

В. Г. ВОРОНКОВ, А. А. ПАВЛОВ, А. С. РОЗЕНБЕРГ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПАРОВ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 I 1973)

Изучение кинетики и механизма распада азотистоводородной кислоты представляет интерес в связи с поисками систем для п.-к. химических лазеров ⁽¹⁾. Однако, несмотря на весьма значительное количество работ, посвященных распаду HN_3 , в настоящее время нет единого мнения о природе взрывного распада HN_3 ⁽²⁾. Нами проведено изучение термического воспламенения паров HN_3 в цилиндрическом кварцевом сосуде ($S/V = 2 \text{ см}^{-1}$) методом выпуска в интервале температур $300\text{--}840^\circ\text{C}$ при давлениях $30\text{--}10^{-2}$ тор. При выпуске паров в нагретый сосуд (выше 300°) наблюдается свечение, характер которого зависит от давления ее паров. Существуют критические давления HN_3 , выше которых наблюдается яркая короткая вспышка, пламя при этом всегда распространяется по находящимся при комнатной температуре коммуникациям, вплоть до капилляров с внутренним диаметром 0,5 мм. При давлениях ниже этого предела с длительностью в десятки минут различается слабое свечение, которое можно наблюдать и при давлениях порядка 10^{-2} тор. Яркость этого свечения с ростом температуры увеличивается, а длительность падает до долей секунды.

Граница между этими двумя явлениями, как и в ⁽²⁾, отнесена нами к пределу самовоспламенения и воспроизводимо определена до 840° с точностью $\pm 0,5$ тор. Полученная предельная кривая приведена на рис. 1 в координатах $P_{\text{HN}_3}^0 - T$, где $P_{\text{HN}_3}^0$ — начальное давление кислоты, T — температура стенок реакционного сосуда. На этом же рисунке приведены результаты исследования ⁽²⁾, полученные в сходных условиях (в ⁽²⁾ применен сосуд с $S/V = 0,6 \text{ см}^{-1}$), а также представлена зависимость величины $\lg P_{\text{HN}_3}^0 / T$ от обратной температуры. В этих координатах ветвь АВ предела термического самовоспламенения можно описать уравнением $\lg P_{\text{HN}_3}^0 / T = 3400 / T - 5,7$.

Такого вида границы самовоспламенения (рис. 1) для индивидуальных взрывчатых веществ обнаружены впервые, хотя они известны для горения кислородных смесей углеводородов различных классов ⁽³⁾. Наблюдая за скоростью разложения HN_3 под пределом по поглощению при $\lambda \approx 230 \text{ мк}$ удалось установить, что при низких температурах в разложении HN_3 имеются значительные периоды индукции. При температурах, меньших 290° , в течение 1 часа распада HN_3 обнаружить не удастся, а при $T = 300^\circ\text{C}$ и $P_{\text{HN}_3}^0 = 25$ тор период индукции достигает 21 мин. При повышении температуры длительность периода индукции сокращается до долей секунды. По истечении периода индукции убыль концентрации HN_3 быстро начинает следовать кинетике первого порядка. Температурная зависимость эффективной константы скорости разложения под пределом имеет следующий вид (рис. 1): $k_{\text{эфф}} = 10^{12} \exp(-41000 / RT) \text{ сек}^{-1}$.

Было исследовано влияние аргона на положение предела воспламенения HN_3 в области низкотемпературной ветви предела (участок АВ) и установлено, что добавление инертного газа Ar снижает предельное дав-

ление воспламенения. Концентрационные пределы воспламенения смесей HN_3-Ar для различных температур приведены на рис. 2.

Расширение области самовоспламенения и понижение предела при добавлении к парам HN_3 Ar может свидетельствовать о наличии нижнего предела цепного воспламенения с обрывом цепи в диффузионной области. Исследованиями последних лет экспериментально показано ⁽¹⁾, что в процессе распада HN_3 образуются колебательно возбужденные молекулы азота ($\tilde{\text{N}}_2$), которые, возможно, являются носителями материально-энергетической цепи ⁽⁴⁾. Одним из путей, приводящих к эффективной передаче возбуждения от $\tilde{\text{N}}_2$ к HN_3 , может быть почти резонансный обмен энергией ⁽⁵⁾, в результате чего происходит колебательная накачка $\text{HN}_3(\nu_2)$. Другим путем, на наш взгляд, может оказаться способность $\tilde{\text{N}}_2$ при соударении с HN_3 образовывать комплекс пентазол, HN_5 . Основанием для предположения о существовании пентазола служат данные об образовании фенилпентазола и структур, содержащих несколько атомов азота в цикле. Они легко получают из производных HN_3 и соответствующих веществ, содержащих кратные связи ⁽⁶⁾. По аналогии можно ожидать, что взаимодействие $\tilde{\text{N}}_2$ с HN_3 даст химический комплекс HN_5 . Это в дальнейшем может привести либо к непосредственному образованию NH -радикала по реакции $[\text{HN}_5] \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{NH}$, либо к его образованию через возбужденную молекулу азотистоводородной кислоты $\tilde{\text{N}}_2 + \text{HN}_3 \rightarrow [\text{HN}_5] \rightarrow \tilde{\text{N}}\tilde{\text{N}}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + 2\text{N}_2$.

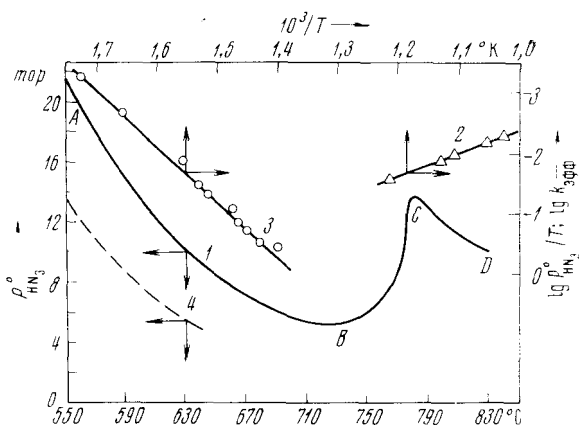


Рис. 1. Предел воспламенения HN_3 : 1 — по нашим данным, 4 — по данным ⁽²⁾, 2 — анаморфоза участка AB предела воспламенения, 3 — зависимость $\lg k_{3\text{ф}}$ от температуры

В последнем случае, по-видимому, возможна и накачка $\text{HN}_3(\nu_2)$, наблюдавшаяся в ⁽⁵⁾.

Принимая во внимание возможные различия в реакционной способности NH -радикала различной мультиплетности ⁽⁴⁾, можно предложить схему реакции термического распада HN_3 , качественно согласующуюся с экспериментальными данными настоящей работы и способную формально описать как кривую рис. 1, так и кривую рис. 2.

$\text{N}_2 + \text{HN}_3 \rightarrow [\text{HN}_5] \rightarrow \tilde{\text{N}}\tilde{\text{N}}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + 2\text{N}_2$.

В последнем случае, по-видимому, возможна и накачка $\text{HN}_3(\nu_2)$, наблюдавшаяся в ⁽⁵⁾.

Принимая во внимание возможные различия в реакционной способности NH -радикала различной мультиплетности ⁽⁴⁾, можно предложить схему реакции термического распада HN_3 , качественно согласующуюся с экспериментальными данными настоящей работы и способную формально описать как кривую рис. 1, так и кривую рис. 2.

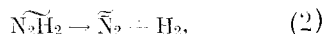
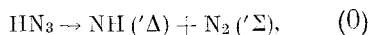
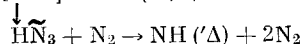
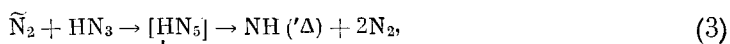
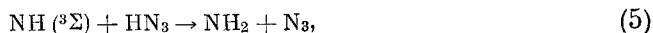


Рис. 2. Влияние Ar на предел воспламенения HN_3 при температурах: -495° (1); -535° (2), -547° (3), -630° C (4)



(или резонансная передача энергии от $\tilde{\text{N}}_2$ к HN_3)



Процессы гибели активных частиц. (6)

С ответственной за разветвление реакцией (2) конкурирует процесс (4), роль которого по мере повышения температуры должна возрастать. До тех пор, пока вклад стадии (4) пренебрежимо мал, предельное давление самовоспламенения падает с повышением температуры (участок *AB* рис. 1). По мере увеличения T $w_1/w_2 = A_1/A_2 \exp(-E_1 + E_2)$ становится больше, а разветвления все более редкими. Предел самовоспламенения при этом возрастает (*BC*, рис. 1). Увеличение предела ограничено сверху давлением, при котором достигается условие теплового взрыва (⁷), который может определять дальнейший ход предельной кривой (*CD*, рис. 1). Если обрыв цепи лимитируется диффузией активного центра к стенке, то добавление *Ag* может приводить к снижению предела (рис. 2).

Заметим, что несмотря на высокую энергию $\text{HN}=\text{NH}$ -связи в молекуле динимина (100 ккал/моль) (⁸), вероятность распада по этой связи при взрыве HN_3 может быть достаточно высока для того, чтобы конкуренция стадий (2) и (4) при наших рабочих температурах была возможна. Весьма значительный тепловой эффект реакции (1), равный 120 ккал/моль (^{8, 9}), дает возможность предположить, что оба ее продукта могут получиться в колебательно возбужденных состояниях. Наиболее вероятно сосредоточение избыточной колебательной энергии динимина на валентной $\text{HN}=\text{NH}$ -связи (¹⁰), что может приводить к повышению вероятности распада динимина по пути (4).

На различие в механизме распада HN_3 в разных температурных областях указывают и эксперименты по разложению HN_3 в ударных волнах, где (³) граничная температура находится вблизи 1100° К. Ниже этой температуры существенную роль играют радикальные реакции; при высоких температурах первичным продуктом распада HN_3 является $\text{NH} (^{\prime}\Delta)$, а при достаточно низких следует ожидать образования $\text{NH} (^3\Sigma^-)$ как первичного продукта (⁵). Исходя из этого можно было бы связать экстремальный характер предела термического самовоспламенения HN_3 с первичным актом распада. Однако практическое совпадение параметров найденной нами $k_{\text{эфф}}$ для разложения HN_3 при низких температурах и соответствующих величин (⁵) константы скорости реакции $\text{HN}_3 \rightarrow \text{NH} (^{\prime}\Delta) + \text{N}_2 (^1\Sigma)$ дают возможность предположить, что спиново запрещенный путь имеет существенно меньшую скорость на нашем температурном интервале. При этом приходится помнить о том, что $k_{\text{эфф}}$ может относиться не к первичной стадии, если не она является лимитирующим процессом медленного разложения азотистоводородной кислоты под пределом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Джиджеев, В. И. Марков и др., ЖЭТФ, 57, 411 (1969); Н. Г. Басов, В. В. Громов и др., Письма ЖЭТФ, 10, 5 (1969). ² D. Gray, T. C. Waddington, Nature, 179, 576 (1957). ³ А. С. Соколик, С. Я. Яптовский, ЖФХ, 20, 13 (1946); А. С. Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, М., 1960.
- ⁴ В. И. Воронков, А. С. Розенберг, ДАН, 177, 835 (1967); А. С. Розенберг, Кандидатская диссертация, МГУ, 1969. ⁵ И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Можухин, Кинетика и катализ, 13, 4 (1972). ⁶ А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов, Начала органической химии, 2, М., 1970, стр. 318. ⁷ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958. ⁸ S. Foner, R. Hudson, J. Chem. Phys., 28, 179 (1958). ⁹ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник под редакцией В. П. Глушко, М., 1962. ¹⁰ В. Н. Кондратьев, Кинетика газовых химических реакций, М., 1958.