

ввода некоторого количества хладагента и совмещения смешения с теплообменом.

Расчеты показывают, что при использовании теплообменника — смесителя неподогретые метан или кислород в количестве 5—7%, равномерно распределенные в зоне смешения, существенно увеличивают период индукции.

Другим путем предотвращения преждевременного воспламенения в псевдосжиженном слое огнеупорного материала. Это исключает возникновение стационарного пламени в зоне смешения даже при температуре реагентов 950—1000°С и позволяет подготовить реакционную смесь. Экспериментально установлено, что при этой температуре метан не воспламеняется при смешении с кислородом ($O_2/CH_4=0,6$) во взвешенном слое полидисперсной фракции корундовых шариков диаметром 0,3÷0,6 мм и эмульсионном (однородном) режиме кипения.

Поступила в редакцию
10/XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Антонов, А. С. Лapidус. Производство ацетилена. М., «Химия», 1970.
2. В. И. Атрощенко и др. Курс технологии связанного азота. М., «Химия», 1969.
3. М. А. Гликин, А. М. Коваливнич и др. Тр. ГИАП, Химия и технология продуктов органического синтеза. Вып. XVI. М., 1972.
4. H. Sachsse, E. Bartholome. Deheme Monog., 1954, В., 24, 283—290, 9, 39.
5. Н. П. Федоренко. Вопросы экономики промышленности органического синтеза. М., «Наука», 1967.
6. Я. С. Казарновский, Д. П. Алейнов. Химия и технология продуктов органического синтеза. Тр. ГИАП, вып. XVII, М., 1968.
7. В. У. Шевчук. Хим. пром., 1968, 2, 92.
8. А. В. Степанов, В. Ф. Стадник, Н. И. Сульжик. Хим. пром., 1971, 5.
9. А. М. Коваливнич, М. А. Гликин. Техническая и экономическая информация. Серия «Охрана труда и техника безопасности. Очистка сточных вод и отходящих газов в хим. промышл.», НИИТЭХИМ, вып. 2, 1970.
10. Э. Э. Рафамс-Ламарка, В. Г. Николаев. Некоторые методы планирования и математического анализа биологических экспериментов. Киев, «Наукова физика», 1971.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.

УДК 541.427.6 : 126

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

А. Е. Фогельзанг, В. Я. Аджемян, Б. С. Светлов
(Москва)

Горение большинства взрывчатых веществ (ВВ) распространяется за счет реакции взаимодействия окисляющей и горючей частей молекулы. Однако существуют вещества, например эндотермические соединения, не содержащие окислителя, горение которых протекает по несколько иному механизму — за счет энергии, выделяющейся при их распаде. До настоящего времени горение таких соединений практически не изучалось. В этой связи представляло интерес исследовать соли диазония, являющиеся типичными представителями взрывчатых соединений ука-

Взрывчатые соединения	Интервал давлений, ат	Зависимость скорости горения $u_M(p) - Bp^V$		$u_M, \text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ ($p=400 \text{ ат}$)	T^* , °К	T^{100} , °К
		B	v			
Хлористый <i>m</i> -нитрофенилдиазоний, $\rho_{ср} = 1,38 \text{ г/см}^3$	1—8	1,1	0	—	—	—
	8—300	0,32	0,62	—	—	—
	300—400	10,8	0	10,8	2058	2070
Хлористый <i>n</i> -нитрофенилдиазоний, $\rho_{ср} = 1,54 \text{ г/см}^3$	1—27	1,45	0,14	—	—	—
	27—300	0,38	0,61	—	—	—
	300—400	12,5	0	12,5	2036	2047
Хлористый фенилдиазоний $\rho_{ср} = 1,39 \text{ г/см}^3$	2—10	1,1	0,32	—	—	—
	10—130	0,22	—	—	—	—
	130—400	29,0	0	29,0	1612	1647
Азотнокислый фенилдиазоний	0,06—400	Взрывается при поджигании		—	2016	2034

T^* и T^{100} — рассчитанные на ЭВМ термодинамические температуры горения.

занного типа. Для исследования были выбраны хлорид фенилдиазония, хлориды *n* и *m*-нитрофенилдиазония, а также фенилдиазоний нитрат.

Вещества получали согласно [1, 2], опыты проводили по методике, описанной в [3].

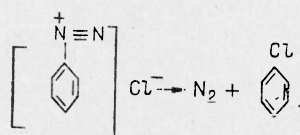
Зависимости скорости горения от давления хлоридов диазония представлены в таблице. Фенилдиазоний хлорид (ФДХ) начинает гореть с 2 ат ($u_M = 1,0 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$). До 10 ат скорость горения определяется соотношением $u_M = 1,1 p^{0,32}$, а затем в диапазоне давлений от 10 до 130 ат показатель степени в законе горения значительно возрастает. Начиная со 130 и до 400 ат, горение ФДХ протекает практически с постоянной скоростью $29 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$. Введение нитрогруппы в бензольное ядро соли в отличие от вторичных [4] и быстрогорящих [3] приводит к снижению скорости горения солей диазония: при давлениях выше 10 ат *n*-НФДХ и *m*-НФДХ горят с близкими скоростями и значительно ниже, чем фенилдиазоний хлорид. Для хлоридов *n*-нитро и *m*-нитрофенилдиазония, так же как и для ФДХ имеется интервал давлений (300—400 ат), в котором скорость горения не зависит от давления. Горение всех хлоридов фенилдиазония в изученном интервале протекает равномерно.

Однако, если введение нитрогруппы в бензольное ядро ФДХ снижает скорость горения, то с переходом от хлорида к нитрату фенилдиазония, т. е. к соединению, у которого окислитель находится в виде аниона, скорость горения несоизмеримо увеличивается. В диапазоне давлений от 0,06 до 400 ат горение фенилдиазоний нитрата (ФДН) протекает с такой высокой скоростью, что замерить ее не удалось. При поджигании ФДН происходит яркая вспышка с очень громким звуком. Оболочка заряда во всех опытах дробилась на мелкие осколки. Можно предположить, что горение ФДН, подобно азиду свинца, мгновенно переходит в детонацию.

Хлориды фенилдиазония (ФДХ, *n*-НФДХ и *m*-НФДХ) горят без пламени, с выделением желтоватого дыма. Во всем диапазоне давлений (2—400 ат) горение ФДХ сопровождается образованием черной вязкой смолы. Хлориды *n*- и *m*-нитрофенилдиазония также горят с образова-

нием смолы, количество которой уменьшается с ростом давления, а со 130 ат в продуктах горения появляется черная сажа.

При сравнении данных по горению хлористых солей диазония обращает на себя внимание тот факт, что *m*-НФДХ и *p*-НФДХ, имеющие расчетные температуры горения 2070 и 2047° К соответственно, горят значительно медленнее хлористого фенилдиазония, температура горения которого всего 1647° К. Иными словами, соединения, имеющие в молекуле окислительную группировку, говорят медленнее вещества, не содержащего окислителя. Этот, на первый взгляд, парадоксальный факт можно попытаться объяснить исходя из предположения, что горение диазониевых солей протекает не по обычному механизму — взаимодействия окисляющей и горючей части молекулы, а только за счет эндотермичности самого соединения. Схему их горения можно представить в следующем виде: 1 — разрыв связи —С—N₂ с образованием азота и фенильного радикала и 2 — взаимодействие фенильного радикала и аниона с образованием хлорбензола. Или, суммируя обе стадии:



Подобная схема характерна для термического распада ФДХ в растворах. Причем независимо от направления протекания реакции в том или ином растворителе¹ скорости этих реакций оказываются одинаковыми. Это, как полагают, отвечает тому, что все эти реакции имеют одну и ту же стадию, определяющую скорость реакции, а именно образование свободных фенильных радикалов. Взаимодействие же образовавшегося фенильного радикала с анионом происходит очень быстро и не оказывает влияния на суммарную скорость реакции.

Если стадия образования радикалов является определяющей и в случае горения таких соединений, то введение в фенильное ядро электроотрицательного заместителя должно, по-видимому, приводить к снижению скорости горения, поскольку введение в бензольное кольцо электроотрицательного заместителя (например, NO₂-группы) вызовет смещение электронов группы —N⁺≡N в сторону ядра, стабилизирует молекулу диазония и затруднит ее распад с образованием фенильного радикала и азота.

Нитрогруппа, входящая в ядро, по крайней мере до *p* = 130 ат не участвует в процессе горения, так как только со 130 ат в продуктах горения нитрофенилдиазониевых солей образуется сажа. Причем взаимодействие NO₂ с горючей частью молекулы является, по-видимому, вторичным процессом, происходящим на большом удалении от зоны реакции, и на скорость горения таких соединений влияния не оказывает. Тот факт, что зависимость *u*(*p*) при горении моонитрофенилдиазониевых солей имеет плато, как это наблюдается у хлористого фенилдиазония, а не растет с давлением, что характерно при горении моонитросоединений [1], вероятно указывает на то, что окисление органической части молекулы окислителем NO₂ не является ведущим процессом при горении этих соединений.

Однако, если окислитель ввести в виде аниона диазониевой соли, картина резко изменится. В таком соединении после разрыва связи С—N₂ образовавшийся фенильный радикал будет, вероятно, мгновенно

¹ C₆H₅Cl + CH₃OH → C₆H₅OCH₃ + N₂ + HCl.
C₆H₅N₂Cl + CH₃CH₂OH → C₆H₅ + CH₃CHO + N₂ + HCl [5].

окисляться активированным окислителем — анионом — непосредственно в зоне реакции. Выделение за счет этой реакции большого количества тепла, по-видимому, и обуславливает ту чрезвычайно высокую скорость горения, которой обладает азотнокислый фенилдиазоний.

Поступила в редакцию
24/IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Губен. Методы органической химии. Т. IV, кн. 1. Госхимиздат, 1949.
2. E. K. P. o e v e n g e l. Веч., 1890, 23, 2996.
3. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Теория ВВ. М., «Высшая школа», 1967.
4. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.
5. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. М., ИЛ, 1950.

УДК 662.215.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ ПРИ ВЗРЫВНЫХ НАГРУЗКАХ

И. С. Гузь, В. Н. Перетяцько, Г. С. Демина
(Новокузнецк)

Известно, что при взрывных нагрузках в металлических материалах происходят различные структурные и фазовые изменения [1, 2]. Поскольку в реальных условиях материалы часто испытывают макроупругие деформации, представляет значительный интерес изучение их поведения в этих условиях нагружения.

В настоящей работе исследуется влияние границ на передачу пластической деформации при взрывном нагружении, которая возникает в

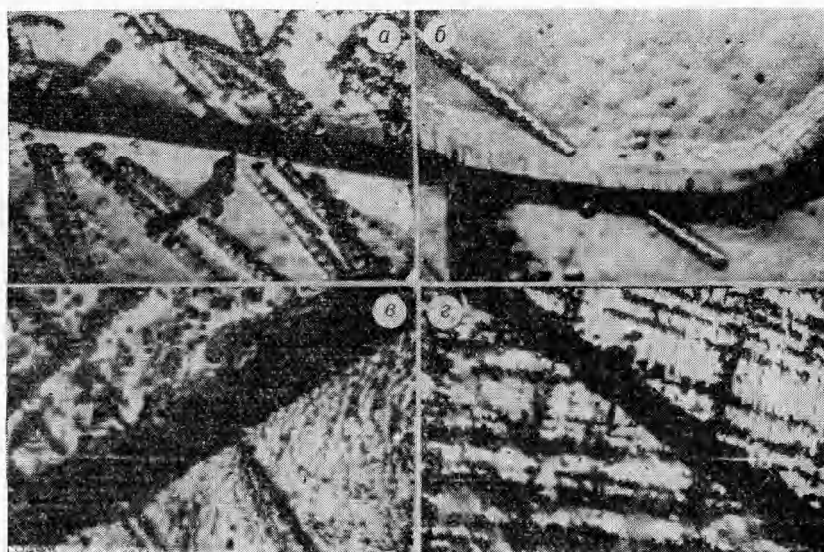


Рис. 1. Дислокационная структура LiF после нагружения.
а, б) монокристаллы; в, г) бикристаллы, $\times 400$.