошим флегматизатором азиды бария являются желатин, машинное масло или полиэтиленгликольлаурат [12]. Сухой продукт перевозят в картонных коробках массой до 500 г, но с 10 % воды можно транспортировать большие количества.

Азид бария в отличие от других азидов не разлагается под действием рентгеновских лучей радия. Рентгеновские лучи λ менее чем 0,7 Å также не имеют влияния, в тоже время как мягкие рентгеновские лучи производят слабую голубую флуоресценцию. Используя трубку Хаддинга, П. Гюнтер разложил ≈ 6 % азиды бария, причем более чем половина продукта разложения появляется в виде нитрида. Этот факт объясняет чувствительность к удару азиды бария. Для разложения тонкой таблетки азиды бария в течение трех минут при атмосферном давлении требуется температура 170 °С. Температура повышается с давлением на таблетку: при 2000 кг/см² — 210 °С, при 45000 кг/см² — 235 °С. Термическое разложение азиды бария подчиняется шестому степенному закону.

1.2. Физико-химические свойства азиды кальция

$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ — белая, расплывающаяся на воздухе соль, растворимая в воде (27,5 % при 0 °С, 31 % при 15,2 °С [1]), практически нерастворимая в этиловом

спирте (0,2 % при 16 °С) [1], ацетоне, эфире. Из водных растворов кристаллизуется в виде 1,5 гидрата ниже 23 °С и 0,5 гидрата между 2,3 и 42 °С, в безводной форме — выше 42 °С.

Безводная форма получается также при комнатной температуре, если осадить азид из концентрированных водных растворов спиртом или ацетоном. Азид кальция термически разлагается выше 110 °С [4]; нагревание выше 160 °С вызывает взрыв [5].

Азид кальция гигроскопичен, на воздухе распыляется. При нагревании распадается на азот и кальций. Азот выделяется при 110 °С. При 158 °С взрывается. Теплота взрыва — 625 ккал/кг, теплота образования — 11,0 ккал/моль.

Азид кальция чувствителен к удару, при растирании небольшого количества в ступке воспламеняется. Скорость детонации 770 м/с.

Хайд утверждал, что по взрывным свойствам азид кальция наиболее мощный из азидов щелочно-земельных металлов.

1.3. Физико-химические свойства азиды стронция

Азид стронция $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ гигроскопичен, растворяется в воде (45,83 г на 100 г воды при 16 °С). В 100 г абсолютного спирта растворяется 0,095 г азиды стронция; в абсолютном эфире не растворяется. Раствор $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ в воде имеет щелочную реакцию. При 194–196 °С азид стронция взрывается. Точка плавления-разложения 140 °С (в вакууме). Теплота взрыва 295 ккал/кг, теплота образования — 1,72 ккал/моль. Температура вспышки при 5-секундной задержке для навески 0,02 г равна 169 °С. При ударе 2 кг падающего груза прессованный образец $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ (0,01–0,05 г) воспламеняется, но не детонирует. Последующие исследования показали, что азид стронция при контакте с пламенем ведет себя аналогично азиду кальция, но воспламеняется труднее и горит медленнее.

Образец 300 г, заключенный в железную коробку 6 × 6 × 6 см с толщиной стенки 1 мм, взрывается от 0,5 до 1 мин при нагревании в пламени. Азид стронция воспламеняется от трения при растирании в ступке, воспламеняется при ударе молотом и при испытании в свинцовом блоке дает величину 30 мл [12]. Его взрывчатая сила считается приблизительно равной азиду бария.

Т. Курциус и Ж. Риссом сообщали, что азид стронция бурно разлагается при температуре от 194 до 196 °С, а З. Велер и Ф. Мартин наблюдали температуру 169 °С при детонации 0,02 г образца в течение 5 с. При ударе падающим грузом весом 2 кг спрессованный образец азиды (0,01 до 0,05 г) воспламенялся, но не детонировал [1]. Последние исследования показали, что азид при соприкосновении с непосредственным нагревом пламенем ведет себя аналогично азиду кальция, но не воспламеняется так легко и горит медленнее, чем азид кальция. При нагревании 0,2 г образца на расплавленном металле Вуда он воспламеняется между 190 и 200 °С, а затем горит.

Энергия решетки составляет 494 ккал/моль. Низкая энергия активации для структуры с чувствительной проводимостью в азиды калия, кальция и стронция связана с поверхностной подвижностью дефектов решетки.

Кристаллическую структуру исследовал до некоторой степени А.К. Гилл и подробно Л. Левелин и Д. Уитмор, которые установили его орторомбическую природу как ионную с линейным симметричным ионом азиды стронция $=1,12 \text{ \AA}$ и расстоянием от 2,63 до 277 \AA , Л. Каховек и К. Кольраум [11] определили из эффекта Рамана, что как на кристаллическом порошке, так и в растворе появляются частоты, соответствующие симметричному колебанию в линейной трехатом-

ной молекуле. Спектры во время взрыва азидов кальция, бария фотографировал А. Петрикалнс [6].

По утверждению П. Гарнера, порог поглощения ультрафиолетового света ионами стронция в растворе и в твердом состоянии составляет 2600–2700 Å и для фотохимической реакции находится в том же диапазоне.

Азиды кальция и стронция образуют орторомбическую элементарную ячейку с восьмикординатным окружением катиона, а $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ кристаллизуется в моноклинной системе, в которой барий имеет координационное число 9. Каждый ион бария находится в центре тригональной призмы с наложением прямоугольных пирамид с кристаллографически двумя типами азидных ионов [16].

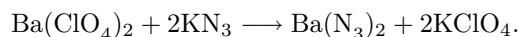
2. Способы получения азидов бария, кальция, стронция

2.1. Способы получения азиды бария

В настоящее время известно несколько способов получения азиды бария.

1. Впервые азид бария был получен Т. Курциусом в 1890 году нейтрализацией азотистоводородной кислоты раствором гидроксида бария, а также может быть получен действием азотистоводородной кислоты на оксид или карбонат бария [1].

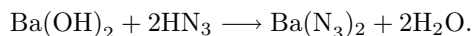
2. По реакции обменного разложения перхлората бария с эквимольным количеством азиды калия также можно получать азид бария



Выборочный вариант этого метода состоит в обработке хлорнокислого бария эквимольным количеством азиды калия, с получением азиды бария.

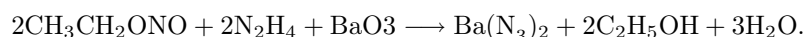
Выход продукта по этому способу составляет 80 %. Азид бария по этому методу получается с большим выходом и низкого качества.

3. При взаимодействии водных растворов азотистоводородной кислоты с гидроксидом бария



Методы, связанные с использованием азотистоводородной кислоты, являются опасными и используются только в препаративных целях.

4. Позднее был разработан метод, основанный на взаимодействии оксида бария с водным раствором гидразин-гидрата с последующим прибавлением этилнитрита



Способ заключается в следующем. Этилнитрит охлаждается посредством солевого раствора до минус 15 °С и добавляется к смеси гидроксида бария и раствора гидразин-гидрата. Смесь перемешивали в течение десяти часов, при этом температура поднималась до комнатной.

После пропускания через раствор углекислоты и фильтрования фильтрат упаривается почти досуха и добавляется спирт для высаживания азиды бария. Выход продукта — 44–55 %.

Метод является длительным, малопроизводительным и требует больших энергетических затрат в связи с охлаждением этилнитрита до минус 15 °С и выпаркой водных растворов азиды бария.

5. На кафедре ХТОСА в 1979 году был разработан способ, основанный на взаимодействии оксида бария с азидом аммония в среде метанола по реакции



В условиях проведения этой реакции газообразный аммиак практически полностью уходит из реакционной массы, и маточный раствор представляет собой обводненный метанол. Аммиак выводят из реакционного аппарата и поглощают водой. При этом образуется раствор аммиака, который может быть использован в дальнейшем по назначению.

Выделившийся по этому методу кристаллический азид бария отфильтровывается, промывается метанолом и сушится. Маточный метанол используется для приготовления новой порции раствора оксида бария.

Содержание основного вещества — 99,7 %.

Недостатки метода:

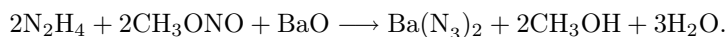
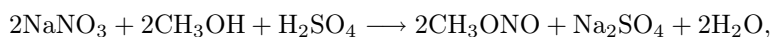
- летучесть азид аммония не только в сухом состоянии, но даже из растворов с парами спирта или воды;
- азид аммония при испарении диссоциирует на аммиак и азотистоводородную кислоту, которая чрезвычайно взрывоопасна;
- отсутствие промышленного способа получения азид аммония;
- пары азид аммония ядовиты.

6. В результате многолетних исследований, проведенных сотрудниками кафедры ХТОСА Самарского государственного технического университета, были разработаны два способа получения азид бария: через гидразин и через азид натрия.

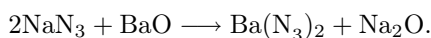
Гидразинный метод заключается в следующем. В реактор, снабженный гидравлическим затвором, капельной воронкой и отводной трубкой, загружается нитрит натрия, метиловый спирт и вода. В капельную воронку заливается 50 %-ная серная кислота. Во второй реактор загружается 8 %-ный раствор оксида бария в метиловом спирте и гидразин.

После растворения нитрита натрия из капельной воронки по каплям при 28–30 °С в течение 2,5 часов прикапывается серная кислота, а образующийся при этом метилнитрит барботируется по отводной трубке в реактор с гидразином.

При этом протекают следующие реакции:



Выход 88 % при содержании основного вещества составляет не менее 92–94 %. По другому способу азид бария получают взаимодействием азид натрия с оксидом бария в среде метанола:

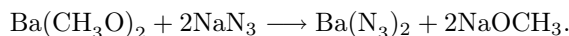


В этом случае рассчитанное количество азид натрия загружается в реактор с метанольным раствором оксида бария. Выход по этому способу составляет 85–88 % при содержании основного вещества 94–96 %. Второй способ, по сравнению с первым, имеет ряд существенных преимуществ.

Способ получения азид бария через азид натрия прост и технологичен, так как процесс происходит в одну стадию, требует меньшего ассортимента сырья при его реализации в промышленности. Этот способ обеспечит более здоровые условия труда, так как здесь не используется газообразный токсичный метилнитрит. Метилнитрит, имея низкую температуру кипения (12 °С) и хорошо растворяясь в спирте, накапливается в маточном растворе. При отфильтровывании азид бария, хранении и регенерации маточников растворенный метилнитрит будет выделяться в рабочую зону, создавая опасные концентрации токсичного газа.

Таким образом, способ получения азида бария через азид натрия является более предпочтительным. Можно считать, что растворение оксида бария не физический процесс, а реакция с образованием раствора метилата бария.

Реакцию получения азиды бария можно записать в следующем виде:



Для оценки роли процесса растворения азиды натрия при получении азиды бария необходимо было знать как абсолютную растворимость азиды натрия в метаноле, так и кинетику его растворения. Как было определено, растворимость азиды натрия в метаноле составляет 2,48 г на 100 мл метанола при 25 °С. Литературные данные по скорости его растворения отсутствуют. Однако показано, что в аналогичной реакции азидирования хлорангидридов карбоновых кислот в среде ацетонитрила при близких условиях реакции ее завершение может практически полностью обеспечиваться растворением азиды натрия при константе скорости растворения азиды натрия $1,56 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ абсолютной растворимости всего 0,00195 г на 100 мл при 20 °С.

Для оценки роли растворения азиды натрия в процессе синтеза азиды бария определена константа скорости растворения азиды натрия в метаноле при 20 °С по известной методике.

В результате было установлено, что процесс азидирования метилата бария является сложным и протекает в несколько этапов:

- растворение азиды натрия;
- диффузия азиды натрия;
- химическая реакция азиды натрия с метилатом бария;
- кристаллизация азиды бария.

7. В небольших количествах получали азид бария также по реакции Вислиценуса. Промежуточный амид образовывался при 260–290 °С, азид — при 140–175 °С, т. е. в области его термического разложения.

Моногидрат бария $\text{Ba}(\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ получают путем медленного упаривания водного раствора: 30 г азиды бария, растворенного в 200 мл воды, подкисляют в пластмассовой чашке (стекло вызывает всплывание кристаллической корки) несколькими миллиметрами раствора азотистоводородной кислоты и помещают в эксикатор под фосфорным ангидридом, вакуум не применяют. Через 14 суток кристаллическую массу промывают водой и высушивают между листами фильтровальной бумаги. В течение суток сухие кристаллы становятся непрозрачными на воздухе [2].

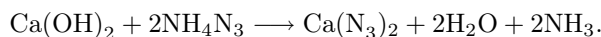
Безводный азид бария $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ готовят измельчением обычного продукта в тонкий порошок, который помещают на 24 часа над фосфорным ангидридом в вакууме 0,3 торр.

Обычный азид бария, 36 г, можно растворить в 100 мл воды при 95 °С и постепенно снизить температуру до 55 °С. Если снижать температуру со скоростью 5 °С в сутки или менее, соль выделяется в форме крупных кристаллов. При 55 °С соль быстро извлекают из раствора и обсушивают фильтровальной бумагой. Промывание водой вызывает гидратацию [2].

2.2. Способы получения азиды кальция

Азид кальция впервые был получен в 1898 г. путем растворения гидроксида или карбоната кальция в разбавленной азотистоводородной кислоте с последующей концентрацией фильтрата испарением над серной кислотой или при кипячении ее с азидом аммония.

Водные растворы азиды кальция получают из азотистоводородной кислоты и гидроксида кальция; избыток гидроксида осаждают в виде карбоната пропуская через раствор CO_2 [1; 6]. После этого раствор концентрируют, подкисляют азотистоводородной кислотой и осаждают азид спиртом, ацетоном или их смесью. Для увеличения выхода можно добавлять эфир. Взамен гидроксида использовали карбонат или оксид кальция [8], но и продукт получается чище из гидроокиси [9]. Если имеется азид аммония, можно получить азид по реакции:



Избыток аммиака удаляют кипячением, а избыток Ca^{2+} осаждают углекислым газом [1]. Небольшие количества азиды кальция были получены способом Вислиценуса [10]; промежуточный продукт — амид кальция — образуется при 20–60 °С, а азид — при 90–100 °С.

В. Дресслер и Х. Броунс в 1933 г. получили из насыщенного раствора азиды кальция в гидразингидрате с последующим испарением над серной кислотой (при нормальных условиях или обработкой абсолютным спиртом) моногидразинат азиды кальция $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ — белый пушистый порошок.

Температура плавления с разложением равна 120 °С (при этом теряет гидразин). Температура кипения с мгновенным взрывом составляет 308 °С.

2.3. Способы получения азиды стронция

Азид стронция впервые был получен в 1898 году Р. Деннисом и Р. Бенедиктом и в том же году Т. Курциусом и Д. Риссомом при действии азотистоводородной кислоты на оксид, гидроксид или карбонат стронция [1]. Его получение также описано И. Гmeliном, Л. Оддритом. Азид стронция получают реакцией гидроксида или оксида стронция с NH_3 или NH_4N_3 . В системе $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ наряду со $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ также существуют гидраты $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2,4$ или 6). По другим способам в доступных источниках информации не обнаружено.

3. Применение азидов бария, кальция, стронция

Идея инъекции химических веществ для исследования космического пространства возникла при изучении газовых хвостов комет. Изучение комет показало, что они могут рассматриваться как естественные зонды в межпланетной среде, так как поведение ионов в кометных хвостах определяется взаимодействием с космической плазмой. Но, поскольку физика газовых хвостов комет еще недостаточно изучена, их нельзя использовать как непосредственный источник количественной информации о межпланетной среде.

Для исследований было предложено создавать в космическом пространстве искусственные плазменные облака, свойства которых известны. Такие облака можно инжектировать с космического аппарата и наблюдать наземными оптическими средствами.

Эксперименты с инъекцией химических веществ могут дать сведения о параметрах верхней атмосферы. По опубликованным данным в мире проведено несколько сотен экспериментов с инъекцией химических веществ в верхнюю атмосферу. Получены интересные результаты по изучению скорости и направления ветра, ветровых сдвигов, определению коэффициентов молекулярной и турбулентной диффузии, плотности атмосферы, диссипации энергии акустических волн.

Новый этап в развитии подобных экспериментов связан с идеей использования ионизированных облаков в качестве зонда для изучения ионо- и магнитосферных

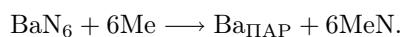
электрических полей и геомагнитного поля. Эта идея была выдвинута и развита учеными Института внеземной физики (ФЕТ). Эксперименты с инъекцией легко ионизируемых веществ в ионосфере для создания искусственных ионизированных облаков начали проводиться с 1963 г. В первых экспериментах определялись вещества, наиболее подходящие для этих целей, и способы их испарения.

Вещества, используемые для создания искусственных облаков, должны удовлетворять нескольким требованиям. Прежде всего, они должны легко испаряться и легко ионизироваться под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Кроме того, выброшенные вещества должны излучать в видимом диапазоне спектра; в этом случае искусственные облака можно будет наблюдать с Земли оптическими приборами. Исходя из этих требований, было определено, что подходящими для этих целей являются щелочные и щелочно-земельные металлы: стронций, барий, цезий, литий. Эксперименты показали, что наиболее подходящим элементом для создания ионизированных облаков является барий. Он легко испаряется уже при температуре 2000 °С, время фотоионизации составляет 19 с, наиболее яркие линии излучения нейтрального ($\lambda_1 = 15535 \text{ \AA}$) и ионизованного ($\lambda_2 = 4554 \text{ \AA}$, $\lambda_3 = 4934 \text{ \AA}$) бария лежат в видимой области спектра. Благодаря этим свойствам он наиболее широко используется в активных экспериментах [13].

Применение в составах металлического бария сопряжено с рядом трудностей. Он обладает высокой химической активностью, особенно по отношению к кислороду и воде. Это приводит к повышенной пожароопасности и нестабильности состава, поэтому изготовление, применение и хранение как состава, так и зарядов из него должны производиться в атмосфере инертного газа (аргона).

Таким образом, существующие методы получения парообразного бария являются малоэффективными, составы технологически сложны в изготовлении и применении, нестабильны в процессе хранения.

На основании изложенного для получения как бариевых, так и паров других металлов большой интерес представляет реакция взаимодействия азиды бария с некоторыми металлами:



Азиды в данных реакциях служат окислителем и одновременно поставщиком парообразного бария; металл является горючим. За счет теплоты горения образующийся барий выделяется в парообразном состоянии, а тугоплавкий нитрид металла остается в виде компактного твердого остатка. Следовательно, пары бария должны получаться в очень чистом состоянии, без загрязнения посторонними примесями. Кроме того, барий в данном случае получается химическим путем — за счет разложения азиды, что является дополнительным фактором повышения выхода бария в парообразном состоянии.

Положительным свойством этого метода является также отсутствие в составе химически активных компонентов, что должно значительно упростить технологию активных компонентов, изготовления и применения вышеуказанных составов [14].

В 1962–1982 годах на руководимой профессором В.Т. Косолаповым кафедре "Химия и технология органических соединений азота" Куйбышевского политехнического института имени В.В. Куйбышева (КПТИ), ныне Самарского государственного технического университета (СамГТУ), активно проводились работы по новым методам синтеза и прогрессивным технологиям получения неорганических и органических азидов [12]. Поэтому, когда в 1967 году профессором А.Г. Мержановым с сотрудниками был открыт процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) различных тугоплавких соединений, в том числе

азотсодержащих (нитридов, карбонитридов и др.), вскоре В.Т. Косолаповым и А.Г. Мержановым была обсуждена идея использования в процессах СВС в качестве азотирующего реагента не газообразного или жидкого азота, а твердых неорганических азидов, так как давно было известно, что неорганические азиды могут служить эффективными источниками высокочистого азота.

Такое совместное исследование было начато в КПТИ в 1970 году, и оно завершилось изобретением нового способа получения нитридов тугоплавких элементов [13]. Авторами изобретения были профессор А.Г. Мержанов и три сотрудника КПТИ: В.Т. Косолапов, В.В. Шмельков, А.Ф. Левашев. Это изобретение и последовавшие за ним еще несколько изобретений сотрудников КПТИ были для служебного пользования и не публиковались в открытой печати [3]. Также было с первой кандидатской диссертацией, защищенной по этой тематике А.Ф. Левашевым. Часть полученных результатов была опубликована в открытой печати в 1978, 1980 и 1983 годах.

Доктор Джозеф Бич Холт из Ливерморской национальной лаборатории Лоуренса Калифорнийского университета США опубликовал в 1983 и 1984 годах работы, в которых предложил использовать неорганические азиды для синтеза горением тугоплавких соединений, в том числе нитридов.

С 1986 года исследование и разработка азидных технологий СВС в КПТИ осуществлялись уже в другом подразделении института — сначала в научно-исследовательском отделе СВС, а затем в Инженерном центре СВС под руководством профессора А.П. Амосова. Было защищено несколько кандидатских диссертаций (Г.В. Бичуров, А.Г. Макаренко, Ю.М. Марков). Первый подробный обзор полученных в КПТИ результатов был доложен на Первом Международном симпозиуме по СВС в 1991 году и опубликован в Международном журнале СВС в 1992 году [15].

Азид бария имеет широкую область применения. В. Боер и К. Клаузинг предложили получать небольшие количества металлических калия, рубидия и цезия разложением их солей металлическим барием, полученным из азидов бария. Для этого каплю раствора азидов бария и соли помещают в стеклянную трубку, быстро выпаривают досуха и при легком нагревании в высоком вакууме разлагают азид бария на металл и азот. После того как азид бария разложился и выделившийся барий вытеснил металл взятой соли, стеклянную трубку отделяют от насоса, затем, нагревая выделившийся металл, перегоняют его в приемник. Этот способ удобнее для получения металлического цезия и рубидия, чем непосредственное разложение их азидов, так как процесс идет при значительно более низкой температуре.

Азид бария находит применение при производстве газоразрядных ламп "Мерцающее пламя". При этом отмечается, что электрическая разрядная лампа может быть сделана с автоматическим создателем вакуума и запаивающего механизма. Электроды покрываются смесью щелочно-земельного азидов и щелочного галоида. Электрод делается из 10-дюймового перфорированного железа и примерно 1-дюймовой длины.

Азид бария используется как газообразующее средство для пористой резины. Сырая резина была смешана в массу с оксидом теллурия, стеариновой кислотой, оксидом цинка, серой и азидом бария. Взрывная реакция газообразующего агента могла быть предупреждена прибавлением желатина, машинного масла или полиэтиленгликоля. Резина вулканизировалась при 100 °С в течение 9 минут и еще 10 минут до безупречной пористой резины с плотностью 0,27 кг/см³ и пределом прочности на растяжение 21 кг/см².

Азид бария как компонент входит в воспламенительные и пиротехнические составы. В качестве воспламеняющего состава азид бария используется в конструкции пиротехнического реле для ударно-волновых трубок [17; 18]. Азид кальция так же, как и азид бария, рекомендуется в качестве пористого вещества при изготовлении пористой резины.

Азид стронция в 1949 г. предложили применять в смеси с азидом бария как катод для электроразрядных трубок. Однако позднее было установлено, что чрезвычайная чувствительность азидов стронция к гидролизу и взаимодействие его с углекислым газом с образованием карбоната стронция не дает преимуществ перед азидом бария для использования азидов стронция в вакуумных трубках.

В данной статье рассмотрена перспективность дальнейших исследований азидов щелочно-земельных металлов, их практической полезности для науки, для человечества. На основании данных изученных источников информации можно сделать выводы о достаточном широком применении этих соединений. Но, несмотря на это, эти азиды полностью еще не изучены, не налажено их промышленное производство. Азиды щелочно-земельных металлов являются перспективными соединениями, требующими дальнейшего изучения.

Литература

- [1] Curtius T., Rissom J. Neue Untersuchungen uber Stickstoffwasserstoff N_3H // Journal fur Praktische Chemie. 1898. Bd. 58. № 1. P. 261–309.
- [2] Torkar K., Krischner H., Radl H. Bariumazide und die bariumazidhydrate // Monatshefte fur Chemie / Chemical Monthly: V. 96. № 3. Springer Wien. 1965. P. 932–940.
- [3] Pai–Verneker V.R., Blais M. Photodecomposition of aqueous solutions of barium azide // Journal of Chemical Physics. 1968. V. 72. P. 774–778.
- [4] Tiede E. Die Zersetzung der Alkali- und Erdalkali-azide im Hochvakuum zur Reindarstellung von Stickstoff // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. 49. 1916. № 2. P. 1742–1745.
- [5] Wohler L., Martin F. Die Sensibilitat der Azide // Zeitschrift fur Angewandte Chemie. 1917. Bd. 30. № 9. P. 33–39.
- [6] Petrikaln A. Uber die Explosionsspektren des Quecksilberfulminats und einiger Azide // Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei. 1926. Bd. 37. № 7/8. P. 610–618.
- [7] Marke D.J. The thermal decomposition of calcium azide // Transactions of the Faraday Society: 1937. V. 33. P. 770.
- [8] Garner W.E., Reeves L.E. The thermal decomposition of the alkaline earth azides // Transactions of the Faraday Society. 1955. V. 51. P. 694.
- [9] Ralph P. Preparation of single crystals of Barium azide // Nature: 1965. V. 207. P. 1087–1088.
- [10] Clusius K., Flubacher P. Das Trennrohr XXII. Einfluss der Massenverteilung bei der Thermodiffusion zwischen ^{40}Ar und H^3_5Cl , H^3_7Cl , D^3_5Cl und D^3_7Cl // Helvetika Chimica Acta: 1958. V. 41. P. 2323–2331.
- [11] Kahovec L., Kohlrausch K.W.F. Studien zum Raman-Effekt – Mitteilung 164: Stickstoffkorper XXXII (Azide) // Monatshefte fur Chemie. 1947. Bd. 77. № 1. P. 180–184.
- [12] Багал Л.И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975. С. 455.

- [13] Скомаровский В.С. Эффекты кумулятивной инъекции бария в нижней ионосфере. М., 1981. С. 148.
- [14] Разработка и совершенствование контейнеров для исследования геофизических явлений методом искусственных образований в ионосфере и магнитосфере // Отчет о НИР. Куйбышев: КПТИ, 1983. С. 62.
- [15] Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: ИСМАН, 2001. С. 24.
- [16] Голуба А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов: Азиды щелочно-земельных металлов: монография. Киев: Вища школа, 1981. 360 с.
- [17] Пиротехнический замедлитель для ударно-волновых трубок (УВТ) / В.В. Андреев [и др.] // Наука. Промышленность. Оборона: труды X Всероссийской научно-технической конференции. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2009. С. 20–23.
- [18] Разветвитель детонации (РД) для ударно-волновых трубок (УВТ) / В.В. Андреев [и др.] // Наука. Промышленность. Оборона: Труды XI Всероссийской научно-технической конференции. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. С. 20–22.

Поступила в редакцию 14/I/2011;
в окончательном варианте — 14/I/2011.

ALKALINE EARTH METAL AZIDES. THE WAYS OF OBTAINING. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES. PERSPECTIVES OF APPLICATION

© 2011 А.А. Mokrov, I.K. Kukushkin, E.M. Bykonya,³ P.P. Purygin⁴

Physical-chemical properties of alkaline earth metal azides are considered in this article in detail. Possibilities of wide use of the substances is shown, familiar ways of obtaining it are examined.

Key words: alkaline earth metal azides, barium azide, calcium azide, strontium azide.

Paper received 14/I/2011.
Paper accepted 14/I/2011.

³Mokrov Alexander Alexandrovich (a2mokrov@mail.ru), Kukushkin Ivan Kupriyanovich (prof_kik@mail.ru), Bykonya Elena Mikhailovna (e.bukonja88@mail.ru), the Dept. of Chemistry and Technology of Organic Nitrogen Compounds, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.

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