

коррелирует с расчетными теплотами горения стехиометрических смесей и не связано со скоростями горения самих гидразинатов, поскольку при 40 ати они почти одинаковы. Характерно также, что максимальные скорости горения смесей гидразинатов с ПХА в 4—12 раз превышают скорость горения стехиометрической смеси гидразинхлорида с тем же окислителем, хотя теплота горения последней смеси даже несколько выше, чем у наиболее быстро горящих смесей гидразинатов хлоридов железа и кобальта с ПХА. По-видимому, при горении смесей, содержащих гидразинаты хлоридов металлов, имеет место каталитическое влияние ионов переходных металлов на горение ПХА. Уменьшение максимальной скорости горения смесей в ряду гидразинатов хлоридов  $Fe > Co > Zn > Mn > Ni$  согласуется с хорошо известным фактором высокой каталитической активности соединений железа при горении ПХА и смесей на его основе [9, 10].

*Поступила в редакцию  
9/III 1977,  
после доработки — 13/VI 1977*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шидловский. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2163.
2. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский. ФГВ, 1970, 6, 4, 471.
3. А. В. Жевлаков, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис. ФГВ, 1974, 10, 2, 185.
4. D. D. Wagman а. о. Nat. Bur., Stad. (US), Technical Note 270—4, Washington, 1969.
5. М. С. Барвинок, Ю. Б. Калугин, Л. А. Образова. Ж. неорг. химии, 1973, 18, 2, 453.
6. W. G. Pokker. Comb. and Flame, 1958, 2, 1, 69.
7. W. A. J. Rasser, P. L. Peskin. Comb. and Flame, 1966, 10, 2, 152.
8. R. C. Murrey, A. R. Hall. Trans. Far. Soc., 1951, 47, 743.
9. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Гетерогенное горение конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
10. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.

#### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ ДИЭТИЛФЕРРИЦЕНИЯ И ЭТИЛЕНДИФЕРРИЦЕНИЯ

*В. Г. Гуслев, А. И. Лесникович, П. Н. Гапоник,  
О. А. Ивашкевич*

*(Минск)*

Металлоорганические соединения типа солей различных производных ферроцена могут использоваться как каталитические добавки к смесевым топливам [1]. С этой точки зрения интересны соединения, содержащие в своем составе группы-окислители [2]. Однако свойства подобных соединений изучены мало. Термическое разложение, представляющее важнейшую стадию горения компонентов топлива, для таких соединений вообще не изучалось.

В настоящее время при исследовании термораспада металлоорганических соединений главное внимание обращается на природу основных стадий химического превращения вещества. Значительно меньше изучаются эти реакции в кинетическом аспекте, хотя очевидно, что в таких быстропотекающих процессах, как горение смесевых систем,

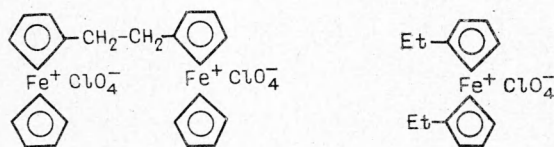
характер участия компонентов в горении будет определяться не только химизмом отдельных стадий, но и их скоростью.

Настоящее исследование предпринято с целью получения информации как по кинетике, так и по механизму термоллиза диперхлората этилендиферриция (ДПХЭДФ) и перхлората диэтилферриция (ПХДЭФ), которая может быть использована при разработке механизма действия ферроценовых катализаторов горения.

Известно, что в математических моделях горения предпочтительнее использование данных по кинетике тепловыделения, которые для процессов, протекающих в конденсированной фазе, можно получить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), хотя эти данные обычно согласуются с результатами термогравиметрии [3, 4]. Метод ДСК особенно удобен при изучении термоллиза экзотермически разлагающихся веществ, подобных указанным выше, так как хороший теплоотвод в условиях эксперимента этим методом исключает саморазогрев вещества, который в других случаях приводит к тепловому взрыву. Сходные условия теплоотвода можно реализовать в масс-спектрометрическом эксперименте.

Термическое разложение изучалось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B, термовесах TGS-1 (в обоих случаях в токе He или Ar), а также на время-пролетном масс-спектрометре МСХ-4 (вакуум  $1 \cdot 10^{-6}$ ), снабженном малоинерционным ленточным нагревателем [5] и электронным терморегулятором, обеспечивающим изотермическое протекание процесса ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ). Время выхода системы на изотермический режим на DSC-1B составляло 20 с, на МСХ-4  $\sim 1$  с, использовалась навеска вещества 0,5—0,8 мг.

В опытах применялся порошкообразный диперхлорат этилендиферриция (дисперсность  $< 50$  мкм) и перхлорат диэтилферриция (ПХДЭФ):



Первое из этих веществ не описано в литературе и получено аналогично пикрату [6] конденсацией ферроцена с формальдегидом в присутствии серной кислоты и осаждением образующегося дикатиона хлорной кислотой. ДПХЭДФ — серо-зеленое вещество, высокочувствительное к трению и удару, взрывающееся при нагревании до  $150^\circ\text{C}$ . Второе соединение упоминается в работе [7], но не сообщаются его свойства. Оно получено окислением диэтилферроцена перхлоратом железа в водном растворе  $\text{HClO}_4$  в присутствии октана и представляет собой черное твердое вещество, которое при температуре  $60^\circ\text{C}$  переходит в маслянистую жидкость, самовоспламеняющуюся при нагревании до  $120^\circ\text{C}$ . По данным химического анализа содержание железа в соединениях равно 19,0 и 16,7% соответственно (рассчитано 18,7 и 16,4%). Различие агрегатного состояния ДПХЭДФ и ПХДЭФ при температуре разложения и близость химического состава определили выбор именно этих двух производных ферроцена в качестве объектов исследования.

Общий ход термического разложения изучавшихся перхлоратов при темпе нагрева  $8$  град/мин иллюстрируется рис. 1, на котором представлены кривые потери веса и скорости тепловыделения. ДПХЭДФ разлагается в одну стадию в интервале  $140$ — $200^\circ\text{C}$ , ПХДЭФ при  $60^\circ\text{C}$

плавится и затем разлагается в области 120—450°C в две четко различимые экзотермические стадии. В настоящей работе основное внимание сосредоточено на изучении первой стадии термоллиза, представляющей наибольший интерес для характеристики термопревращений

исследовавшихся веществ как индивидуальных химических соединений (на последующих стадиях разлагаются трудно идентифицируемые продукты первичных превращений).

Термическое разложение на первой стадии, как показало исследование этого процесса в изо-

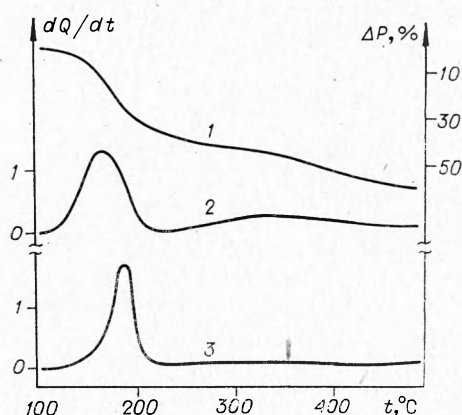


Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения  $dQ/dt$  (отн. ед.) и веса вещества ( $\Delta P$ ) в зависимости от температуры. 1 — ТГ для ПХДЭФ; 2 —  $dQ/dt$  для ПХДЭФ; 3 —  $dQ/dt$  для ДПХЭДФ.

термическом режиме, характеризуется сложной кинетикой. На рис. 2 для обоих перхлоратов представлена зависимость скорости тепловыделения от времени при различных температурах. Скорость разложения ПХДЭФ в течение короткого промежутка времени, соответствующего неизотермической области, выходит на максимальное значение, а затем уменьшается. Из приведенных кривых отчетливо видно, что первой стадии соответствуют два процесса, которые с ростом температуры перестают разделяться во времени. Для ДПХЭДФ характерен заметный участок нарастания скорости, и весь процесс может быть представлен S-образной кинетической кривой, типичной для твердофазных топохимических реакций [8].

Количественная зависимость скорости реакции от температуры находилась из данных по скорости тепловыделения в изотермическом режиме. С целью получения сопоставимых кинетических констант для обоих веществ они определялись по максимальной скорости термораспада [8]. Температурный интервал, в котором измерялись кинетические параметры термораспада, определялся термической устойчивостью исследуемых соединений и их склонностью к взрывному разложению при повышении температуры. Поскольку температурный программатор сканирующего калориметра позволял задавать температуру нагревателя с шагом в 1°C, это позволяло провести достаточное количество измерений для определения кинетических параметров процесса в узком

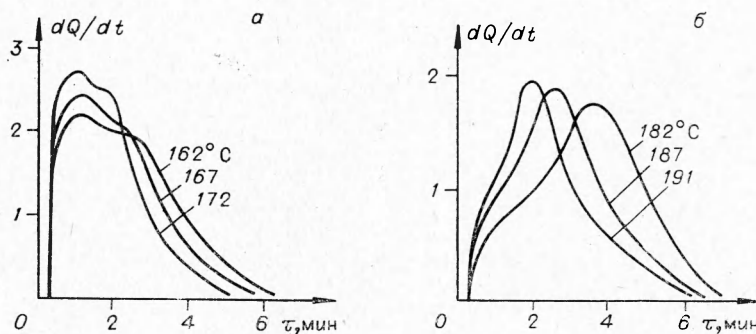


Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения при распаде ПХДЭФ (а) и ДПХЭДФ (б) в изотермических условиях.

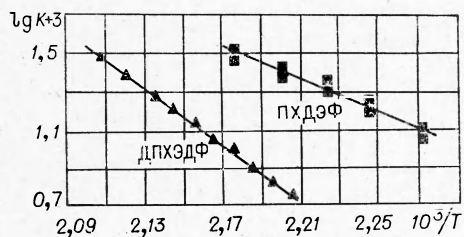
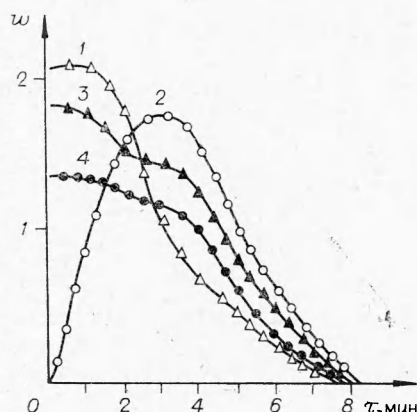


Рис. 3. Аррениусовская зависимость констант скоростей разложения.

Рис. 4. Зависимость скорости выделения газообразных продуктов (отн. ед.) от времени при термораспаде ПХДЭФ (160°C).

1 — этилциклопентадиен; 2 — диэтилферроцен;  
3 — окись углерода; 4 — двуокись углерода.



интервале температур. Константа скорости термораспада определялась 2—3 раза при каждой температуре.

Для характеристики воспроизводимости на рис. 3 приведены результаты двух опытов. Зависимость найденной таким образом константы скорости от температуры в аррениусовских координатах представлена на рис. 3 и выражается для ПХДЭФ и ДПХЭДФ соответственно

$$K = 2,5 \cdot 10^{11} \exp(-24800/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$K = 3,1 \cdot 10^{13} \exp(-32500/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Суммарные тепловые эффекты процессов, протекающих в интервале температур 120—180°C при разложении ПХДЭФ и в интервале 140—200°C для ДПХЭДФ, оцененные по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составляют 185,9 и 322,4 ккал/моль. Превышение значения теплового эффекта в случае ДПХЭДФ почти в 2 раза соответствует наличию двух анионов и ферроценовых фрагментов в этой молекуле.

Приведенные выше данные хорошо согласуются с результатами масс-спектрометрического опыта. На рис. 4 приведены зависимости скорости выделения основных газообразных продуктов: окиси и двуокиси углерода, этилциклопентадиена и диэтилферроцена при разложении ПХДЭФ. С учетом данных, приведенных на рис. 2, и в полном соответствии с ними можно заключить, что первая стадия термолиза протекает в два последовательных этапа: первый из них сопровождается выделением этилциклопентадиена, а другой — диэтилферроцена. Вместе с этими продуктами образуются СО и СО<sub>2</sub>.

Анализ твердого остатка<sup>1</sup>, полученного после прокаливания веществ с темпом нагрева 10 град/мин до 450°C, показал, что ДПХЭДФ разлагается таким образом, что все железо остается в твердом продукте разложения, а в случае ПХДЭФ остается ~65% железа от исходного количества (остальное улетучивается в виде диэтилферроцена).

Проведенное исследование показало, что кинетические закономерности разложения ДПХЭДФ и ПХДЭФ существенно отличаются. Пер-

<sup>1</sup> Твердый остаток для анализа получался разложением сильно разбавленного окисью алюминия исходного перхлората.

вое из этих веществ разлагается подобно соединениям, у которых термоллиз протекает путем образования и роста зародышей новой фазы. Такой механизм возможен в случае ДПХЭДФ, так как энергия его кристаллической решетки достаточно высока и, вероятно, при температуре разложения подвижность элементов решетки еще недостаточно большая, чтобы разложение могло носить нелокализованный характер.

Второй из изученных перхлоратов (ПХДЭФ) разлагается после плавления, и поэтому термоллиз характеризуется иными кинетическими закономерностями. Особенность термоллиза ПХДЭФ состоит в наличии двух разделяющихся во времени процессов на первой стадии распада, один из которых способствует протеканию другого. Судя по составу и кинетике выделения газообразных продуктов, разложение начинается внутримолекулярным окислительно-восстановительным процессом, приводящим к деструкции аниона и металлоорганического катиона, в результате чего образуются продукты окисления (СО и СО<sub>2</sub>) и восстановления (этилциклопентадиен, хлорид-ион). При этом очевидно, что молекула этилциклопентадиена может образоваться только благодаря распаду второго этилциклопентадиенильного лиганда, что вызывает восстановление хлора и образование продуктов окисления СО и СО<sub>2</sub>.

Наряду с СО и СО<sub>2</sub>, в силу избытка органического восстановителя и по мере накопления его, возможно восстановление металлоорганического катиона до диэтилферроцена. Восстановление идет с нарастающей скоростью по мере роста концентрации восстановителя. Таким образом, можно объяснить разделение первой стадии разложения на два этапа. Превращение исходного перхлората в сложную смесь неорганических и полимерных органических веществ заканчивается около 200°C; при дальнейшем нагревании эта смесь претерпевает более глубокое превращение, сопровождающееся потерей веса и слабым суммарным положительным тепловым эффектом.

Химизм распада ДПХЭДФ отличается от рассмотренного выше отсутствием стадии образования летучего железосодержащего производного, что можно связать с возможностью протекания глубокого превращения в пределах одной молекулы, содержащей в отличие от ПХДЭФ два аниона и ферроценовых фрагмента.

*Поступила в редакцию  
25/V 1977,  
после доработки — 4/X 1977*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Авиационные и ракетные двигатели. Т. 1. М., ВИНТИ, 1974.
2. М. В. Асин.— В сб.: Ракетные топлива. М., «Мир», 1975.
3. G. D. Sampson. AIAA-paper, № 69-504.
4. H. W. Waesche, I. Wenograd. AIAA-paper, № 69-145.
5. В. Г. Гуслев, В. В. Болдырев и др. Кинетика и катализ, 1974, 15, 53.
6. K. L. Rinehart, C. R. Michejda, L. A. Kittle. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3162.
7. М. М. Трофимов, П. К. Леонтьевская и др. Докл. АН СССР, 1973, 212, 978.
8. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М., «Мир», 1969.