

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Б. С. Светлов, В. А. Коробан

(Москва)

Термическое разложение перхлората аммония (ПХА) представляет определенный интерес со многих точек зрения. Несмотря на большое число работ по этому вопросу, представления о химизме распада, имеющиеся в них, не всегда достаточно обоснованы. Так, гипотеза о распаде ПХА в результате переноса электрона оказывается малоубедительной хотя бы потому, что сродство с электроном радикала ClO_4^- (5,81 эв [1]) выше, чем энергия ионизации NH_4^+ (3,96 эв). Отсюда тепловое возбуждение этого процесса в кристалле маловероятно. С другой стороны, ряд фактов показывает, что при низкой температуре распад ПХА может протекать через диссоциацию на аммиак и хлорную кислоту. Это прежде всего сравнительно малая теплота диссоциации [2], торможение распада аммиаком и накопление хлорной кислоты [3]. Исходя из предположения о диссоциации как ведущем процессе распада ПХА, в настоящей работе основное внимание уделяется выяснению состава продуктов распада и их роли в химическом превращении ПХА, что, как правило, не учитывалось ранее [3—6]. В связи с этим распад изучался манометрическим методом при относительно низкой температуре (130—210° С).

Опыты показали, что на разложение ПХА существенным и сложным образом влияла степень заполнения реакционного сосуда [7—9]. Так, разложение вещества прекращалось при определенном для данной температуры давлении газообразных продуктов (при 130, 150, 170° С давление составляло 1100, 1500 и 2200 мм рт. ст. соответственно), слабо зависящем от m/V . Эвакуация продуктов при температуре опыта после достижения этого давления привела к возобновлению распада без индукционного периода со скоростью, близкой к максимальной скорости газообразования в обычных опытах. Степень разложения к моменту его прекращения изменялась от долей процента при $m/V=10^{-1}$ г/см³ до 70% при $m/V=2,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³, а скорость газообразования характеризовалась двумя максимумами. Ускорение распада до первого максимума увеличивалось при возрастании m/V от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ г/см³, а затем снижалось. Все это позволило сделать вывод о важной роли газообразных и летучих продуктов в процессе распада.

Анализом продуктов разложения установлено, что при $m/V=3 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и 170° С образуются H_2O , N_2O , N_2 , O_2 и Cl_2 . По мере распада доля N_2O снижается от 10 до 7%, N_2 возрастает с 4 до 6%, а O_2 от 14 до 19%. Содержание Cl_2 практически не меняется и составляет 11—12%. Кроме этих продуктов найдены значительные количества HClO_4 , содержание которой изменяется от 3 до 7%. Окислы хлора (определяли в виде иона ClO_2^-) появлялись лишь к моменту достижения максимальной скорости распада и их количество не превышало 1%. При дальнейшем разложении они вновь исчезали.

Замедление распада и остановка его по достижении определенного давления продуктов, как установлено, связано с накоплением паров воды. Введение воды перед опытом в реакционный сосуд в зависимости от начального давления приводит к снижению степени распада при его остановке. При добавлении воды в количествах, соответствующих содержанию ее в продуктах к моменту остановки, выделение газов не

происходило, несмотря на то, что время термостатирования в 10 раз превышало время достижения максимума скорости распада в обычных опытах.

На разложение ПХА оказывал влияние также Cl_2 . Он сокращал индукционный период распада пропорционально начальному давлению (рис. 1) и слабо влиял на максимальную скорость газообразования при 170°C .

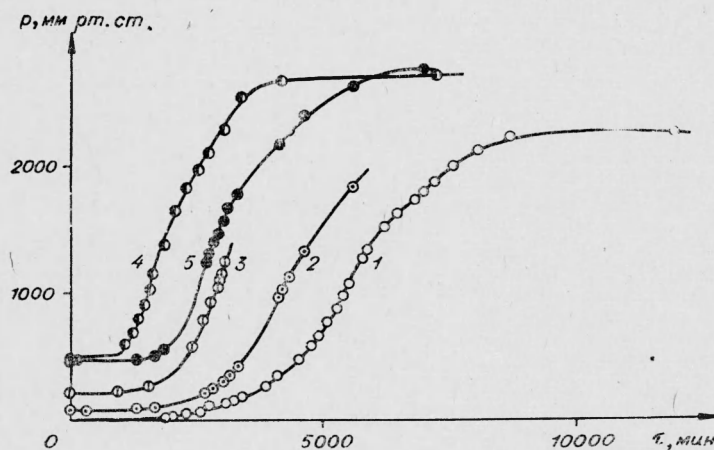


Рис. 1. Изменение давления во времени при распаде перхлората аммония.

1 — чистый NH_4ClO_4 ; 2, 3, 4 — в присутствии 100, 200 и 500 мм Cl_2 соответственно; 5 — в присутствии 200 мм Cl_2 и 300 мм O_2 . $m/V = 300 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ и 170°C .

Поскольку в продуктах распада ПХА доля HClO_4 оказалась велика, можно было предполагать, что в условиях опыта диссоциация соли сопровождается быстрым разложением хлорной кислоты, очевидно со скоростью разложения ПХА. В связи с этим было изучено разложение HClO_4 (70%) при различных температурах ($150\text{--}210^\circ$) и степенях заполнения реакционного сосуда ($3\text{--}300 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$). Как видно из рис. 2,

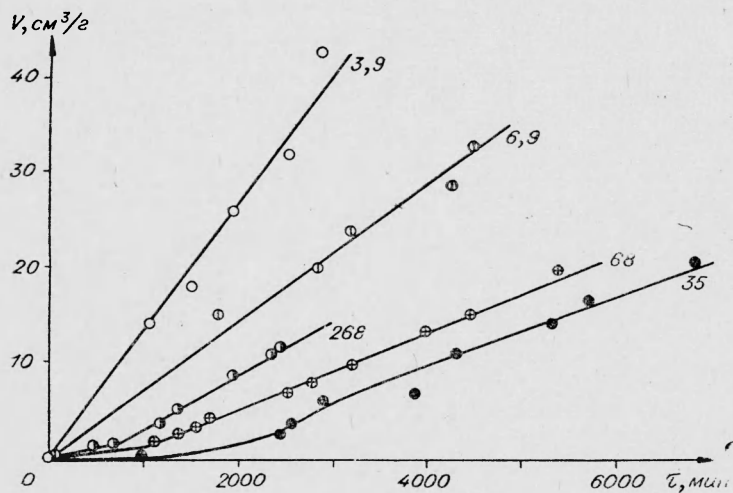


Рис. 2. Термическое разложение HClO_4 при 170°C .

Числа у кривых $m/V \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

скорость распада HClO_4 в зависимости от m/V изменяется от $13,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{мин}$ при $m/V = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ г}/\text{см}^3$ до $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{мин}$ при $m/V = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$, а зависимость ее от температуры в последнем случае характеризуется значением энергии активации $45 \text{ ккал}/\text{моль}$. Расчет, проведенный в предположении, что хлорная кислота в присутствии ПХА разлагается так же, как без него, показал, что вклад в газообразование

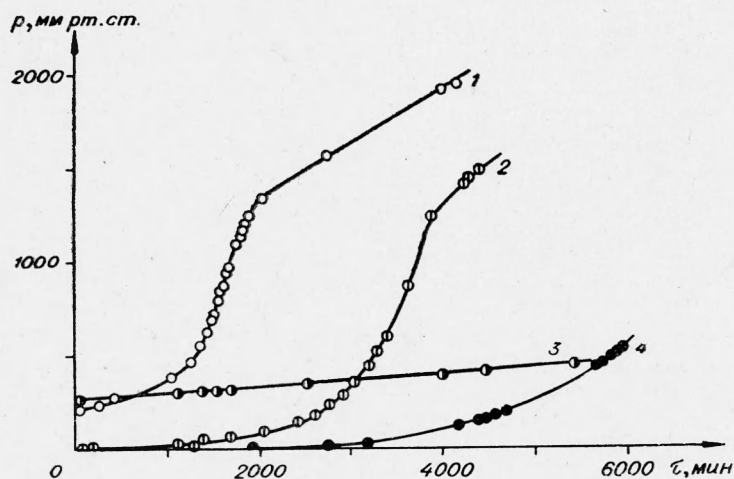


Рис. 3. Изменение давления во времени при распаде NH_4ClO_4 . 1 — в присутствии 10% HClO_4 ; 2 — чистый NH_4ClO_4 ; 3 — разложение HClO_4 при $m/V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$; 4 — в присутствии 16% CCl_4 при 170°С и $m/V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$.

при распаде ПХА от разложения HClO_4 в количествах, соответствующих ее содержанию в соли, незначителен. В то же время, распад ПХА в присутствии HClO_4 протекает в некотором отношении заметно быстрее (рис. 3). Видно, что влияние HClO_4 на распад заключается в сокращении индукционного периода, максимальная же скорость газовой выделении практически не изменяется.

Влияние кислоты, образующейся при распаде ПХА, по-видимому, невелико, так как разложение механической смеси ПХА с мелом протекает так же, как в случае перхлората без добавки (рис. 4). С другой стороны, газовой выделении при разложении ПХА не наблюдалось в присутствии газообразного аммиака (300 мм рт. ст. при 170°), несмотря на то, что время термостатирования в десять раз превышало время достижения максимума скорости распада в обычных опытах (при $m/V = 3 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$).

Поскольку газообразные продукты разложения ПХА могут влиять на него через поверхность, исследован распад образцов различной дисперсности при 170° . При малых m/V ($10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3$) разложение образца мелкокристаллического ПХА ($0,08—0,11 \text{ мм}$) слабо отличается от распада более крупных кристаллов ($0,22—0,32 \text{ мм}$). При больших же m/V время достижения максимальной скорости распада в случае мелкокристаллического образца в два раза больше. Максимальная скорость распада при уменьшении размеров частиц вначале падает, но для самых мелких вновь возрастает (рис. 5). Такой характер влияния размеров частиц на распад ПХА согласуется с данными о двойственном характере влияния газообразных продуктов. При малых давлениях преобладает, по-види-

тому, тормозящее действие воды [3] и, может быть, аммиака, образующегося при распаде [10]. При более высоких давлениях продуктов распада начинают оказывать ускоряющее действие другие, по-видимому, хлорсодержащие продукты. В связи с этим следует привести результаты опытов по распаду ПХА под слоем высококипящих нефтяных углеводородов, способных реагировать с окислителями и поставлять дополни-

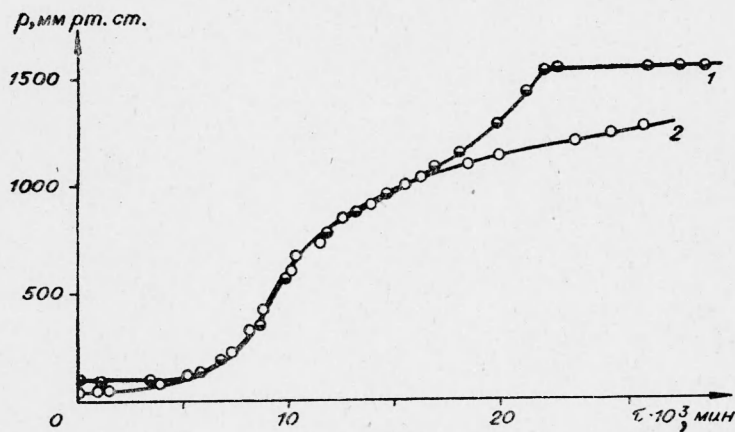


Рис. 4. Термическое разложение ПХА без добавки (1) и в присутствии трехкратного избытка CaCO_3 при m/V по NH_4ClO_4 , равном $3 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2) ($T=150^\circ$).

тельное количество H_2O , что подтвердилось анализом газообразных продуктов. В случае измельченного перхлората распад в присутствии органического вещества резко тормозится, причем степень распада до его торможения в три раза ниже, чем в случае ПХА без добавки. Аналогичное действие оказывают пары н-гексана, гексана и циклогексана. На распад крупнокристаллического ПХА органическая жидкость такого сильного влияния не оказывала.

В работе было изучено также влияние некоторых окислов хлора, которые могут образовываться при распаде хлорной кислоты. Опыты показали, что окислы хлора (ClO_2) способны ускорять распад даже в том случае, если ПХА выдержать в атмосфере этого газа в течение суток при комнатной температуре, а затем образец тщательно эвакуировать (табл. 1). Еще эффективнее оказывается добавка небольшого количества (1%) KClO_3 или NH_4ClO_3 . Образцы с этими веществами разлагаются почти без индукционного периода со

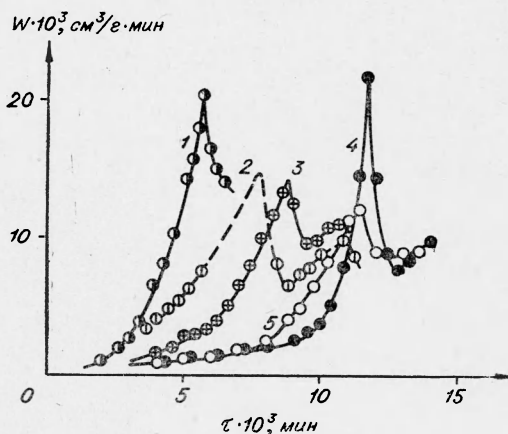


Рис. 5. Изменение скорости газовой выделении во времени при разложении NH_4ClO_4 $m/V = 3 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, 170°C .
Размеры частиц, мм: 1 — 0,3—0,5; 2 — 0,16—0,2; 3 — 0,14—0,16; 4 — 0,08; 5 — 0,08—0,61.

скоростью, близкой к максимальной. Как известно, HClO_4 в жидкой фазе стабилизируют добавками некоторых хлорсодержащих органических веществ, реагирующих с окислами хлора [11]. В прямом соответствии с этим распад ПХА сильно замедляется в определенных условиях этими соединениями (см. табл. 1, рис. 3).

Кинетический анализ экспериментальных данных проведен для образца ПХА, скорость распада которого слабо зависела от степени заполнения реакционного сосуда. Этот образец получали четырехкратной перекристаллизацией технического ПХА, причем последняя проводилась при низкой температуре, так же как и последующая сушка в вакууме. В опытах использовалась фракция с размером частиц 0,3—0,5 мм.

Из примененных обычных в этом случае способов обработки наилучший результат для опытов при 170° дало спрямление начального участка (около 2,5% распада до

остановки) по экспериментальному закону и участка до максимальной скорости (50% распада до остановки) по степенному закону (рис. 6). Результаты спрямления согласуются с тем, что фронт реакции не имеет четких границ и перемещается на данном этапе с постоянной скоростью, а реакционная область имеет коническую форму [6]. Предполагая, что на начальном этапе распада в размытом фронте реакции из-за увеличения числа активных центров степень разложения вещества изменяется по формальному автокаталитическому закону¹, получим следующее уравнение:

Таблица 1
Влияние некоторых добавок на распад ПХА в замкнутом объеме при $\frac{m}{V} = 300 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ и 170°С

Добавка	Время распада на 1%, мин
Без добавки	2900
70%-ная HClO_4 , (0,3%)	1000
(1,5%)	1300
(17%)	1300
ClO_2 (давление 30 мм рт. ст.)	1000
ClO_2	700
KClO_3	170 (без индукционного периода)
CCl_4 (давление 1000 мм рт. ст.)	4500

остановки) по экспериментальному закону и участка до максимальной скорости (50% распада до остановки) по степенному закону (рис. 6). Результаты спрямления согласуются с тем, что фронт реакции не имеет четких границ и перемещается на данном этапе с постоянной скоростью, а реакционная область имеет коническую форму [6]. Предполагая, что на начальном этапе распада в размытом фронте реакции из-за увеличения числа активных центров степень разложения вещества изменяется по формальному автокаталитическому закону¹, получим следующее уравнение:

$$V = \frac{2\pi A \cdot K_1}{K_2^4} e^{K_2 \tau}, \quad (1)$$

где A — произведение линейных скоростей роста реакционной области и числа реакционных центров; K_1 — константа скорости мономолекулярного распада; K_2 — константа ускорения распада ПХА или продуктов диссоциации.

¹ Если ПХА взаимодействует с активными продуктами, то развитие процесса может происходить по цепному механизму распада твердых веществ, в варианте, предложенном Н. Н. Семеновым [12].

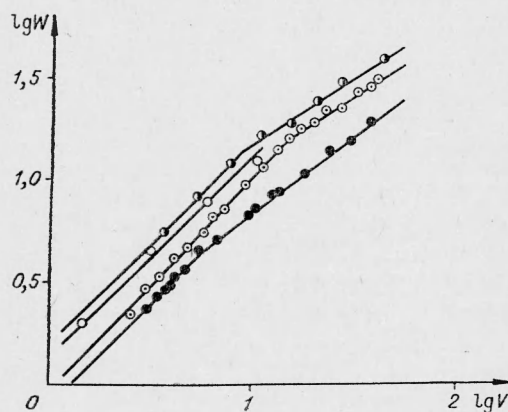


Рис. 6. Спрявление кинетических кривых распада NH_4ClO_4 при 170°С .

Когда реакционная область становится на много больше глубины фронта реакции, должно быть справедливым уравнение топохимического распада

$$V = \frac{\pi}{3} \cdot A (\tau - \tau_0)^3. \quad (2)$$

Путем обработки экспериментальных данных по уравнениям (1) и (2) были получены значения констант K_1 , K_2 и $A^{1/3}$ (табл. 2). Зависимость этих констант от температуры характеризуется близкими значениями энергии активации. Поскольку предэкспоненциальный множитель в урав-

Таблица 2
Значения кинетических констант распада ПХА при различных температурах

Температура, °C	$K_1 \cdot 10^4$ 1/мин	$K_2 \cdot 10^8$ 1/мин	$A^{1/3} \cdot 10^4$ см/мин
175,0	2,08	1,33	5,4
180,0	5,26	3,12	14,0
191,5	12,62	8,05	35,3
210,0	47,8	26,3	126
	<i>E, ккал/моль</i>		
	32,6	31,4	31,4

нении (1), очевидно, не зависит от температуры, а на последующей стадии степень распада пропорциональна $(\tau - \tau_0)^3$, можно полагать, что число реакционных центров в условиях опыта не меняется во времени и не зависит от температуры.

Энергия активации общей начальной скорости газообразования, рассчитанной экстраполяцией на время, равное 0, составляет 49 ккал/моль. Однако для всех образцов ПХА на индивидуальном периоде распада оказалось характерным выделение по насыщающейся кривой небольшого количества (около 0,5 см³/г независимо от m/V) газа и, по-видимому, нелетучих в условиях опыта примесей. Если это H₂O, то ее начальное содержание составляет около 5 · 10⁻²%. Учет этого обстоятельства при расчете начальной скорости газообразования приводит к $E = 30$ ккал/моль.

Полученные результаты по исследованию состава продуктов и их влияния на превращение ПХА согласуются с предположением о том, что распад, по крайней мере на начальных стадиях, обусловлен только диссоциацией соли на аммиак и хлорную кислоту. Равновесные концентрации продуктов диссоциации в этом случае должны определяться также скоростями их расходования. Поскольку аммиак сам по себе разлагаться не может, введение его в реакционный сосуд приводит к снижению концентрации хлорной кислоты, что и обуславливает торможение распада. При введении Cl₂ скорость исчезновения NH₃ возрастает и соответственно сокращается индукционный период распада ПХА. Окислы хлора увеличивают также и скорость распада хлорной кислоты, что должно привести к еще большему ускорению разложения. Все эти добавки, однако, оказывают сравнительно слабое влияние на максимальную скорость газообразования. Кроме того, введение избытка устойчивого при температуре опыта дигидрата хлорной кислоты не приводит к существенному изменению характера и скорости распада ПХА. Поскольку в этих условиях диссоциация, очевидно, сильно подавляется, а скорость распада тем не менее растет, то можно ожидать и иные пути

расходования соли. Полученные данные показывают, что реакцией, протекающей в этих условиях и определяющей ускорение, может оказаться непосредственное взаимодействие реакционноспособных продуктов — окислов хлора с ПХА. Тогда торможение распада и дополнительное накопление хлорной кислоты будет обусловлено взаимодействием воды с окислами хлора.

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник «Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону». М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. S. H. Jпami, W. A. Rosser, H. Wise. *J. Phys. Chem.* 1963, 67, 1077.
3. L. L. Birgumshaw, B. H. Newman. *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A227, 115, A227, 1955, 228.
4. A. K. Galwey, P. W. Jacobs. *Proc. Roy. Soc.*, 1960, A254, 455.
5. S. H. Jпami, W. A. Rosser, H. Wise. *Trans. Far. Soc.*, 1966, 62, 723.
6. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1963, 151, 880.
7. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов. *ЖФХ*, 1966, 15, 770.
8. Б. С. Светлов, В. А. Коробан. *Кинетика и катализ*, 1968, 8, 458.
9. Б. С. Светлов, В. А. Коробан, Л. Б. Румянцева. Сб. «Теория взрывчатых веществ». М., изд-во «Вышая школа», 1967.
10. J. N. Maуcock, V. R. Pai Verneker, P. W. M. Jacobs. *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 2857.
11. В. П. Бабаева, А. А. Зиновьев. *ЖНХ*, 1963, 8, 567.
12. Н. Н. Семенов. *Цепные реакции*. Л., ГХТИ, 1934.

УДК 536.468+662.222.1

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПЛАМЕН $H_2 - O_2 - N_2$ -СМЕСЕЙ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДАМИ

А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. И. Макеев
(Москва)

В настоящей работе сообщаются результаты ряда экспериментальных исследований степени влияния тетрафтордибромэтана и бромэтила на характер развития взрыва в бомбе постоянного объема и нормальную скорость распространения пламени смесей водорода с воздухом.

Известно, что ингибирующее воздействие галоидалкилов на пламена составляет сложный комплекс физико-химических процессов. Проведенные ранее многочисленные исследования в этой области заключались, как правило, в оценке воздействия этих добавок на область воспламенения и скорость распространения пламени [1].

Интересно проследить за воздействием ингибирующих добавок на характер развития взрыва. Этот метод является весьма универсальным, поскольку дает возможность определить влияние добавки на изменение давления взрыва, скорость распространения пламени, степень превращения, а также производить анализ продуктов реакции. Исследования производились на установке, схематически изображенной на рис. 1. В камере 5 по парциальным давлениям готовилась смесь $H_2 - O_2 - N_2$ заданного состава, тщательно перемешивалась и поджигалась искрой, получаемой при разряде конденсатора емкостью 0,25 мкф и напряжени-