

А. Е. ФОГЕЛЬЗАНГ, В. Я. АДЖЕМИАН, Б. С. СВЕТЛОВ

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОКИСЛИТЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ ВО ВЗРЫВЧАТОМ СОЕДИНЕНИИ, НА СКОРОСТЬ ЕГО ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 21 I 1971)

Исследовано горение перманганата, периодата, иодата, бромата, хлората, нитрита, би- и трихромата аммония. Обнаружено, что скорость горения в широком интервале давлений тем больше, чем выше реакционная способность окислителя, содержащегося в молекуле соли.

Ранее (<sup>1, 2</sup>) было показано, что взрывчатые вещества (в. в.) с окислителем  $Cl^{7+}$  горят почти на порядок быстрее аналогичных соединений с  $N^{5+}$ . Однако высокую скорость горения перхлоратов можно объяснить как большой активностью окислов хлора, так и улучшением энергетических характеристик ведущей стадии, поскольку у них (<sup>3</sup>) в отличие от нитросоединений (<sup>3-5</sup>) реакция не останавливается на продуктах неполного восстановления. Выяснить, какой из факторов оказывает основное влияние, можно, исследовав горение соединений, содержащих в молекуле активный окислитель, но имеющих низкую теплоту взрывчатого превращения и наоборот. В качестве модели таких в. в. были выбраны аммониевые соли неорганических кислот — вещества, имеющие одинаковую горючую часть молекулы, но различающиеся устойчивостью, теплотой взрывчатого превращения и реакционной способностью группы, содержащей окислитель. Возможность горения некоторых солей аммония была показана А. А. Шидловским (<sup>6-8</sup>), однако только перхлорат изучен достаточно подробно (<sup>9</sup>). Горение перманганата, периодата и бромата вообще не изучалось, а данные по иодату, нитриту, би- и трихромату очень скудные.

Опыты проводили в бомбе постоянного давления, скорость горения фиксировали фоторегистром (собственное свечение) или кинокамерой (отраженный свет). Заряды прессовали в трубки из оргстекла до относительной плотности 0,95—0,99 и сжигали сразу после приготовления.

Нитрит, хлорат и трихромат аммония получали согласно (<sup>9, 10, 11</sup>). Иодат и бихромат — реактивы марки «чистый», а периодат — «для лабораторных работ». Перманганат аммония получали из сульфата аммония и перманганата бария, а бромат аммония — из бромноватой кислоты и насыщенного спиртового раствора аммиака.

Наибольшую скорость горения (рис. 1а, табл. 1) практически при всех давлениях имеет перманганат аммония, содержащий в молекуле самый активный (если судить по величине окислительного потенциала) окислитель —  $Mn^{7+}$ . Зависимость  $u(p)$  периодата и иодата аммония приведена на рис. 1б. Периодат способен к горению при давлении 0,5 ат ( $u_m = 1,5$  г / (см<sup>2</sup>·сек)). Скорость горения при атмосферном давлении (1,2 см / сек) близка к скорости горения гремучей ртути (<sup>12</sup>). Уменьшение валентности иода, входящего в молекулу соли, от +7 до +5 приводит к резкому снижению активности окислителя и соответственно скорости горения. Иодат аммония горит приблизительно в 30 раз (100 ат) медленнее периодата. Противоположная картина наблюдается при переходе от  $Cl^{7+}$  к  $Cl^{5+}$  и от  $N^{5+}$  к  $N^{3+}$  (рис. 1в). Хлорат аммония горит значительно быстрее перхлората. Нитрит аммония способен гореть при давлении 0,55 ат ( $u_m = 0,03$  г / (см<sup>2</sup>·сек)), а при высоких давлениях его скорость только в 1,5 раза ниже, чем у хлората, нитрат аммония не горит даже при

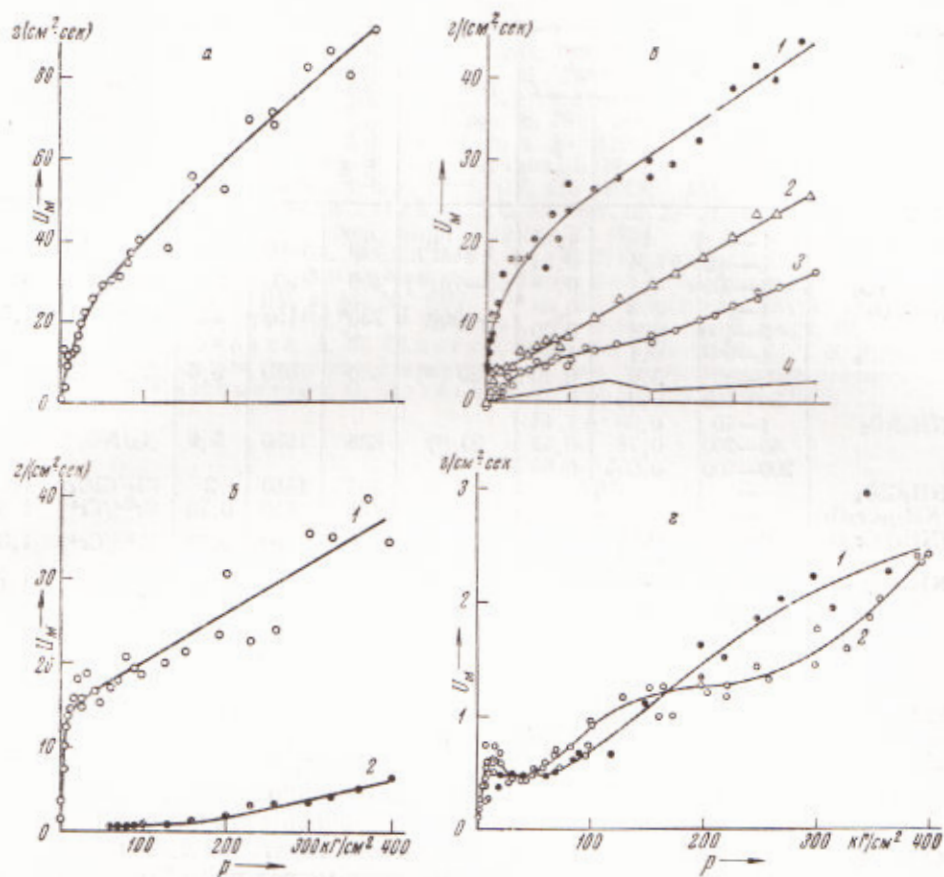


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления. а — перманганат аммония; б — периодат (1) и иодат аммония (2); в — бромат (1), хлорат (2), нитрит (3) и перхлорат аммония (4); г — бихромат (1) и трихромат аммония (2)

давлении 1000 ат (<sup>13</sup>). Бромат аммония, имеющий очень активный окислитель  $\text{Br}^{3+}$ , горит не только быстрее нитрита и хлората, но и быстрее периодата. Скорость горения при атмосферном давлении  $4 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ . Бихромат аммония (рис. 1г) начинает гореть при 20 ат ( $u_m = 0,46 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ ). Трихромат аммония в отличие от бихромата способен к горению при атмосферном давлении ( $u_m = 0,13 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ ). Однако при давлении выше 20 ат скорости горения бихромата и трихромата, солей с одинаковым окислителем  $\text{Cr}^{6+}$ , близки.

При горении  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$  образуется большое количество  $\text{MnO}_2$ . Горение  $\text{NH}_4\text{IO}_4$  в области низких давлений сопровождается образованием  $\text{J}_2\text{O}_5$ . Иод почти не выделяется. При повышении давления основным продуктом становится  $\text{J}_2$ . При горении хроматов получается  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а иодата —  $\text{J}_2$ . Вторичное пламя у перманганата, бромата, хлората и нитрита на фотографиях не обнаружено. Иодаты горят почти без свечения.

Сопоставление исследованных веществ (табл. 1) показывает, что скорость горения в широком интервале давлений независимо от температуры горения и устойчивости соли тем больше, чем выше реакционная способность окислителя, содержащегося в молекуле. В газах также с большей скоростью горят смеси с более активным окислителем (<sup>18</sup>). Выразив активность окислителя в виде окислительного потенциала ( $E_0$ ) \*, можно заме-

\* Пока нет иных возможностей характеризовать реакционную способность окислителя.

Таблица 1

Вещество	Зависимость скорости горения $v_M(p) = ap^b$			Температура вспышки, °C	Теплота реакции $Q_p$ , ккал/кг (°)	Температура горения $T$ , °K (расчет)	Скорость горения, г/см <sup>2</sup> ·сек, при 100 ат	Стандартный окислительный потенциал $E_0$ , в (17)
	интервал давлений, ат	a	b					
NH <sub>4</sub> MnO <sub>4</sub>	1—7 7—400	1 3,4	1,15 0,54	130 (15)	550	1400	38	MnO <sub>2</sub> /MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 1,70
NH <sub>4</sub> BrO <sub>3</sub>	1—400	4,1	0,38	65—70 (16)	400	1900	24	Br <sub>2</sub> /BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1,52
NH <sub>4</sub> JO <sub>4</sub>	1—5 5—400	3,3 8,4	0,68 0,20	~200	235*	1150	22	JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /JO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 1,54
NH <sub>4</sub> ClO <sub>2</sub>	1—9 9—30 30—400	0,1 3,0 0,36	1,62 0,10 0,71	130 (15)	490	1650	8,6	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1,47
NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	1—40 40—200 200—400	0,06 0,78 0,055	1,14 0,43 0,94	90 (8)	825	1850	5,6	N <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 1,45
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	—	(14)	—	315 (15)	395	1450	2	Cl <sub>2</sub> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 1,39
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	—	—	—	190 (16)	165	850	0,76	Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>6+</sup> 1,33
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20—60 60—400	0,46 0,01	0 0,43	240 (15)	300	1200	0,70	Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>6+</sup> 1,33
NH <sub>4</sub> JO <sub>3</sub>	70—160 160—400	9,3·10 <sup>-3</sup> 3,6·10 <sup>-5</sup>	0,92 2,0	150 (15)	75	750	0,65	J <sub>2</sub> /JO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 1,19

Примечание. Разложение до J<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, при разложении до J<sub>2</sub>O<sub>9</sub> = 134 ккал/кг.

тять, что скорость горения резко растет с увеличением последнего. Обнаруженная зависимость, по-видимому, не случайна, поскольку горение — типичная реакция окисления — восстановления, а  $E_0$  дает возможность судить об относительной силе окислителей. Однако если рассматривать вопрос шире, то наличие в соединении даже очень активного окислителя еще не всегда будет означать, что оно должно гореть быстро, и наоборот, так как, с одной стороны, реакция окисления может не пойти с большой скоростью или из-за низкого теплового эффекта или вследствие значительных кинетических трудностей. С другой стороны, скорость реакции с малоактивным окислителем можно увеличить с помощью катализаторов, правда скорость горения существенно поднять таким образом не удается, тогда как увеличение реакционной способности окислителя, содержащегося в молекуле в.в. или газовой смеси (18), приводит к повышению ее на порядок и более.

Очень сильное влияние активности окислителя на скорость горения исследованных соединений позволяет предположить, что наиболее медленной стадией в этом случае является окислительно-восстановительная реакция, а первая стадия — распад исходного вещества — подстраивается под ее скорость. Следует однако иметь в виду, что при переходе реакционной способности окислителя через некоторый предел, скорость может уже определяться кинетикой первой стадии. Причем, чем ниже температура во фронте, тем раньше может быть достигнут предел и наоборот, так как реакция окисления — восстановления, как правило, идут с более низкой энергией активации по сравнению с реакциями распада.

Малой энергией активации реакций окисления следует, вероятно, объяснить и то, что величина скорости горения исследованных солей определяется в основном не температурой горения, а реакционной способностью окислителя.

Авторы выражают благодарность акад. Я. Б. Зельдовичу за ценные советы и замечания.

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

Поступило  
18 I 1971

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг, ДАН, 185, 856 (1969).  
<sup>2</sup> А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов, ДАН, 192, № 6 (1970). <sup>3</sup> К. К. Андреев, Термическое разложение и горение ВВ, М., 1966. <sup>4</sup> Я. Б. Зельдович, Ю. Х. Шаулов, ЖФХ, 20, 1359 (1946). <sup>5</sup> К. К. Андреев, М. С. Плясунов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 8, № 5, 586 (1963). <sup>6</sup> А. А. Шидловский, С. А. Оранжереев, ЖПХ, 26, № 1, 25 (1953). <sup>7</sup> А. А. Шидловский, Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., 3, № 3, 405 (1960). <sup>8</sup> А. А. Шидловский, А. Ф. Шмагин и др., ДАН, 181, 415 (1968); ЖПХ, 43, № 2, 434 (1970).  
<sup>9</sup> P. W. M. Jacobs, H. W. Whitehead, Chem. Rev., 69, 551 (1969). <sup>10</sup> Г. Брауер, Руководство по препаративной неорг. химии, М., 1956. <sup>11</sup> E. Jäger, G. Kruss, Ber., 22, 2034 (1889). <sup>12</sup> А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева, ДАН, 33, 41 (1941); 52, 507 (1946). <sup>13</sup> К. К. Андреев, А. П. Глазкова, Тр. Московск. хим.-технол. инст., Сборн. Теория ВВ, в. 53, М., 1967. <sup>14</sup> А. П. Глазкова, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 5, 121 (1963). <sup>15</sup> H. Kast, Zs. Schiess, u. Sprengs, 22, 6 (1927).  
<sup>16</sup> А. А. Шидловский, А. Ф. Шмагин, ЖНХ, 14, 2329 (1969). <sup>17</sup> В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., 1954. <sup>18</sup> J. Sambourien, G. Moreau et al., AIAA J., № 3, 594 (1970).