

УДК 541.427.6 : 126

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Е. ФОГЕЛЬЗАНГ, Б. С. СВЕТЛОВ, В. Я. АДЖЕМЯН,
С. М. КОЛЯСОВ, О. И. СЕРГИЕНКО

О ГОРЕНИИ НИТРО- И НИТРОЗОАМИНОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 XI 1973)

Активность окислителя, образующегося при распаде взрывчатого соединения (1-3), оказывает существенное влияние на величину скорости горения. Можно поэтому ожидать, что N-нитроамины, при разложении которых образуется большое количество закиси азота (4, 5), будут гореть быстрее C- и O-нитросоединений, у которых окислитель выделяется главным образом в виде двуокиси азота (6, 7), поскольку газовые смеси на основе N₂O горят быстрее аналогичных смесей с NO₂ (8). Для того чтобы провести сопоставление скоростей горения указанных соединений, необходимо было исследовать горение N-нитроаминов, так как данные по скоростям горения последних практически отсутствуют (9, 10). C- и O-нитросоединения исследованы достаточно подробно (9, 11, 12).

Опыты проводили в бомбе постоянного давления по методике (1). Измерение температуры горения микротермопарами проводили по методике (13).

Для веществ, приведенных в табл. 1, проводился анализ газообразных продуктов разложения. Видно, что при разложении азо- и гидразобис-нитроформамидинов, так же как и при распаде других N-нитроаминов (4, 5), образуется значительное количество N₂O.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов распада, об. %

Вещество	Метод анализа	Т-ра опыта, °C	N ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	CO	CO ₂
Азо-бис-нитроформамидин		133	38	52	0	0	0	10
Гидразо-бис-нитроформамидин	Масс-спектрометрия	133	45	31	0	0	0	24
Гексоген (т)		195	36	37	5	0	11,2	10,8
Гексоген (ж)		210	38	33	5,3	0	12,7	11
Циклотриметилентринитроазоамин *		110	44,5	5,2	49,5	0	0	0,8
Нитрозогуанидин *	Хроматография	130	98,8	0,9	0	0	0	0,3

* Анализы проводились Б. А. Лурье.

Для сравнения N-нитроаминов (табл. 2) и C- и O-нитросоединений построим зависимость скорости горения N-, O-, C-нитросоединений при 400 ат от расчетной температуры горения. Как видно из рис. 1, нитроамины — соединения, содержащие связи азот — азот, горят в два — четыре раза быстрее C- и O-нитросоединений, имеющих близкую температуру горения *. Такое различие в скоростях горения не может быть отнесено за счет устойчивости рассмотренных соединений, поскольку циклотриметилентетра-

* При других давлениях получаются аналогичные зависимости.

нитроамин и гексоген, например, более устойчивы, чем тетранитроанилин (температура вспышки $\sim 200^\circ\text{C}$) и ТЭН (⁹). В то же время N-нитроамины горят быстрее С- и О-нитросоединений примерно во столько же раз, во сколько газовые смеси с окислителем N_2O горят быстрее смесей с NO_2 .

Разница между N-нитро и С-нитросоединениями прослеживается еще более четко, если сопоставить скорости горения изомеров мононитроанилинов (рис. 2) — веществ, имеющих одинаковый состав, но различающихся положением нитрогруппы в молекуле. При переходе от С-нитроанилинов

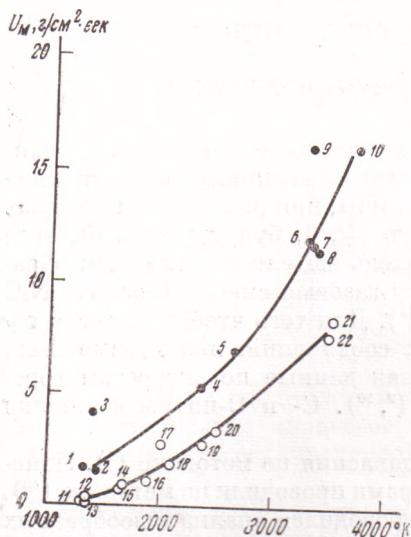


Рис. 1. Зависимость скорости горения N-нитро и С- и О-нитросоединений от расчетной температуры горения при 400 ат:
1 — нитрогуанидин, 2 — тетраметиленди-
нитроамин, 3 — N-нитроанилин, 4 — нит-
ромочевина, 5 — этилендинитроамин, 6 —
гидразо-бис-нитроформамидин, 7 — гексо-
ген, 8 — циклотетраметилентетранитро-
амин, 9 — метилендинитроамин, 10 — азо-
бис-нитроформамидин, 11 — n-нитроани-
лин, 12 — o-нитроанилин, 13 — m-нитро-
анилин, 14 — динитротолуол, 15 — динит-
роанилин, 16 — динитробензол, 17 — тро-
тил, 18 — тринитроанилин, 19 — тринитро-
бензол, 20 — тринитрофенол, 21 — тетра-
нитроанилин, 22 — ТЭН, 23 — циклотриме-
тилентринитроазомин

(расчетные температуры горения при 100 ат 1340—1350°К) к N-нитроанилину ($T_r=1390^\circ\text{K}$) скорость горения возрастает более чем на порядок.

При горении N-нитросоединений вторичного пламени, характерного для С- и О-нитросоединений, баллиститных порохов (⁹) и газовых смесей с

Таблица 2

Зависимость скорости горения $U_m = BP^v$

Взрывчатое соединение	Плотность заряда, г/см ³	Интервал давлений, ат	B	v
Метилендинитроамин	1,7	1—400	$1,15 \cdot 10^{-1}$	0,825
Этилендинитроамин	1,75	6—20	$9,86 \cdot 10^{-2}$	0,57
		20—400	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,81
Тетраметилендинитроамин	1,41	10—400	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,68
Циклотетраметилентетранитроамин	1,72	3—400	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,91
Нитромочевина	1,69	3—400	$3 \cdot 10^{-2}$	0,865
Нитрогуанидин	1,7	20—45	$5,6 \cdot 10^{-7}$	3,35
		45—400	$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,9
Азо-бис-нитроформамидин	1,67	1—50	$U_m = -1,3 + 2,3 P^{0,39}$	
		50—100	$3,4 \cdot 10^{-1}$	0,78
		100—250	5,0	0,2
Гидразо-бис-нитроформамидин	1,38	1—100	$U_m = 0,3 + 0,07 P^{0,44}$	1,28
		100—200	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
		200—400	2,7	0,24

двуокисью азота (⁸), на фотографиях обнаружено не было. Измерение температуры горения при атмосферном давлении показало, что в случае нитрогликоля, метилнитрата и тетранитроанилина температура ~ 1200 , ~ 1300 , $\sim 1300^\circ\text{K}$ — почти в три раза ниже расчетной (3400, 3200, 3100°К). Температура горения гексогена и циклотетраметилентетранитроамина (диаметр

заряда 10 мм) выше 2400° К *. Кроме того, как показано в работе (14), при горении гексогена, в отличие от С- и О-нитросоединений, в продуктах горения практически отсутствует окись азота.

Если предположить, что ведущей при горении N-нитросоединений является бимолекулярная реакция (для большинства соединений ν близко к единице), идущая при максимальной температуре, и отложить данные, приведенные на рис. 1 в координатах $\lg U_{\nu} \sqrt{(T_r - T_0)^3 / T_r^4 - 1 / T_r}$, как это сделано в (15), то точки удовлетворительно ложатся на прямую с тангенсом угла наклона, который отвечает энергии активации 16 ккал/моль. Эта величина близка к энергии активации восстановления N_2O в пламени (16, 17).

Интересно отметить, что замена нитрогруппы на нитрозогруппу в гексогене приводит к значительному снижению скорости (рис. 3), в то время

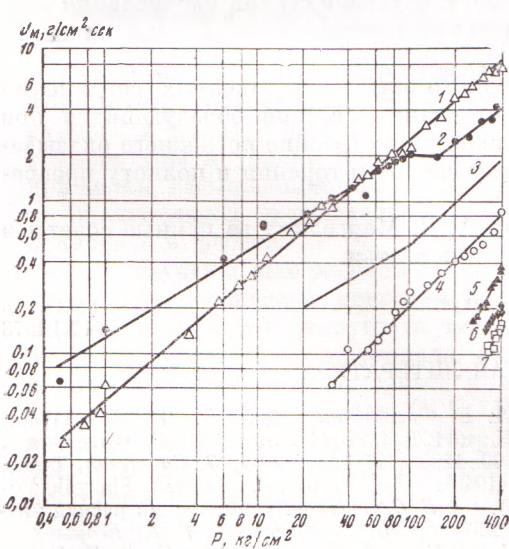


Рис. 2

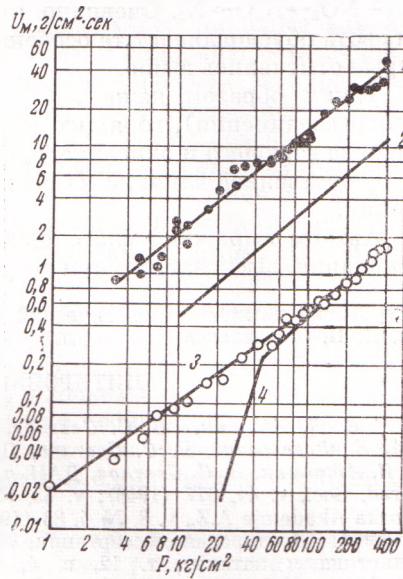


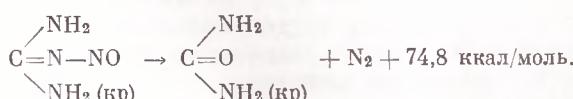
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $U(P)$ нитропроизводных анилина: тетранитроанилина (1), N-нитроанилина (2), тринитроанилина (3), динитроанилина (4), m-нитроанилина (5), n-нитроанилина (6), o-нитроанилина (7)

Рис. 3. Зависимость $U(P)$ нитрозогуанидина (1), гексогена (2), циклотриметилен-тринитрозоамина (3), нитрогуанидина (4)

как нитрозогуанидин горит не только быстрее нитрогуанидина, но и всех рассмотренных N-нитроаминов.

Различное влияние, которое оказывает замена нитрогруппы на нитрозогруппу в гексогене и нитрогуанидине, можно объяснить, если сравнить состав продуктов, образующихся при разложении N-нитрозосоединений (табл. 1). В продуктах распада циклотриметилентринитрозоамина содержится значительное количество NO , тогда как при распаде нитрозогуанидина образующиеся газы на 99% состоят из N_2 . Вероятно, при горении циклотриметилентринитрозоамина основным окислителем служит окись азота, а при горении нитрозогуанидина ведущей реакцией может служить:



* При этой температуре сгорала термопара.

Относительно высокие скорости горения N-нитросоединений и газовых смесей с окислителем N_2O , а также отсутствие при их горении вторичного пламени, характерного для C- и O-нитросоединений и газовых смесей с NO_2 , объясняются, по-видимому, тем, что при горении C- и O-нитросоединений азот восстанавливается по схеме $R-NO_2 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2$. Причем малая реакционная способность окиси азота при горении, связанная с тем, что восстановление NO требует участия в реакции двух молекул, содержащих азот* (¹⁸), так как бимолекулярные реакции с окисью азота, приводящие к разрыву связи N—O, идут с поглощением тепла из-за образования атомарного N, обусловливает наличие темной зоны. Это, в свою очередь, приводит к тому, что C- и O-нитросоединения не в состоянии использовать весь запас энергии для распространения процесса. Готовая в N-нитроаминах группировка азот — азот несколько меняет путь восстановления окислителя $RN-NO_2 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$. Очевидно, именно отсутствие стадии раскисления окиси азота обусловливает те особенности при горении N-нитросоединений, которые отмечались выше.

Таким образом, даже внутри одного класса взрывчатых соединений (нитросоединений), горящих за счет взаимодействия образующихся при распаде горючего и окислителя, активность и строение последнего оказывает существенное влияние на величину скорости горения и полноту превращения.

Авторы выражают благодарность А. Д. Марголину за ценные советы и замечания, высказанные при обсуждении статьи.

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

Поступило
14 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг, ДАН, т. 185, 856 (1969).
- ² А. Е. Фогельзанг, Б. С. Светлов, ДАН, т. 192, 1322 (1970). ³ А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов, ДАН, т. 199, 1296 (1971). ⁴ A. J. B. Robertson, Trans. Farad. Soc., v. 44, 677 (1948); v. 45, 85 (1949). ⁵ I. Feltun, I. Simecek, Sbornik Vojenska Akademie A.Z., v. 8, № 4, 83 (1960). ⁶ Б. С. Светлов, Термический распад нитроэфиров, Докторская диссертация, М., 1970. ⁷ Ю. Я. Максимов, Г. И. Егорычева, Кинетика и катализ, т. 12, в. 4, 821 (1971). ⁸ W. G. Parker, H. G. Wulfard, IV Symp. (Intern.) on Comb., Baltimore, 1953, p. 420. ⁹ К. К. Андреев, Термическое разложение и горение ВВ, «Наука», 1966. ¹⁰ T. W. Taylor, Comb. and Flame, v. 6, № 2, 103 (1962). ¹¹ А. П. Глазкова, А. И. Терешкин, ЖФХ, т. 35, 1622 (1961). ¹² Б. Н. Кондриков, Е. М. Свиридов, Физ. горения и взрыва, № 2, 204 (1971). ¹³ А. Д. Марголин, А. Е. Фогельзанг, там же, № 2, 10 (1966). ¹⁴ К. К. Андреев, М. С. Плясунов, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 8, 586. ¹⁵ Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова, Б. С. Самсонов, Физ. горения и взрыва, т. 9, № 1 (1973). ¹⁶ C. P. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., v. 63, 1154 (1959); X Symp. (Intern.) on Comb., 1964, p. 489. ¹⁷ H. W. Melville, J. Chem. Soc., 1934, 1243. ¹⁸ А. И. Розловский, ЖФХ, т. 30, 912 (1956).

* Известно, что взаимодействие NO с водородом и окисью углерода протекает по третьему порядку.