

ГОРЕНИЕ ГИДРОЗИНАТОВ ХЛОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ПЕРХЛОРАТОМ АММОНИЯ

В. В. Горбунов, Л. Ф. Шмагин

(Москва)

Термохимическая оценка способности к горению солей гидразина и кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств, дана в [1]. Экспериментально горение дихлорида гидразина наблюдалось в [2], а позднее подробно изучено горение хлорида гидразина N_2H_5Cl [3]. Комплексные гидразинаты (общая формула $MeCl_2 \cdot 2N_2H_4$) отличаются по составу от хлорида гидразина наличием иона переходного металла. В связи с этим представлялось интересным исследовать их горение и сопоставить с горением хлорида гидразина. В смесях с перхлоратом аммония (ПХА) гидразинаты хлоридов металлов одновременно могут играть роль катализаторов (ион переходного металла) и активного горючего (гидразин). Выяснение особенностей совместного влияния этих факторов на горение ПХА — вторая цель настоящей работы.

Гидразинаты хлоридов Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и Zn(II) получались по методикам [5] и анализировались на содержание гидразина йодометрическим методом. Массовая доля основного продукта в полученных солях составляла 98—99%. Для получения хлорида гидразина использовалась методика [3]. В опытах со смесями применялся технический ПХА с размером частиц 63—160 мкм. Комплексные гидразинаты и хлорид гидразина имели размер частиц менее 50 мкм. Изучалось горение зарядов, запрессованных под давлением 2500 кгс/см² в плексигласовые трубки внутренним диаметром 7 мм. Опыты проводились в бомбе постоянного давления, скорость горения измерялась фоторегистратором или секундомером. Максимальная температура, достигаемая при горении гидразинатов хлоридов металлов, определялась с помощью термомпар ВР5—ВР20 диаметром 50 мкм и потенциометра КСП-4. Некоторые исходные данные и результаты термохимических расчетов приведены в таблице.

В условиях настоящих опытов использование для поджигания заряда электроспирали или промежуточного воспламенителя не приводило к устойчивому горению гидразинатов хлоридов Zn и Mn. Воспламенялись от спирали и горели при давлениях не менее 40 ати гидразинаты хлоридов Fe, Co и Ni. При горении этих солей свечение отсутствовало, однако перемещение фронта горения отчетливо наблюдалось по различию окраски комплексной соли и продуктов реакции. В интервале давлений 40—100 ати скорости горения были близки и линейно возрастали с повышением давления (рис. 1). Зависимость скорости горения от давления несколько ослабевала в ряду солей $Fe > Ni > Co$. На рис. 1 приведена также кривая для гидразинхлорида, построенная по данным [3]. Скорость горения этой соли при 40 ати такая же, как у исследованных гидразинатов хлоридов металлов и отличается слабой зависимостью от давления. Твердые продукты горения гидразинатов оставались в оболочке заряда в виде пористого шлака (соли Fe и Ni) или стекловидной массы (соль Co).

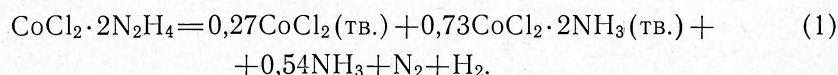
Масса твердых продуктов горения гидразинатов Ni, Co и Fe при 40 ати составляла 72—76%. Масса исходного образца увеличивалась до 80—82% при повышении давления до 100 ати. Максимальная температура горения при 40 ати равнялась 700—720 К и увеличивалась

Соли		Стехиометрические смеси с ПХА**	
Формула	$-\Delta H_{\text{обр}}$ ккал/моль*	содержание соли, %	расчетная теплота горения, ккал/кг
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	99,5	47,4	710
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	91,1	48,3	670
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	93,2	50,9	790
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	129	44,8	680
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$	114,8	51,8	790
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$	47,0	42,2	760

* Теплоты образования гидразинхлорида и гидразинатов хлоридов Zn и Co взяты из [4], остальные определены расчетом по данным [5].

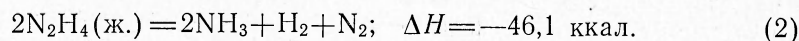
** Стехиометрические смеси готовились из расчета, что продуктами горения будут вода, хлористый водород, азот и соответствующие окислы (Fe_2O_3 , Co_2O_3 , ZnO , MnO_2 , NiO). Образование оксидов при горении подтверждается качественными наблюдениями.

при 100 ати до 730—750 К. В твердом остатке после сгорания $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ содержалось 16% аммиака, гидразин отсутствовал. Суммарная реакция горения этой соли при 40 ати, составленная по результатам анализа с учетом баланса вещества, может быть представлена следующим уравнением:

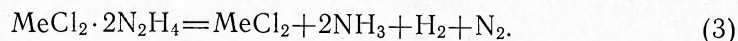


Несколько более сложная реакция имеет место для гидразинатов хлоридов Fe и Ni, в твердых продуктах горения которых обнаружено около 10% соответствующего металла. По-видимому, при горении этих солей происходит восстановление металла водородом, образующимся при разложении гидразина.

Известно, что термическое разложение гидразина сопровождается выделением тепла и может быть описано следующим уравнением [6—8]:



В соответствии с (2) суммарное уравнение реакции горения гидразинатов хлоридов металлов можно представить в виде



Однако экзотермичность такого процесса составляет всего около

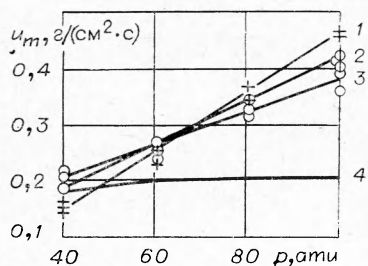
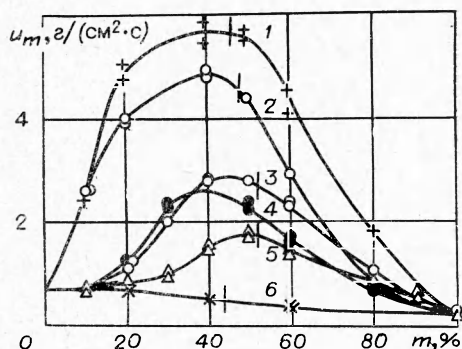


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения гидразинатов хлоридов (1 — Fe(II), 2 — Ni(II), 3 — Co(II)) и гидразинхлорида (4).

Рис. 2. Влияние массового содержания компонентов m на скорость горения при $p=40$ ати смесей ПХА с гидразинатами хлоридов (1—Fe(II), 2—Co(II), 3—Zn(II), 4—Mn(II), 5—Ni(II)) и гидразинхлоридом (6). Чертой обозначено стехиометрическое соотношение компонентов.



4—6 ккал и недостаточна для обеспечения наблюдавшихся в опытах температур горения.

Увеличение теплоты реакции горения гидразинатов возможно при взаимодействии хлорида металла с аммиаком, приводящим к образованию аммиакоатов ($MeCl_2 \cdot nNH_3$). Теплота присоединения одного моля аммиака к хлоридам исследованных металлов ~ 20 ккал. Наличие аммиака в твердых продуктах горения гидразинатов доказано аналитически. Температура горения гидразината хлорида кобальта, рассчитанная для уравнения (1), равна 710 К, что хорошо согласуется с полученным экспериментальным значением.

Суммарно экзотермична также реакция восстановления металла водородом, выделяющимся при разложении гидразина, с последующим образованием хлорида аммония



Экзотермичность этой реакции убывает в ряду $Co=Ni>Fe>Zn \gg Mn$. По-видимому, она имеет место у гидразинатов хлоридов железа и никеля, продукты горения которых содержат заметное количество восстановленного металла. Оба пути увеличения теплоты горения труднее реализуются для не горевших в условиях настоящих опытов гидразинатов хлоридов цинка и марганца из-за меньшей термической прочности их аммиакоатов и значительного уменьшения экзотермичности процесса (4). Неожиданна сравнительно высокая зависимость скорости горения гидразинатов от давления; вряд ли она может быть объяснена наблюдавшимся небольшим увеличением максимальной температуры горения с ростом давления. При 40 ати скорости горения гидразинатов хлоридов железа, кобальта и никеля близки к скорости горения гидразинхлорида. При близких температурах горения это указывает на отсутствие каталитического влияния ионов металла на протекание процесса.

Горение смесей гидразинатов хлоридов металлов с ПХА изучалось при 40 ати в широком интервале соотношений компонентов (рис. 2). Максимальные скорости горения смесей убывали в ряду гидразинатов хлоридов $Fe>Co>Zn>Mn>Ni$. Для сравнения на рис. 2 приведена скорость горения смесей гидразинхлорида с ПХА. Характерным ее отличием от смесей ПХА с гидразинатами хлоридов металлов является монотонное уменьшение u_m с увеличением содержания гидразинхлорида.

Скорость горения смесей гидразинатов хлоридов металлов с ПХА достигает наибольшего значения при соотношении компонентов, близком к стехиометрическому, когда теплота и температура горения максимальны. Однако у разных гидразинатов максимальные скорости горения смесей с ПХА отличаются более чем в 3 раза. Это различие не

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 a. o. 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,