

влияния этого фактора приводит к следующему критерию устойчивости горения:

$$I^3 < 8\mu\kappa g\rho_{ж}^2\rho_{г},$$

где μ — коэффициент в выражении $u = u_0\left(1 + \mu \frac{\kappa}{uR}\right)$; κ — коэффициент теплопроводности; R — радиус кривизны поверхности горения.

Критерий (5) при $u = Br$ приводит к зависимости $p_* \sim \sqrt{u}$, что и наблюдается экспериментально. Сравнение критерия (5) с опытными результатами показывает, что $\mu \approx 50$, а для газовых смесей $\mu \sim 1$. Возможна ли такая большая величина в случае горения жидкостей — нужно проверить теоретически. По предположению авторов работы [5], к такой большой величине μ может привести большой тепловой поток, отводящийся в жидкость.

Дополнительно остановимся на рассмотрении устойчивости горения жидких ВВ, у которых существенную роль имеют реакции в жидкой фазе вблизи поверхности горения. В этом случае температура горячей поверхности может быть ниже температуры кипения, и поэтому при давлении даже выше критического может сохраняться граница между жидкой и газовой фазами. Другими словами, к этому случаю можно применить теорию Ландау. Такая картина сохраняется до тех пор, пока температура поверхности не достигнет критической величины. Не исключено, что в нашем случае $T_{кр}$ не достигается в измеренном диапазоне давлений, так как для данных ВВ она довольно высока. Неравенство температуры поверхности горения жидкости температуре кипения отмечено в работе [6] для этилнитрата при давлении выше 14 ат.

Поступила в редакцию
31/1 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1944, 14, 240.
2. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
3. А. Д. Марголин. Докт. дисс. М., 1968.
4. В. Г. Левич. Докл. АН СССР, 1956, 109, 975.
5. А. Д. Марголин. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
6. D. L. Hildenbrand, A. G. Whittaker. J. Phys. Chem., 1955, 59, 10.

УДК 536.46

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ 6,5,4 И 3-АМИНОВ НИТРАТА КОБАЛЬТА (III)

В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин

(Москва)

В работе Преллера [1] исследованы взрывчатые свойства и чувствительность аминоккомплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$. Позднее была показана способность этого соединения к горению в условиях возрастающего [2] и постоянного [3] давления. Представляло интерес исследовать горение соединений, близких по химическому составу: $\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{NO}_3)_3$, где $n=6, 5, 4$ или 3 , и сопоставить полученные результаты с термохимическими характеристиками этих соединений. Ранее [3] было показано, что скорость горения нитратов аминов меди (II) и никеля (II) зависит от соотношения $\text{NH}_3/\text{NO}_3^-$ в молекуле соли и увеличивается при повышении температуры горения.

По методикам, описанным в [4, 5], были получены следующие соединения: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2(\text{NO}_3)$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$. Результаты анализов на содержание аммиака близки к теоретическим (последние даны в скобках) и равны: для гекса- 29,4% (29,5%), для пента- 25,8% (25,5%), для тетра- 21,5% (21,9%) и для триамина 17,3% (17,2%). Строение комплексов устанавливалось нами по удельной электропроводности 0,001 M водного раствора соли.

Соединение	Энтальпия образования ΔH_{298}^0 , ккал/моль	Продукты реакции горения						Теплота горения, ккал/кг	Температура горения, °К	Скорость горения при 100 атм, г/см ²	$\tau_{1/2}$ при 180°, мин
		H ₂ O (г)	N ₂ (г)	NO(г)	O ₂ (г)	Сокр	СоО(кр)				
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$	-306,4	9	4,5	—	—	1	—	620	1640	0,90	435
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3(\text{NO}_3)_2$	-276,7	7,5	3,75	0,5	—	—	1	617	1520	1,15	310
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2\text{NO}_3$	-(250)	6	2,25	1	0,5	—	1	424	1480	1,40	105
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$	-(214)	4,5	2,25	1,5	1	—	1	240	990	2,40	70

Для гекса- и пентакомплексов имеются [6] значения стандартных теплот образования (см. таблицу). Там же [6] приведено значение $\Delta H_{298}^0 = -318,6$ ккал/моль комплекса для $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычитая из этой величины энтальпию образования H_2O и теплоту присоединения¹ H_2O , равную 4,8 ккал, получаем для тетракомплекса значение энтальпии образования

$$318,6 - (66,3 + 4,8) = 245,5 \text{ ккал.}$$

Исходя из того, что разность теплот образования гекса- пентакомплексов равна 29,7 ккал, а пента- и тетракомплексов 31,4 ккал, можно оценить энтальпию образования триамина комплекса

$$245,5 - 31,4 = 214 \text{ ккал.}$$

В целях уточнения термохимических данных для тетра- и триамина-комплексов было проведено экспериментальное определение теплоты их сгорания². Сжигание осуществлялось в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода (25 атм), навеска вещества варьировалась от 3 до 4 г. В качестве воспламенителя использовалась навеска бензойной кислоты (калориметрическая) 0,03 г. Подъем температуры в калориметре составлял от 1,2 до 1,8°С. После сжигания проводилось определение образовавшейся HNO_3 для выяснения того, какая часть азота перешла в окислы азота. Среднее значение для теплоты сгорания тетракомплекса было найдено равным 216 ккал/моль для трикомплекса — 146 ккал/моль (вода жидкая). Исходя из этих величин были вычислены стандартные теплоты образования: 254 ккал/моль для тетрамина и 213 ккал/моль для триамина нитрата кобальта (III).

Результаты вычислений теплоты горения четырех комплексных соединений даны в таблице, там же помещены результаты опытов по определению максимальной температуры горения, скорости горения при 100 атм и времени разложения половины навески соли при 180°С.

Изучение зависимости скорости горения от давления проводилось в бомбе постоянного давления в атмосфере азота с записью движения

¹ Теплота присоединения воды рассчитывалась приближенно по энтальпиям образования комплексов $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 : 0,5(384,6 - 238,3) - 68,3 = 4,8$ ккал.

² Эксперимент проведен Г. Л. Тумуровым.

фронта горения на фоторегистре в интервале давлений от 0 до 100 ати. Вещества прессовались в трубочки из органического стекла внутренним диаметром 7 мм, относительная плотность была 0,90—0,95. Воспламенение осуществлялось нихромовой проволочкой, накаливаемой электротоком. Максимальная температура горения измерялась с точностью $\pm 30^\circ$ ленточной вольфрам-рениевой термопарой толщиной 7 мк. Для характеристики термической устойчивости солей снимались кривые потери веса на воздухе при 180°C и навеске соли 50 мг.

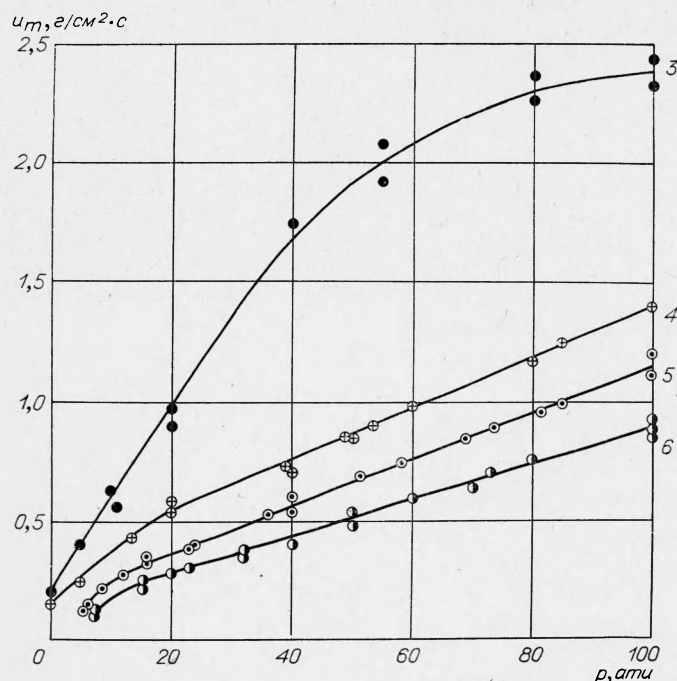


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления. 6-гекса-, 5-пента-, 4-тетра-, 3-триамин нитрат кобальта (III).

При горении гексакомплекса наблюдается яркое пламя и образуется рыхлый порошок металлического кобальта. Несколько больше скорость горения пентакомплекса (рис. 1). Твердые продукты его горения наряду с металлическим кобальтом содержат значительное количество оксида кобальта. Минимальные давления, при которых наблюдалось горение гекса- и пентакомплексов, равны 7 и 5 ати. Еще быстрее горят тетра- и особенно триаминовый комплексы. Свечение при их горении слабое и неравномерное; значительный по объему шлак состоит из оксида кобальта. Для этих солей характерно образование при горении несветящейся зоны разложения (рис. 2), отчетливо наблюдаемой по изменению окраски заряда от темно-красной (исходное вещество) до черной (оксид кобальта). Средняя толщина зоны разложения для тетра- и трикомплексов равна соответственно 1 и 3 мм. При горении всех солей, кроме гексакомплекса, в газообразных продуктах содержатся окислы азота.

Как видно из рис. 1, в интервале давлений 20—100 ати у гекса-, пента- и тетраминов кобальта наблюдается линейная зависимость скорости горения от давления. Для триаминокомплекса в области высоких давлений скорость горения слабо зависит от давления. Значительно быстрее других горит триаминовый комплекс, медленнее всех — гексаминовый. В то же время максимальная температура горения значительно увеличивается при переходе от триамина к гексамину. Таким образом, для этих солей не наблюдается прямой взаимосвязи

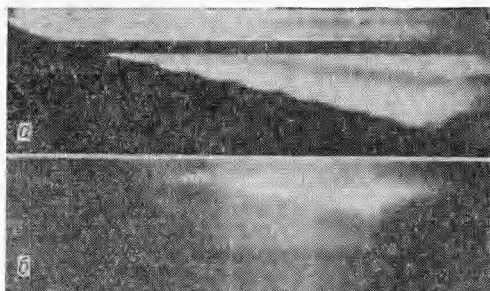


Рис. 2. Горение гексамина (а) и триамина (б) нитрата кобальта при 100 ати.

комплексу уменьшается (см. таблицу). По-видимому, при наличии NO_3^- -групп во внутренней сфере комплекса становится возможным окисление аммиака непосредственно в к-фазе. На это указывают значительная глубина зоны разложения при горении тетра- и триаминокомплекса, а также уменьшение зависимости скорости горения от давления у последней соли. С увеличением выделения тепла в к-фазе скорость горения комплексов кобальта (III) увеличивается.

Поступила в редакцию
18/X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Preller. Explosivstoffe, 1964, 12, 8, 173.
2. А. А. Шидловский, В. В. Горбунов. ЖПХ, 1968, 41, 2075.
3. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4.
4. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 1964, 58, В.
5. M. Mori. Nippon Kagaku Zasshi, 1958, 78, 1251.
6. Technical Note, 270—4, Washington, 1969.

УДК 541.128

НАКОПЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯДА ПРИ ГОРЕНИИ

И. Н. Лобанов, В. Н. Чуваев, Н. Н. Бахман

(Москва)

При изучении механизма действия катализаторов на скорость горения конденсированных систем важно знать реальную концентрацию катализатора в зоне, которая определяет скорость горения. В этой зоне горючее и окислитель полностью или частично газифицируются. Частицы гетерогенного катализатора взвешены в потоке продуктов газификации. Концентрация частиц катализатора в таком двухфазном потоке может существенно отличаться от своего значения в конденсированной фазе (к-фазе). Концентрация частиц, в принципе, может быть рассчитана теоретически, однако применительно к условиям горения реальные результаты получены только для предельных случаев [1].