

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ  
МЕДИ И ЖЕЛЕЗА  
НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ  
ИЗОБУТИЛЕНА И ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ**

*В. В. Богданова, В. Ф. Комаров, А. И. Лесникович, В. В. Свиридов  
(Минск)*

Реакция между хлорной кислотой и углеводородами возможна в условиях горения конденсированных смесей на основе перхлората аммония и полимерного связующего горючего [1—4]. В настоящей работе исследовано влияние окислов различных металлов на температуру самовоспламенения смеси основного газообразного продукта пиролиза некоторых каучуков — изобутилена [5] и хлорной кислоты с целью выяснения чувствительности этого процесса к природе и структурным особенностям твердых фаз. Ниже приводятся результаты изучения влияния условий приготовления на активность индивидуальных и смешанных окислов меди и железа.

Окислы получались дегидратацией гидроокисей при температурах 200—500 и 800°С в течение двух часов. Гидроокиси осаждались из хлорида железа и хлорида (при получении  $\text{CuO-I}$ ) и сульфата меди (при получении  $\text{CuO-II}$ ). Кроме того, исследована активность продуктов прокаливания совместно осажденных гидроокисей (СОГ) меди и железа с соотношением  $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 2$ .

Температура самовоспламенения определялась на термостатируемой установке, в закрытый стеклянный реактор который (высота 80, диаметр 32 мм), заполненный изобутиленом, подавалась импульсом 72%-ная хлорная кислота. При этом кислота попадала на испаритель, предохранявший катализатор от действия неиспарившейся  $\text{HClO}_4$ . Твердая добавка (50 мг) тонким слоем распределялась по дну реакционного сосуда. При использовании в каждом опыте свежей навески результаты определения температуры самовоспламенения воспроизводились с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .

Рентгенографическое исследование окислов проводилось на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения; спектры ферромагнитного резонанса записаны при комнатной температуре на спектрометре Varian E-12 в X-полосе. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по адсорбции четыреххлористого углерода, а для  $S_{\text{уд}} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$  — по низкотемпературной адсорбции криптона.

В таблице приведены результаты определения активности окислов в процессе воспламенения смеси хлорной кислоты и изобутилена. Окись железа проявляла слабую ингибирующую активность и лишь образец, полученный при 400°С, снижал температуру воспламенения примерно на 10°. Окись меди, полученная из гидроокиси, оказалась значительно более активной по сравнению с  $\text{CuO}$  марки ч. д. а.

Механические смеси окислов по активности мало отличаются от окиси меди, полученной из гидроокиси. Продукты прокаливания СОГ при 400 и 500°С неактивны в реакции воспламенения. Образцы СОГ, прокаленные при 200 и 300°С, обладают значительной активностью, однако при температуре прокаливания 300°С активность уменьшается. Прокаливание СОГ в условиях, вызывающих формирование хорошо закристилизованного феррита меди (900°, 8 часов), приводит к образованию препарата, обладающего ингибирующими свойствами (см. таблицу).

Условия синтеза и активность окислов

Катализатор	Условия синтеза			Катализатор	Условия синтеза		
	Температура прокаливания гидроокисей, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Изменение температуры воспламенения*		Температура прокаливания гидроокисей, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Изменение температуры воспламенения*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	137	0	CuO (ч. д. а.)		0,5	8
	300	139	-1	Механические смеси	200	109	42
	400	86	10		300	106	45
	500	41	-2		500	37	40
CuO-I	200	—	50	Продукты прокаливания СОГ (Cu : Fe = 1 : 2)	200	163	44
	300	—	43		300	151	38
	500	—	42		400	99	1
CuO-II	200	53	45	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кубич.)	500	40	0
	300	38	45		900	11	-100
	500	30	57	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (тетраг.)	900	7	-15

\* Температура воспламенения в сосуде без катализатора равна 250° С.

Следует отметить, что переход окиси железа от почти индифферентной в изучавшейся реакции формы к активной сопровождается совершенствованием ее структуры. На рентгенограмме активного образца появляются две наиболее интенсивные линии  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, а), а в спектре ЯГР<sup>1</sup> уже при комнатной температуре наряду с квадрупольным дублетом аморфного парамагнитного продукта появляются компоненты секстета, характерного для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Вероятно  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на начальных стадиях формирования кристаллов активна в реакциях, приводящих к воспламенению смеси, однако после окончательного формирования кристаллической фазы она теряет свою активность.

Характерно, что активные функции окиси меди сохраняются в продуктах низкотемпературного прокаливания СОГ. Они не содержат кристаллических фаз Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и феррита меди, причем об отсутствии фазы

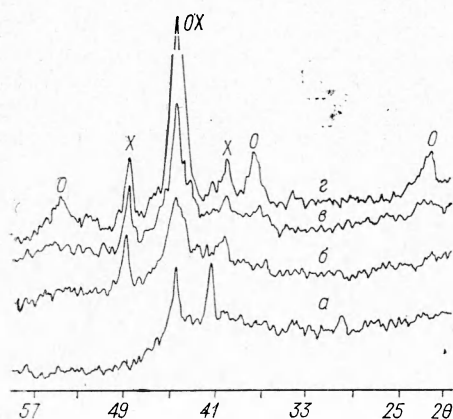


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов прокаливания (O — феррит меди, X — окись меди).  
а) гидроокиси железа при 400° С; б—г) СОГ при 300, 400 и 500° С соответственно.

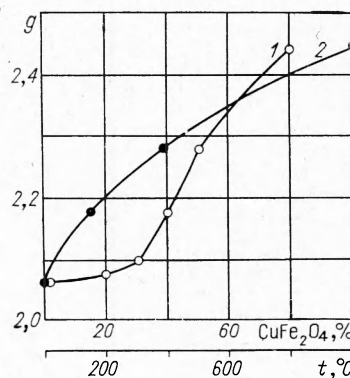


Рис. 2. Зависимость g-фактора от температуры прокаливания СОГ (1) и содержания феррита меди в продуктах прокаливания (2).

<sup>1</sup> Подробно результаты исследования методом ЯГР использовавшихся препаратов сообщались в работе [6].

последнего свидетельствуют не только рентгенограммы (рис. 1, б), но также и спектры ЯГР, которые при температуре прокаливания СОГ до 300°С подобны спектрам продуктов дегидратации гидроокиси железа. Заметное падение активности продуктов прокаливания СОГ соответствует началу образования фазы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , дающей размытые линии на рентгенограмме (рис. 1, в). Однако этот феррит все еще не характеризуется спектром ЯГР в виде двух зеемановских шестерок, соответствующих двум положениям ионов железа в решетке  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , который наблюдается для препаратов, полученных при 500°С и выше, что свидетельствует о плохой магнитной упорядоченности низкотемпературного феррита меди.

Рост магнитной упорядоченности по мере увеличения температуры прокаливания прослеживается по положению линии ферромагнитного резонансного поглощения. Рис. 2, 1 отражает зависимость  $g$ -фактора от температуры прокаливания СОГ, а рис. 2, 2 — от количества образующегося при этом феррита меди кубической модификации, которое определено рентгенографически. Учитывая ход кривой 2, можно считать, что резкий подъем кривой 1 вызван упорядочением ферромагнитной структуры порошка, связанным с формированием феррита меди, что изменяет внутреннее магнитное поле и вызывает сдвиг линии. В том же интервале температур, где отмечается значительное увеличение  $g$ -фактора по сравнению с исходным значением, происходит резкое снижение активности смешанных окислов.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что окисел может усиливать или ослаблять влияние стенок реактора на температуру воспламенения, причем способ получения, определяющий величину поверхности и структуру добавок, существенно сказывается на температуре самовоспламенения. Очевидно, что лишь изменением природы оксидобразующего катиона или величины поверхности окислов невозможно объяснить изменение знака проявляемого ими эффекта в процессе воспламенения. Активность исследованных смешанных окислов железа и меди меняет знак вследствие формирования феррита меди, образованного теми же ионами, что и смесь окислов, возникающая при низкотемпературном прокаливании СОГ.

Ферриты меди представляют собой обратные шпинели, в решетке которых ионы меди занимают преимущественно октаэдрические позиции; в окиси меди окружение ионов меди планарное. Существенное изменение характера координации ионов меди в решетке феррита возможно и вызывает изменение знака эффекта влияния добавки на температуру самовоспламенения газовой смеси. Влиянием симметрии окружения ионов металла на проявляемую добавкой активность можно объяснить большое различие температур самовоспламенения смеси в присутствии одного и того же вещества — феррита меди. Как следует из таблицы, кубическая и тетрагональная модификации феррита сильно отличаются по активности; этот факт естественно связать с различной степенью обращенности указанных форм шпинели.

*Поступила в редакцию  
16/VIII 1973*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Пирсон, Д. Саттон. Ракетная техника и космонавтика, 1967, 5, 2, 205.
2. Г. С. Пирсон, Д. Саттон. Ракетная техника и космонавтика, 1967, 5, 11, 237.
3. J. Combougien, R. Moreau а. о. Combust. and Flame, 1969, 13, 6, 597.
4. R. Gilbert, P. W. M. Jacobs. Combust. and Flame, 1971, 16, 3, 327.
5. Ф. В. Мамедов, Я. М. Билалов и др. Уч. записки Азербайджанского ин-та нефти и химии, сер. 9, № 2, 1971, стр. 87.
6. В. В. Богданова, М. В. Байков, Ю. Т. Павлюхин. В сб. «Конференция молодых ученых Белоруссии и Прибалтийских республик». Минск, 1972.