

О ГОРЕНИИ ПЕРХЛОРАТОВ И НИТРАТОВ АММИНОВ МЕДИ (II), НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (III)

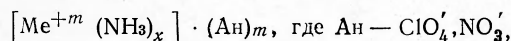
В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шагин
(Москва)

Комплексные перхлораты и нитраты меди, никеля и кобальта, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака, способны к экзотермическому разложению и обладают взрывчатыми свойствами [1—3]. Авторами [4] было показано, что нитраты гексамин кобальта (III) и тетраамин меди (II) горят при возрастающем давлении.

Формула соли	Содержание NH ₃ , %		-Δ H ₂₉₈ ⁰ ккал/моль	Продукты реакции горения				Теплота горения		Расчетн. темп. горения, °К	Ск. гор. при 60 атм., г/см ² сек
	анал.	теор.		H ₂ O пар	N ₂	O ₂	прочие	ккал/моль	ккал/кг		
[Cu(NH ₃) ₄](ClO ₄) ₂	20,5	20,6	158*	6	2	1	CuCl ₂ + 0,5Cl ₂	183	555	2000	18,3
[Co(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₃	22,6	22,2	247[6]	9	3	1,5	CoCl _{2r} + 0,5Cl ₂	316	688	2010	11,7
[Ni(NH ₃) ₆](ClO ₄) ₂	28,3	28,4	227*	8	3	—	NiCl _{2r} + H ₂	260	723	2050	1,90
[Cu(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	25,9	26,6	198[6]	6	3	—	Cu _ж	154	605	1750	0,98
[Ni(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	27,6	27,1	218*	6	3	—	Ni	126	503	1530	0,63
[Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃	28,7	29,4	306[6]	9	4,5	—	Co	214	617	1680	0,57
[Cu(NH ₃) ₂](NO ₃) ₂	15,4	15,3	140[7]	3	2	1	CuO	73	331	1300	0,30
[Ni(NH ₃) ₂](NO ₃) ₂	15,7	15,7	160*	3	2	1	NiO	70	322	1270	0,21
[Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂	35,7	35,8	267*	6	3	—	Ni+2NH ₃	102	358	1100	0,11

* Определены методы сравнительного расчета.

Изучалось влияние давления на скорость горения комплексных перхлоратов и нитратов меди, никеля и кобальта общей формулы



а $x=6$; 4 или 2. Соли были получены по методикам, описанным в [5] и анализировались на содержание аммиака. Определялась скорость горения солей при давлениях до 100 атм в атмосфере азота. Вещества помещались в плексигласовые трубки внутренним диаметром 7 мм (в случае быстрогорящих перхлоратов меди и кобальта — 4 мм); относительная плотность зарядов была 0,85—0,95. Заряд воспламенялся электроспиралью, для определения скорости горения применялся фоторегистр.

Результаты расчетов теплоты и температуры горения исследованных солей по предполагаемым брутто-уравнениям реакции горения и результаты опытов по определению скорости их горения приведены в таблице.

Скорость горения перхлоратов амминов меди, никеля и кобальта линейно увеличивается при повышении давления от 20 до 100 атм (рис. 1). При давлениях 1—20 атм изученные перхлораты ведут себя различным образом. У наиболее быстрогорящего [Cu(NH₃)₄](ClO₄)₂ скорость горения при переходе от 15 к 13 атм уменьшалась в 2 раза, при 10, 8 и 5 атм горение этой соли прекращалось после удаления поджигающей спирали, стабильное горение наблюдалось при 1 атм. Скорость горения [Co(NH₃)₆](ClO₄)₃ резко падала при понижении давления от 20 до 16 атм, а затем линейно уменьшалась в интервале 16—1 атм. У сравнительно медленно горящего [Ni(NH₃)₆](ClO₄)₂ скорость горения линейно возрастала во всем интервале давлений от 1 до 100 атм.

Зависимость скорости горения от давления нитратов амминов меди, никеля и кобальта приведена на рис. 2. Наибольшая скорость горения наблюдалась у [Cu(NH₃)₄](NO₃)₂. Только эта соль в условиях опытов горела при $p=1$ атм. Несколько медленнее горел [Ni(NH₃)₄], твердые продукты его горения оставались в виде пористого никелевого стержня.

Значительно медленнее горели диамины нитратов меди и никеля. Твердые продукты их горения содержали значительное количество оксидов металла, особенно при

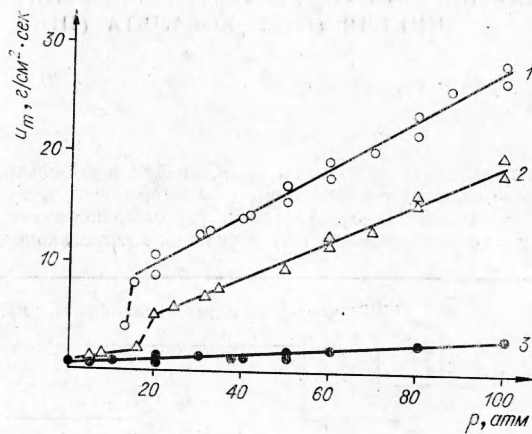


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения перхлоратов амминов меди, никеля и кобальта.
 1 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$; 2 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$;
 3 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$.

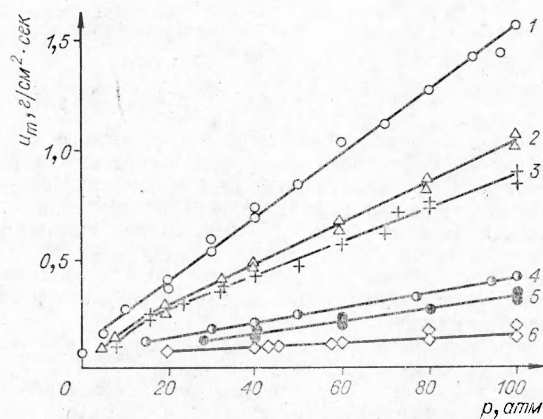


Рис. 2. Влияние давления на скорость горения нитратов амминов меди, никеля и кобальта.
 1 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; 2 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$;
 3 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$; 4 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$;
 5 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$; 6 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

высоких давлениях. Анализ конденсированного остатка горения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ показал, что при 100 атм содержание оксида меди составляет 90—95%, при 6 атм — около 50%.

Наиболее медленно со слабым темно-красным свечением горел нитрат гексаммина никеля. После сгорания заряда оставался пористый никелевый стержень.

Известно, что первой стадией разложения изученных комплексов является отщепление аммиака, после чего происходит разложение остающейся соли. Экзотермический эффект в этом случае обусловлен окислением аммиака газообразными продуктами разложения оксианиона. Скорость тепловыделения и, следовательно, скорость горения аминов будет зависеть от активности образующихся газов-окислителей и температуры горения. Сопоставление скоростей горения перхлоратов и нитратов с одноименными комплексными катионами показывает, что перхлораты горят примерно в 20 раз быстрее нитратов. Эти различия в скоростях горения следует приписать более высокой окислительной активности продуктов разложения и температуре горения перхлоратов.

Температуру горения аминов мы варьировали изменением соотношения лиганд/окислитель по ряду гекса-, тетра- и диаминов. У нитратов аммиака скорость горения возрастает с увеличением температуры горения (см. табл.). При горении

в газовой фазе зависимость $\lg \frac{u_m^2}{T_r^3} - \frac{1}{T_r}$ дол-

жна быть линейной [8]. В указанных координатах наши данные удовлетворительно ложатся на прямую линию (рис. 3), наклон которой дает энергию активации реакции горения около 38 ккал/мол. Эта величина близка к энергии активации каталитического окисления аммиака — 34 ккал/мол [9].

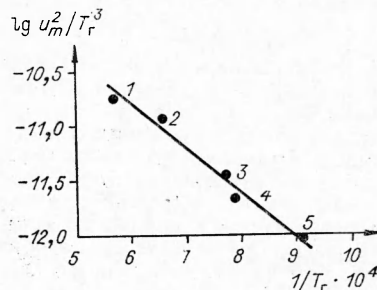


Рис. 3. Зависимость скорости горения при 60 атм нитратов аминов меди и никеля от расчетной температуры горения.

1 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; 2 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$; 3 — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$; 4 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$; 5 — $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Поступила в редакцию
11/VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Preller. Explosivstoffe, 1964, 12, 8, 173.
2. V. Mizushima. J. Expl. Soc. Japan, 1967, 28, 4, 340.
3. T. B. Jouner. Canad. J. Chem., 1969, 47, 14, 2729.
4. А. А. Шидловский, В. В. Горбунов. ЖПХ, 1968, 41, 9, 2075.
5. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, B. 57, 1964; B. 60, 1958.
6. D. D. Wagman, W. H. Evans. Technical Note 270—4, Washington, 1969.
7. F. D. Rossini. Selected values of chemical thermodynamic, Circ. 500, Washington, 1961.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
9. J. N. Bradley. Trans Far. Soc., 1967, 63, 12, 2945.