

Б. Н. КОНДРИКОВ, Т. Т. СИДОРОВА

## О ГОРЕНИИ ЭФИРОВ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 21 VII 1970)

Горение эфиров азотной кислоты при атмосферном и умеренно повышенном давлении распространяется за счет реакций, в ходе которых отщепляющаяся при распаде нитроэфира двуокись азота превращается в относительно инертную окись<sup>(1, 2)</sup>. При этом выделяется меньше половины энергии, заключенной во взрывчатом веществе. Если окись азота далее не реагирует, остальная энергия теряется. При распаде эфиров азотистой кислоты, как правило, образуется не двуокись, а окись азота. Тем не менее, по крайней мере один из этих эфиров — метилнитрит способен к устойчивому горению. Состав продуктов и другие характеристики горения газообразного метилнитрита при атмосферном давлении изучались весьма обстоятельно<sup>(3, 4)</sup>. Другие нитриты в этом отношении не затрагивались, хотя термический распад их в течение трех последних десятилетий был предметом детального изучения<sup>(5-8, 16)</sup>.

В связи с этим представлялось полезным получить горение нескольких простых нитритов и попытаться связать его закономерности с механизмом их термического распада и данными по горению метилнитрита. В качестве объекта изучения были выбраны моно- и динитриты этана, пропана и бутана.

Нитриты получали по методам, описанным в литературе<sup>(8, 9)</sup>; динитриты очищали перегонкой в вакууме, мононитриты — при атмосферном давлении. Опыты проводили обычно в течение 2—4 дней и лишь в редких случаях — 1—2 недель с момента получения нитрита. Очищенный продукт хранили в холодильнике. Для проведения опытов использовали бомбу постоянного давления<sup>(10)</sup>, заполнявшуюся азотом. Нитрит наливали в стаканчик из кварцевого стекла диаметром 7—9, высотой 50, со стенками толщиной 1—1,5 мм и поджигали свернутой в виде плоской спирали нихромовой проволокой, нагреваемой электрическим током. Съемка процесса в собственном свечении производилась с помощью барабанного фото-регистра.

Результаты опытов приведены на рис. 1—3. Этиленгликольдинитрит горел, начиная с 3 ат, красивым ярко-синим пламенем, спокойно и равномерно. Скорость горения (рис. 1) вплоть до 70 ат (начало возмущенного горения) пропорциональна давлению:  $u_m = 0,0072 p$ , г/см<sup>2</sup>·сек (давление в ат).

Другие нитриты горят медленнее и обнаруживают более сложное поведение: при повышении давления скорость растет, проходит через максимум, на небольшом участке снижается и, начиная со 100—150 ат, увеличивается вновь\*. На последнем участке горение спокойное, равномерное, зависимость его скорости от давления близка к прямой пропорциональности. На участке с максимумом заметны небольшие искажения по-

\* Этилнитрит при высоком (>100 ат) давлении не поджигается. Горение распространялось, однако, если воспламенение осуществляли при 70—80 ат, а затем поднимали давление до 110—140 ат, или если к этилнитриту добавляли немного N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, метилнитрата или этилнитрата. Участок кривой рис. 1 от 100 до 300 ат получен с 1—1,5% этилнитрата.



верхности, и устойчивость горения меньше (критический диаметр больше), чем при высоком давлении. При переходе от низших нитритов к высшим давление, при котором наблюдается максимум, несколько повышается. По скорости горения при высоком ( $> 150$  ат) давлении нитриты располагаются в следующий ряд: динитрит 1,3-пропиленгликоля, этилнитрит, динитриты 1,2-пропилен- и 1,4-бутиленгликолей. На участке с максимумом различие в скорости горения заметно меньше.

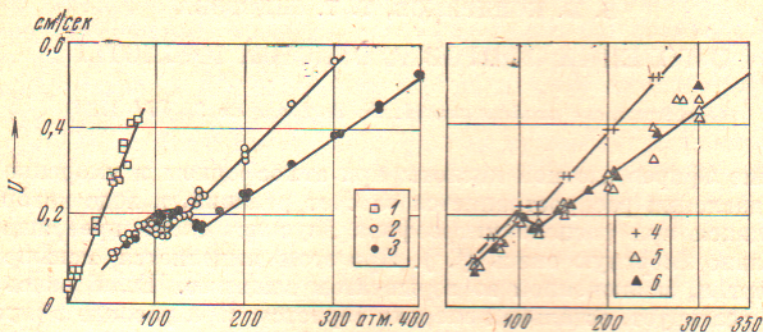


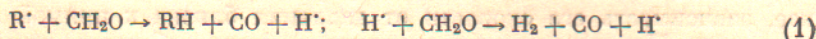
Рис. 1. Зависимость скорости устойчивого горения нитритов от давления. 1 — этиленгликольдинитрит, 2 — этилнитрит, 3 — 1,4-бутиленгликольдинитрит, 4 — 1,3-пропиленгликольдинитрит, 5 — 1,2-пропиленгликольдинитрит, 6 — смесь этиленгликольдинитрита и 2,3-бутиленгликольдинитрита (46 : 54 по весу)

Динитриты 1,3- и 2,3-бутиленгликолей обладают очень малой способностью к горению. Для первого оно было получено лишь при 100 ат, для второго — лишь при 250 ат. Горение пропил-, *n*- и трет.-бутилнитритов получить не удалось.

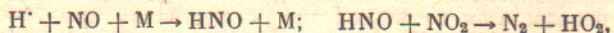
Растворение в нитритах 10—13% бензальдегида, существенно ускорившего распад бензил- и циклогексилнитритов в жидкой фазе (<sup>11</sup>), заметно увеличило скорость горения на участке до 100—120 ат и несколько снижало ее при более высоком давлении (рис. 2). Примерно таким же действием обладал нитробензол. Динитриты 1,3- и 2,3-бутиленгликолей в присутствии бензальдегида горели устойчиво (рис. 3). Масляный альдегид действовал слабее, чем бензальдегид. Скорость на максимуме почти не менялась (рис. 2), а при высоком давлении снижалась больше. Легколетучий ацетальдегид угнетал горение при всех давлениях. Еще сильнее снижали скорость углеводороды — *n*-декан (рис. 2), *n*-гексан, бензол и толуол.

Сходство во влиянии бензальдегида и нитробензола можно было связать с тем, что в ходе процесса и тот и другой превращаются в нитрозобензол, как известно (<sup>12, 13</sup>), энергично реагирующий с окисью азота. Попытка изучить влияние нитрозобензола на скорость горения оказалась неудачной: реакция шла уже при комнатной температуре. Через несколько минут после растворения небольшого количества нитрозобензола в 1,4-бутиленгликольдинитрите из окрасившейся в темно-зеленый цвет жидкости выпали бесцветные хорошо растворимые в воде кристаллы.

По Ардену и Паулингу (<sup>4</sup>) одной из основных реакций горения метилнитрита является образование атомарного водорода при разложении формальдегида



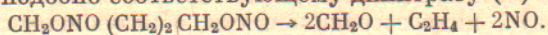
Атомы водорода реагируют с окисью азота, приводя к ее восстановлению (<sup>14</sup>)



Можно предположить, что аналогичные реакции существенны и при горении других нитритов. Согласно (<sup>7, 8, 15, 16</sup>) при распаде этилнитрита и ди-



нитритов этилен- и пропиленгликолей образуются значительные количества формальдегида. Динитрит 1,4-бутиленгликоля может дать формальдегид, разлагаясь подобно соответствующему динитрату <sup>(17)</sup>



При распаде динитритов 1,3- и 2,3-бутиленгликолей не было обнаружено формальдегида <sup>(7, 8)</sup>. При нагревании до 260—320° они давали ацетальдегид, не обладающий способностью к регенерации атомарного водорода. Соответственно, способность к горению двух последних нитритов гораздо ниже, чем остальных.

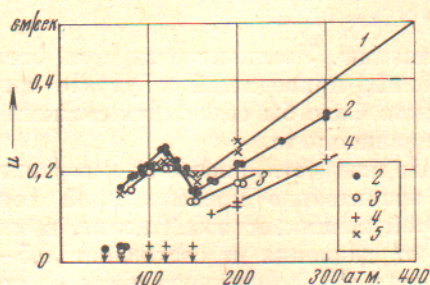


Рис. 2

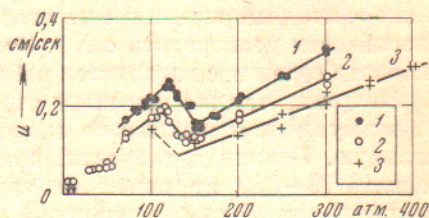
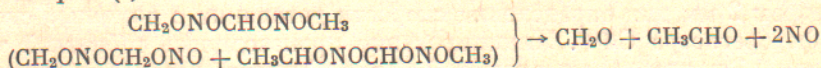


Рис. 3

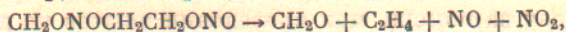
Рис. 2. Влияние давления на скорость горения 1,4-бутиленгликольдинитрита (1) и его смесей с 10—12% бензальдегида (2), масляного альдегида (3), *n*-декана (4) и нитробензола (5) (точки со стрелкой — затухание)

Рис. 3. Влияние давления на скорость горения изомеров — динитритов бутиленгликолей с 10—13% бензальдегида: 1,4- (1), 1,3- (2), 2,3- (3)

Для проверки предположения о важности состава продуктов первичного распада был проведен опыт с эквимолекулярной смесью динитритов этилен- и 2,3-бутиленгликолей. Эта смесь (в отсутствие влияния нитритов друг на друга) дает при распаде те же продукты, что и 1,2-пропиленгликольдинитрит <sup>(7)</sup>

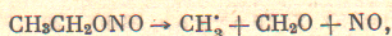


и в том случае, если скорость горения определяется составом продуктов первичного распада, они должны гореть одинаково. Результаты опытов показывают, что скорость горения смеси во всем изученном интервале давлений (50—300 ат) в точности равна скорости горения 1,2-динитрита (рис. 1). 1,3-Изомер, состав продуктов распада которого иной <sup>(8)</sup>



горит заметно быстрее.

Повышенную скорость горения этилнитрита можно связать с образованием метильных радикалов <sup>(15)</sup>



принимающих участие в реакциях (1).

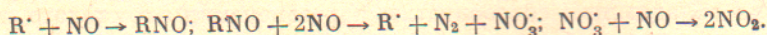
Эти результаты указывают на возможную причину инертности NO при горении нитратов. Можно думать, что в этом случае формальдегид реагирует с NO<sub>2</sub>, концентрация атомов водорода меньше, чем при горении нитритов, и восстановление NO идет хуже.

Опыты показывают, что при горении нитритов идут также иные реакции, облегчающие выделение заключенной в них энергии. В случае труднокипящих нитритов в жидкой фазе возможна реакция с нелетучими альдегидами, образующимися при распаде. Например, один из путей распада 1,4-бутиленгликольдинитрита приводит к образованию γ-оксимасляного альдегида <sup>(8)</sup>. Тот факт, что масляный альдегид, в отличие, например, от декана (рис. 2), не снижает скорости горения на первом

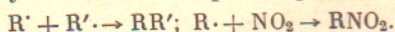


участке кривой  $u(p)$  и лишь относительно слабо уменьшает ее на втором, говорит в пользу этого предположения.

Другой реакцией является взаимодействие окиси азота (а быть может, и самих нитритов) с нитрозосоединениями, образующимися при распаде (6). Реакция нитрозосоединений с NO изучалась весьма детально (13). Она имеет вид



Скорость этого цепного процесса зависит от концентрации радикалов  $R \cdot$ , уменьшающейся при увеличении скорости реакций рекомбинации



Повышение давления облегчает рекомбинацию. Увеличивается при этом и скорость димеризации нитрозосоединений, приводящей к утрате ими способности реагировать с NO. Этим можно было бы объяснить снижение скорости горения с давлением, наблюдаемое на опыте.

Нитриты, так же как и другие взрывчатые жидкости, способны к горению на возмущенном режиме со скоростью, значительно превышающей нормальную. Величина скорости, при которой возникает возмущение, в интервале 70—350 ат почти не зависит от давления и составляет 0,5—0,6 г/см<sup>2</sup>·сек. Согласно теории Л. Д. Ландау (13), предельная скорость горения выше и пропорциональна  $\sqrt{p}$ . Следует заметить, однако, что применимость этой теории в данном случае сомнительна, так как давление перехода на возмущенный режим, вероятно, выше критического (для большинства органических жидкостей  $p_{кр} < 50$  ат). В ряде опытов на границе перехода от одного режима к другому наблюдались периодические колебания поверхности, частота которых не зависела от давления (при 70, 120 и 350 ат частота  $10 \pm 1$  гц). Скорость горения в большей части этих опытов не отличалась от нормальной.

Установлено, что жидкие нитриты способны не только к горению, но и к детонации. Опыты проводили в стальных трубках диаметром 10, длиной 100 мм (толщина стенки 10 мм) с 4—5 застекленными отверстиями диаметром 2 мм для определения скорости детонации с помощью скоростного фоторегистра СФР. Иницирование производилось таблеткой тетрила весом 1,3 г, диаметром и высотой 10 мм. Скорость детонации этиленгликольдинитрита 6,2; 6,4 км/сек, этилнитрита 4,3; 4,6, 1,4-бутиленгликольдинитрита 5 км/сек. 2,3-Бутиленгликольдинитрит в двух опытах не детонировал.

Авторы выражают благодарность Я. Б. Зельдовичу и Г. М. Шibaеву-Шутову за полезные соображения, высказанные при обсуждении работы, и И. В. Бабайцеву за помощь при проведении опытов по детонации.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
9 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М., 1957. 2 Я. Б. Зельдович, Ю. Х. Шаулов, ЖФХ, 20, 1359 (1946). 3 P. Gray, A. R. Hall, H. D. Wolfhard, Proc. Roy. Soc. A, 232, 389 (1955); P. Gray, A. Williams, VIII Symposium on Combustion, N. Y., 1962, p. 496. 4 E. A. Arden, J. Powling, Combustion and Flame, 2, 55 (1958). 5 E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 2nd Ed., 1, N. Y., 1954. 6 J. B. Levy, J. Am. Chem. Soc., 78, 1780 (1956); Ind. Eng. Chem., 48, 762 (1956). 7 L. P. Kuhn, L. DeAngelis, J. Am. Chem. Soc., 76, 328 (1954). 8 L. P. Kuhn, R. Wright, L. DeAngelis, J. Am. Chem. Soc., 78, 2719 (1956). 9 Л. Гаттерман, И. Г. Виланд, Практические работы по органической химии, М., 1948. 10 А. И. Гольбиндер, Лабораторные работы по курсу теории ВВ, М., 1963. 11 P. Gray, P. Rathbone, A. Williams, J. Chem. Soc., 1960, 3932; 1961, 2620. 12 Vamberger, Ber., 89, 506 (1897). 13 M. I. Christie, C. Gilbert, M. A. Voisey, J. Chem. Soc., 1964, 3147; M. I. Christie, J. S. Frost, M. A. Voisey, Trans. Farad. Soc., 1964, 674. 14 А. И. Розловский, ЖФХ, 30, 1444 (1956). 15 F. O. Rice, E. L. Radowskas, J. Am. Chem. Soc., 57, 350 (1935). 16 Б. Н. Кондриков, Сборн. Теория ВВ, М., 1963. 17 J. Powling, W. A. W. Smith, Combustion and Flame, 2, 157 (1958). 18 Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 14, 240 (1944).