

УДК 662.612.2

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНИТРАМИДА АММОНИЯ (ОБЗОР)

Н. Е. Ермолин, В. М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
630090 Новосибирск, ermolin@itam.nsc.ru

Несмотря на значительный прогресс в изучении термического разложения динитрамида аммония (ADN), кинетика процесса на уровне элементарных стадий изучена недостаточно. В обзоре систематизированы литературные данные, представляющие интерес при изучении и моделировании процесса термического разложения и горения ADN. Значительное внимание уделено физико-химическим свойствам ADN, динитрамида и его аниона $N(NO_2)_2^-$, играющим определяющую роль в разложении ADN. Обсуждаются различные каналы разложения ADN, динитрамида и $N(NO_2)_2^-$. Представлены результаты, отражающие альтернативные точки зрения на процесс разложения.

Ключевые слова: динитрамид аммония, конденсированная фаза, термическое разложение, механизм.

DOI 10.15372/FGV20160508

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых типов окислителей и смесевых твердых топлив на их основе, которые превосходят по эффективности уже известные и удовлетворяют современным требованиям по охране окружающей среды. Различные методы синтеза новых соединений — динитрамида ($HN(NO_2)_2$) и его солей с металлами и азотистыми основаниями, а также их свойства рассмотрены в [1–8]. Некоторые из указанных, а также другие соли динитрамида могут использоваться в качестве высокоэффективных компонентов твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ и порохов. Важной в практических приложениях является аммониевая соль динитрамида (ADN, химическая формула $NH_4N(NO_2)_2$), обладающая достаточным уровнем термической и химической стабильности. Динитрамид аммония, синтезированный первоначально в СССР (1971) [8], а затем и в США (1989) [9], представляет интерес как высокоэнергоемкое, экологически чистое вещество, используемое в твердых ракетных топливах в качестве окислителя. Для целенаправленного синтеза топливных композиций на основе ADN необходимо изучение химии его горения. Важную роль при термическом разложении и горении ADN играют химические про-

цессы в конденсированной фазе. Однако, вследствие многообразия и сложности процесса термического разложения и горения ADN, его механизм на уровне элементарных стадий и количественная сторона явления остаются недостаточно изученными. Существуют различные мнения о механизме термического разложения ADN. Состояние вопроса, детальное обсуждение различных сторон исследуемого явления приведены ниже.

1. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНИТРАМИДА АММОНИЯ И ДИНИТРАМИДА

В обычных условиях аммониевая соль динитрамида $NH_4^+[N(NO_2)_2]^-$ представляет собой белое, кристаллическое, гигроскопичное, чувствительное к механическим воздействиям вещество [1]. Состоит из катиона аммония и аниона динитрамида, в котором отрицательный заряд делокализован в пределах двух сопряженных нитрогрупп [10].

Некоторые теплофизические параметры ADN [11–17] представлены в табл. 1: температура плавления T_m , теплота плавления Q_m , энтальпия образования ΔH_f^0 . Экспериментальная зависимость теплоемкости ADN от температуры, полученная в интервале $T = -60 \div 80$ °C, приведена в [18], другие физико-химические свойства ADN — в [13, 17–20], а также в обзорах [7, 21].

Таблица 1

Теплофизические параметры ADN

| Источник | ρ , кг/м ³ | T_m , °C | Q_m , ккал/моль | ΔH_f^0 (298), ккал/моль |
|----------|----------------------------|------------|-------------------|---------------------------------|
| [1] | — | 89 ÷ 94 | — | — |
| [11] | 1 820 ÷ 1 840 | 92.5 | — | –35.94 |
| [12] | 1 821 | 92.9 | — | –33.50, –36.00 |
| [13] | 1 818 | 93.5 | — | –35.3 ± 2.39 |
| [14] | — | — | — | –32.16 ± 0.11 |
| [15] | — | 91.5 | 3.97 | — |
| [16] | — | 92.44 | 4.17 | — |
| [17] | — | 92 ± 1 | 4.08 ± 0.09 | — |

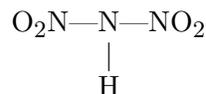
Фазовая диаграмма существования бинарной системы ADN — вода в жидком и твердом состояниях в зависимости от массового содержания ADN определена экспериментально в [20]. Согласно [20] эта смесь при содержании ADN, равном 58 %, образует эвтектику с температурой плавления -15.3 °C.

Фазовая p - T -диаграмма существования ADN в жидкой и твердой (α и β) модификациях приведена в [22] в интервале давления от окружающего до 10 ГПа и интервале температуры $T = -75 \div 120$ °C. Согласно [22] α -модификация устойчива при $p \lesssim 2$ ГПа и $T = -75 \div 120$ °C, а β -модификация — при $p > 2.1$ ГПа и $T = -75 \div 120$ °C. При изменении температуры от 120 до 140 °C и давления от 2 до 10 ГПа β -модификация необратимо разлагается до нитрата аммония (AN) в жидком состоянии и N₂O в газовой фазе. Фазовый переход α - β обратим и в интервале $T = -75 \div 120$ °C происходит при $p = 2 \pm 0.2$ ГПа.

Нитрат аммония является сопутствующим продуктом при производстве ADN и присутствует в нем как примесь. Второй примесью, всегда присутствующей в ADN, является вода. Оба эти вещества оказывают сильное влияние на стабильность ADN [23]. С ростом количества нитрата аммония температура плавления снижается и при отношении ADN/AN 70/30 [% (мол.)] эта смесь образует эвтектику с температурой плавления 55 °C [22]. По другим данным [24] смесь ADN с AN образует эвтектику с температурой плавления 60 °C при отношении ADN/AN, равном 2 : 1.

Данные по теплофизическим параметрам динитрамида, находящегося в конденсированном состоянии, отсутствуют. Динитрамид от-

носится к классу сильных кислот. Константа ионизации pK_a , определенная в [10] спектрофотометрическим методом в (51 ÷ 62)%-х водных растворах хлорной кислоты, равна -5.62 ± 0.04 , а в водном растворе серной кислоты, определенная в [25] тем же методом, равна -4.85 ± 0.05 . Чистый динитрамид представляет собой бесцветную неустойчивую жидкость. В количестве, превышающем несколько десятых долей грамма, при 0 °C он разлагается экзотермически с выделением сначала бесцветных, а затем сероватых оксидов азота. Разложение может заканчиваться взрывом. Основными продуктами медленного (без взрыва) разложения динитрамида в воздухе являются азотная кислота и закись азота [8]. Однако растворы динитрамида в воде и в органических растворителях могут сохраняться без заметного разложения в течение нескольких дней, если их концентрация не превышает 20 % [3]. Экспериментальное исследование структуры динитрамида в чистом виде и в растворах проведено в [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии. Сделан вывод, что в зависимости от способа получения и среды динитрамид может присутствовать в трех формах: ионной $H^+(N(NO_2)_2)^-$ и двух ковалентных. В ионном состоянии он может находиться в полярных растворителях, в том числе в водных растворах сильных кислот. В малополярных органических растворителях анион динитрамида $N(NO_2)_2^-$ в заметных количествах не обнаруживается. В одной из ковалентных форм



атом водорода связан с центральным атомом азота, в другой — в равной степени с двумя атомами кислорода обеих нитрогрупп.

Структуры различных изомеров динитрамида в газовой фазе рассчитаны в ряде работ [26–32]. Известны устойчивые плоская и четыре трехмерные расчетные структуры изомеров динитрамида [26, 28, 30, 31]. Они схематично представлены на рис. 1 и 2, взятых из [30, 31]. Среди различных изомеров динитрамида наиболее устойчивой формой является $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ (I на рис. 2), в которой протон ковалентно связан со средним атомом азота. В других устойчивых изомерах динитрами-

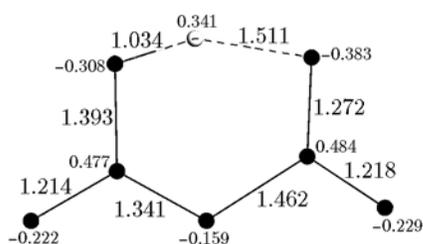


Рис. 1. Плоская несимметричная структура изомера динитрамида. Длина связей (Å) и распределение заряда [31]

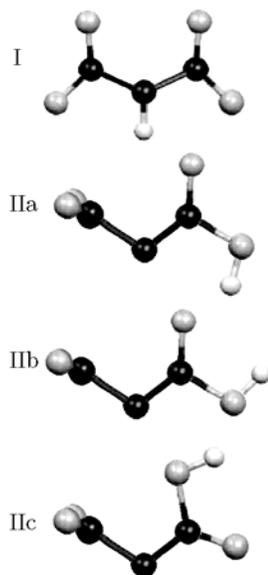


Рис. 2. Трехмерные структуры изомеров динитрамида:

I — $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, Pa ÷ Pc — $\text{HO}(\text{O})\text{NNNO}_2$; черные, серые и светлосерые (малого диаметра) шарики соответствуют атомам азота, кислорода и водорода [30]

да — $\text{HO}(\text{O})\text{NNNO}_2$ (Pa ÷ Pc на рис. 2) протон связан с атомом кислорода одной из нитрогрупп. Структура $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ неплоская, характеризуется C_s -симметрией относительно плоскости, проходящей через связь H—N. Трехмерные структуры изомеров Pa ÷ Pc, в отличие от $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, характеризуются C_s -симметрией относительно плоскости $\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_3$, проходящей через атомы азота [28, 30]. Согласно расчетам динитрамид может существовать в газовой фазе в таутомерном равновесии с другими изомерами $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{NNN}(\text{O})\text{OH}$, что не противоречит выводам [4] по структуре динитрамида. Необходимо лишь отметить, что переход от наиболее стабильной формы динитрамида $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ к его изомерам связан со значительным энергетическим барьером [30, 32], обусловленным внутримолекулярным переносом протона в $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ от центрального атома азота к атому кислорода одной из нитрогрупп.

2. СВОЙСТВА $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$

Анион динитрамида, играющий важную роль в процессе разложения конденсированной фазы солей динитрамида, исследовался в ряде работ [9, 10, 16, 33–36]. Исследования свойств аниона и механизма термического разложения металлических и органических солей динитрамида не только представляют самостоятельный интерес, но и полезны при анализе физико-химических процессов, протекающих в ADN.

Относительная устойчивость анионов солей аммония, согласно [16], представлена соотношением $\text{NO}_3^- > \text{N}(\text{NO}_2)_2^- > \text{NO}_2^-$. В [33] методами ИК-, УФ- и рамановской спектроскопии исследована структура $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ и других солей динитрамида. С целью выяснения структурных особенностей $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ изучены колебательные и электронные спектры расплавов, кристаллов, водных и ацетонитриловых растворов солей. На основе анализа колебательных спектров сделан вывод, что в растворах и расплавах солей наиболее вероятной является структура аниона, характеризующаяся C_{2v} -симметрией. Обнаруженное в [33] усложнение спектров при переходе от жидкой к кристаллической фазе объяснено авторами структурной перестройкой аниона, приводящей к понижению симметрии аниона и неэквивалентности нитрогрупп. В [34] получены новые экспериментальные инфракрасные и рама-

новские спектры NH_4^+ и K^+ солей динитрамида в твердом состоянии и в водных и ацетонитриловых растворах. Квантово-химическими методами были рассчитаны структуры и колебательные спектры ротамеров «свободного» аниона, имеющих C_2 , $C_{2\nu}$ -плоскую, $C_{2\nu}$ -неплоскую и C_s структуры. В результате анализа полученных данных показано, что экспериментально определенные колебательные спектры аниона в растворах хорошо согласуются с расчетными спектрами ротамеров «свободного» аниона, имеющих как C_2 -, так и $C_{2\nu}$ -плоскую структуру. Полученные данные по структуре аниона динитрамида в растворе сопоставлены с данными [9].

Кристаллическая структура солей динитрамида $\text{M}^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ исследовалась методом рентгеноструктурного анализа в [10] ($\text{M} = \text{K}$, NH_4 , N_2H_5), в [9] ($\text{M} = \text{NH}_4$, K , Cs), в [35] ($\text{M} = \text{NH}_4$, Li , K , Cs), в [36] ($\text{M} = \text{K}$, Rb , Cs), в [37] ($\text{M} = \text{NH}_4$). Согласно [10] анионы солей имеют неплоскую структуру; заряд аниона калиевой соли динитрамида сосредоточен преимущественно на одной из групп NO_2 , а заряд аниона ониевого солей динитрамида делокализован в пределах двух сопряженных нитрогрупп. Различия в геометрических параметрах анионов объяснены различием в структуре катионов солей, а также различием в упаковке ионов.

Геометрическая структура аниона солей $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ и $\text{CsN}(\text{NO}_2)_2$ в твердом состоянии, наблюдаемая экспериментально (см. [35]), и результаты измерения методами инфракрасной и рамановской спектроскопии колебательного спектра аниона солей в водных растворах и твердом состоянии приведены и проанализированы в [9]. Согласно [9] при переходе от соли к соли или при изменении физического состояния соли анион легко деформируется, вызывая значительные изменения в колебательном спектре. Кроме того, в результате сопоставления измеренного рамановского спектра с расчетным колебательным спектром «свободного» аниона сделан вывод о том, что даже в растворах исследуемых солей анион не имеет C_2 -симметрии, присущей наиболее стабильному изомеру «свободного» аниона [26].

В [35] экспериментально определена и детально представлена кристаллическая структура аммониевой, литиевой, калиевой и цезиевой солей динитрамида. Во всех случаях соль состоит из катионов и анионов, связанных или водородными связями (связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$

в случае аммониевой соли; N — атом азота катиона), или электростатическими взаимодействиями между катионами металла и анионами соли (в случае литиевой, калиевой или цезиевой соли динитрамида). Отмечается, что геометрия кристаллов различна; конформация, которую принимает анион, зависит от его пространственного и электронного окружения. Среди рассмотренных солей в [35] лишь анион литиевой соли имеет C_2 -конформацию (структуру, рассчитанную в [26] для наиболее стабильного изомера «свободного» аниона).

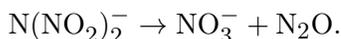
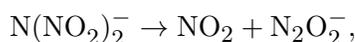
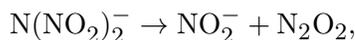
В [36] исследована конформация аниона в кристаллах солей динитрамида с металлами K , Rb , Cs . Определена геометрия аниона в кристаллах солей; установлено, что нитрогруппы в анионе не эквивалентны по величине их зарядности и по характеру связей $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$. Приведенные в табл. 2 длины связей $\text{N}-\text{N}$ и валентный угол $\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_3$ аниона калиевой соли характеризуют как неэквивалентность нитрогрупп, так и разброс литературных данных по численным значениям геометрических параметров аниона (N_1 , N_2 , N_3 — соответственно центральный атом азота и атомы азота нитрогрупп). Заметно различаются также длины связей $\text{N}-\text{O}$ и другие валентные углы. Особенности кристаллической структуры ADN и ее связь с высокой гигроскопичностью кристаллов рассмотрены в [37]. В целом структура характеризуется упорядоченными внутри- и межмолекулярными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (N — атом азота катиона). На основе измерений инфракрасного абсорбционного спектра влажного и сухого ADN показано, что наряду с указанными существуют также межмолекулярные водородные связи между ADN и водой. Результаты DSC-анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия) сухих и влажных кристаллов ADN и перхлората аммония подтверждают наличие в кристаллах ADN большого количества связанной воды. Показано, что гиг-

Таблица 2
Длины связей и валентный угол $\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_3$
аниона калиевой соли

| N_1-N_2 , Å | N_1-N_3 , Å | $\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_3$, град | Источник |
|-----------------------------|-----------------------------|---|----------|
| 1.43 | 1.33 | 111 | [10] |
| 1.386 | 1.305 | 115 | [36] |
| 1.384 | 1.351 | 114 | [35] |

роскопичность ADN существенно выше, чем у перхлората аммония. Возможной причиной сильной гигроскопичности ADN, согласно [37], могут быть сильные водородные связи между молекулами ADN и воды.

Распад аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в газовой фазе исследовался экспериментально в [38, 39]. Согласно [38] анион $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ характеризуется малой реакционной способностью. Высокая устойчивость объяснена резонансной делокализацией отрицательного заряда по всему аниону, усиливающей наиболее слабую связь $\text{N}-\text{NO}_2$. Однако этот анион менее стабилен, чем анион NO_3^- или NO_2^- . С целью изучения каналов разложения $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ анионы динитрамида формировались в результате соударения при комнатной температуре «пучка» электронов с $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ [38] или в результате бомбардировки поверхности кристалла ADN атомами ксенона [39]. Далее выделенный по массе «пучок» анионов инжектировался в камеру, заполненную гелием. Образующиеся при соударении фрагменты идентифицировались масс-спектроскопическим методом. В результате индуцированной соударением диссоциации в основном образовывались ионы N_2O_2^- ($m/e = 60$) и NO_2^- ($m/e = 46$). При отсутствии в камере гелия образовывались, наряду с N_2O_2^- и NO_2^- , в значительном количестве ионы NO_3^- ($m/e = 62$) [39]. В соответствии с полученным составом рассмотрены возможные реакции разложения аниона:



Структуры аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, находящегося в газовой фазе, теоретически исследовались в ряде работ. Согласно [26, 30, 31, 40] наиболее устойчивая структура аниона — неплоская, характеризуется C_2 -симметрией. Плоскости нитрогрупп аниона развернуты относительно плоскости $\text{N}_2\text{N}_1\text{N}_3$ (N_i — атомы азота аниона). Структура аниона схематично представлена на рис. 3, взятом из [31].

Литературные данные по численным значениям параметров, приведенные на рис. 1, 3, характеризуются некоторым разбросом, обусловленным использованием различных методов расчета.

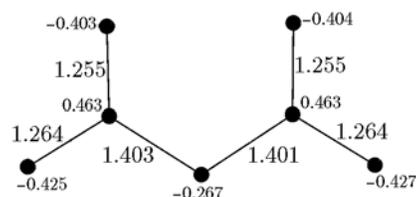


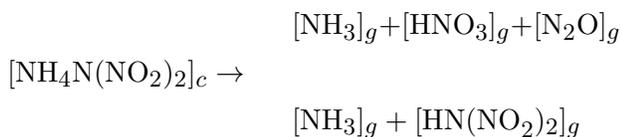
Рис. 3. Структура аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$. Длина связей (Å) и распределение заряда [31]

3. РАЗЛОЖЕНИЕ ADN В УСЛОВИЯХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Процесс пиролиза малых (≈ 1 мг) количеств ADN исследован в [41] в вакуумной камере при низком давлении $p = 10^{-7}$ Торр с целью подавления протекания вторичных реакций и идентификации первичных продуктов разложения. В ходе процесса продукты пиролиза частично конденсировались на поверхности криостата, расположенного над образцом ADN. Состав конденсата исследовался методом абсорбционной спектроскопии, одновременно анализировался масс-спектрометрическим методом состав газофазных продуктов разложения, не способных конденсироваться. Проведено две серии опытов. В первой серии температура криостата равнялась температуре окружающей среды, равной $50 \div 60$ °С, при которой на криостате оседали лишь малолетучие продукты. Во второй серии криостат охлаждался до температуры, когда лишь N_2O , NO и NH_3 не оседали на криостате. Во всех случаях количественные оценки процесса отсутствовали, проведено лишь качественное исследование. Масс-спектр продуктов разложения при 169 °С и температуре криостата $50 \div 60$ °С, предотвращающей конденсацию H_2O , N_2O , NH_3 , содержал пики большой интенсивности $m/e = 16, 17, 18, 30, 44$ и слабые — $m/e = 28, 46, 60$. Масс-спектр относился к NH_3 , NO , N_2O , H_2O и малым количествам динитрамида, регистрируемого по пикам $m/e = 46$ (NO_2^+) и 60 (NNO_2^+). Материнский пик HNO_3 ($m/e = 63$) не обнаружен, что объясняется гетерогенным разложением HNO_3 на стенках камеры [41]. При нагревании криостата конденсат разлагался с выделением лишь H_2O , NO и N_2O . Нитрид водорода NH_3 не обнаружен. Кроме того, FTIR-спектр (метод инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием) конденсата, находящегося на поверхности криостата, не соответствовал FTIR-спектру ADN, напыленно-

го на поверхность такого же «окна» криостата. И поскольку другие продукты разложения (H_2O , N_2O , NH_3) не конденсировались в условиях эксперимента, этот спектр отнесен к конденсированному динитрамиду. Сравнение абсорбционного спектра конденсата, полученного при пиролизе ADN при $T < 200$ °C и начальной температуре криостата $-160 \div -180$ °C, с абсорбционным спектром ADN, напыленного поверх окна криостата, показывает, что в этих условиях главным компонентом конденсата является ADN. На основе результатов анализа сделано заключение, что при малых скоростях нагрева в условиях вакуума поведение ADN контролируется диссоциацией его на NH_3 и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Регенерация ADN, согласно [41], происходит при соударении газофазного NH_3 с динитрамидом, конденсированным на холодной поверхности криостата, подобно регенерации NH_4NO_3 .

Состав продуктов термического разложения ADN исследовался в [42] методом матричной инфракрасной абсорбционной спектроскопии. Температура разложения в опытах варьировалась в пределах $60 \div 110$ °C. В исследованном температурном интервале в спектре продуктов разложения всегда присутствовали абсорбционные полосы частиц NH_3 и HNO_3 . Наряду с известными, обнаружено около 22 неизвестных абсорбционных полос. Согласно [42] они не могут принадлежать возможным продуктам разложения, таким как NO , NO_2 , HNO_2 , NH_2NO_2 , NH_2OH и HNO . Сравнение неизвестных колебательных частот с теоретически рассчитанными в [26] для $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и его изомера $\text{HO}(\text{O})\text{NNNO}_2$ показывает, что они удовлетворительно согласуются с частотами $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. На основе анализа абсорбционных спектров продуктов разложения ADN и интенсивности абсорбционных полос в [42] сделан вывод о разложении ADN по каналам



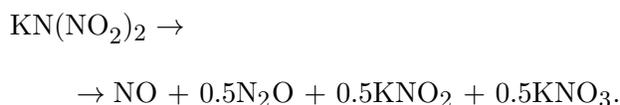
(индексы c и g указывают на конденсированную и газовую фазы). Первый процесс идет преимущественно на нижнем конце температурного интервала, второй — вместе с первым процессом — на верхнем.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ДИНИТРАМИДА

Механизм распада в жидком и твердом состояниях динитрамида калия ($\text{K}^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$) — типичного представителя металлических солей динитрамида рассмотрен в [43, 44]. Кинетика распада в жидкой фазе исследовалась манометрическим методом. Распад соли в диапазоне $T = 130 \div 190$ °C (температура плавления 127 °C) описывается уравнением первого порядка. Константа скорости имеет вид

$$K = 10^{15.1 \pm 0.3} \exp(-39\,500 \pm 600)/RT \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Состав продуктов всегда соответствует стехиометрическому уравнению



С целью изучения механизма разложения были использованы соли $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$, меченные изотопом ^{15}N по азоту нитрогруппы (N^{H}) или центральному аминному азоту (N^{a}), а также ^{15}NO , $^{15}\text{NO}_2$, $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ и K^{15}NO_3 . С помощью меток определяли распределение N^{H} и N^{a} в NO , N_2O и твердом остатке при различных условиях разложения, а также попарный обмен между NO , NO_2 , N_2O , NO_2^- , NO_3^- и $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$. На основе данных по обмену и составу продуктов разложения предложена схема распада с участием ионов $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, NNO_2^- , NO_2^- , NO_3^- . Первая стадия в предложенной схеме описывает мономолекулярное разложение аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NNO}_2^- + \text{NO}_2$, она соответствует экспериментально полученным кинетическим параметрам распада соли. Кинетические исследования термического разложения $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ в твердом состоянии выполнены в [44] манометрическим и весовым методами. В отличие от жидкой фазы, при распаде твердой соли всегда образуются только N_2O и KNO_3 в соответствии с уравнением $\text{KN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$. Процесс разложения в твердой фазе сопровождается рядом особенностей, отмеченных в [43, 44]. Так, сильное влияние на скорость разложения $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ оказывают условия опыта. В зависимости от способа получения и сушки соли скорость может меняться на четыре порядка, а в вакууме разложение при температуре ниже точки плавления (127 °C) протекает быстрее, чем в расплаве. При напуске паров воды ($p = 10$ Торр) на любой стадии разложения реакция

мгновенно прекращается. Ингибирующие влияние оказывают также NH_3 , NO и N_2O , но они действуют слабее, чем вода. Наблюдаемые особенности связывают с изменением геометрической и электронной структур аниона при переходе соли из расплава в твердое состояние [44].

Кинетические закономерности термического разложения металлических солей динитраида с катионами Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} исследованы в [45, 46]. Отмечается, что признаки аномального распада $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$, описанные в [43, 44]: резкий пик скорости в точке плавления эвтектической смеси соли с продуктом распада нитратом металла, сильная зависимость скорости распада от влажности образца, ингибирование распада парами воды и др., наблюдаются и у этих солей. Сравнительный анализ процесса разложения металлических и девяти ониевых солей динитраида проведен в [46, 47]. Из результатов работ [43, 45, 46] следует, что при разложении расплавов металлических солей динитраида основным каналом распада аниона может быть следующий: $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NNO}_2^- + \text{NO}_2$. При переходе от расплава к твердой фазе возрастает роль канала $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$, связанного с внутримолекулярной перестройкой аниона. Однако количественная оценка вклада каналов в процесс разложения отсутствует.

При термическом разложении ониевых солей динитраида начальными стадиями могут быть диссоциация соли на основание и кислоту и мономолекулярное разложение аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ [23, 47]. Механизм разложения расплавов ониевых солей динитраида зависит от константы pK_a катиона солеобразующего основания [47]. При $pK_a < 5.0$ разложение протекает в основном по диссоциативному механизму, а при $pK_a > 7.0$ — преимущественно через мономолекулярный распад аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NNO}_2^- + \text{NO}_2$. Значительный рост скорости распада наблюдается при $pK_a < 5$. Согласно [47] при переходе от расплава к твердому состоянию механизм реакции не меняется (за исключением ADN, для катиона NH_4^+ $pK_a = 9.3$), а скорость разложения уменьшается на 1 ÷ 2 порядка. Особенности, свойственные ADN и металлическим солям динитраида в твердой фазе, при разложении рассмотренных в [47] ониевых солей не наблюдались. Причина этого, согласно [47], заключается не в изменении химического механизма реакции, а в отличии от со-

лей металлов, в более симметричной структуре аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в твердой фазе.

5. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ADN В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Распад различных форм динитраида [25], кинетика взаимодействия динитраида с продуктами распада и другими компонентами раствора [48] и кинетика тепловыделения при термическом разложении аммониевой соли динитраида в расплаве [49] исследованы с целью оценки роли динитраида в термораспаде его ониевых солей. Соотношение скоростей распада различных форм динитраида ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, $\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2^+$) в растворах рассмотрено в [25, 48, 50]. Константы скорости распада ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ и HDN) зависят от свойств среды. Так, в водном растворе динитраида константа скорости распада аниона, определенная в температурном интервале 100 ÷ 150.8 °C, равна

$$k_{an} = 1.7 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-20\,500/T) \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Константа скорости распада $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$

$$k_{ac} = 3.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-13\,700/T) \text{ [с}^{-1}\text{]},$$

а в водном растворе серной кислоты

$$k_{ac} = 7.9 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-16\,100/T) \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

Низкие энергии активации констант скорости обусловлены, возможно, процессом сольватации. Различие значений k_{ac} авторы объясняют как погрешностями экспериментов, так и различием степеней сольватации динитраида в водном и серном растворах [50]. Отмечается, что константы скорости распада ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$) могут измениться при переходе от растворов к расплаву ADN.

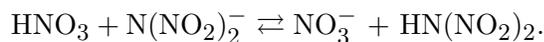
Кинетические закономерности тепловыделения при термическом разложении ADN в расплаве исследовались в [49] при $T = 102.4 \div 138.9$ °C. Кинетику тепловыделения изучали на динамическом микрокалориметре при разложении образцов ADN, находящихся в предварительно вакуумированных, запаянных стеклянных ампулах, термостатированных в ячейке калориметра. На основе полученных данных, а также сведений о кинетике разложения различных форм динитраида [25, 48] определен вклад в суммарную скорость

разложения ADN молекул динитрамида и других веществ, равновесно образующихся из динитрамида в расплаве соли. Согласно [23, 49] для ADN, как и для других ониевых солей, характерна равновесная диссоциация на исходное основание и кислоту с последующим переходом части продуктов диссоциации в газовую фазу. В начальной стадии разложения расплав $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ состоит в основном из ионов NH_4^+ , $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, молекул ADN и малого количества молекул NH_3 и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, образующихся из ADN в соответствии с процессом равновесной диссоциации. Равновесное содержание $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ в расплаве ADN, согласно оценкам [49], равно $\approx 8.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л (с точностью до различия в несколько раз). В расплаве соли термическое разложение может протекать как через распад кислоты (как и в других ониевых солях), так и через разложение аниона. Согласно [23, 49] термическое разложение ADN протекает двустадийно. После завершения первой стадии реакция замедляется, но распад продолжается с малой скоростью на второй стадии процесса. Начальная стадия процесса разложения расплава описывается уравнением автокатализа первого порядка

$$\frac{D\eta}{dt} = (k_1 + k_2\eta)(1 - \eta).$$

Здесь η — глубина разложения; $k_1 = 7.7 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-34600/RT)$ — константа скорости начальной стадии разложения, не зависящая от свободного газового объема системы, с^{-1} ; k_2 — константа самоускорения, зависящая от свободного объема и концентрации ионов NO_3^- в расплаве. В процессе разложения происходит накопление ионов NO_3^- , константа k_2 уменьшается, самоускорение процесса прекращается.

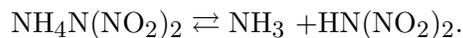
Протекание разложения ADN в две стадии объясняется влиянием продуктов реакции на равновесную концентрацию $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Наиболее вероятной причиной самоускорения реакции на начальной стадии процесса является, согласно [49], накопление в системе азотной кислоты и протекание равновесной реакции



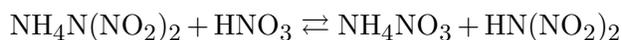
Вследствие того, что скорость разложения молекул $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ на несколько порядков превышает скорость разложения $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ [25], по мере накопления азотной кислоты увеличивается вклад $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ в суммарную ско-

рость распада. Далее, в результате накопления ионов NO_3^- снижается равновесная концентрация $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, самоускорение процесса прекращается. Согласно [49] азотная кислота образуется на всех стадиях процесса. Вначале, когда концентрация кислоты в системе мала, ион аммония NH_4^+ в основном окисляется до N_2O . После достижения максимальной скорости реакции окисление ионов NH_4^+ до N_2O прекращается. Процесс идет в основном по реакции распада ADN на нитрат аммония и диоксид азота согласно суммарному уравнению $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$.

Результаты исследования кинетики термического разложения ADN в твердой и жидкой фазах при низкой (до 170°C) температуре представлены в [23, 24]. Для объяснения наблюдаемых особенностей разложения ADN в расплаве [23, 24, 46] предложена кинетическая схема [24] распада в жидкой фазе, состоящая из 26 стадий, отдельные реакции которой обсуждались ранее в [23, 43]. Согласно [23, 24] начальное разложение ADN протекает по двум каналам, представляющим собой мономолекулярный распад аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ по связи $\text{N}-\text{NO}_2$ и диссоциацию соли на основание и кислоту:



Реакция



ответственна за образование аммиачной селитры в жидкой фазе. Реакции с участием ADN и ионов идут в конденсированной фазе, остальные реакции могут протекать как в жидкой, так и в газовой фазе.

6. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ADN В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Результаты исследований и выводы, дающие общее представление о процессе термического разложения твердой фазы ADN в интервале $T = 40 \div 80^\circ\text{C}$, изложены в [23, 24]. Согласно [24] в твердой фазе мономолекулярный распад аниона на N_2O и NO_3^- протекает с более высокой скоростью, чем в расплаве, а канал диссоциативного разложения $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$ существенного значения не

имеет. Как отмечалось выше, сильное влияние на стабильность твердого ADN оказывают H_2O и нитрат аммония, всегда присутствующие в малых количествах в ADN в качестве примеси. Согласно [23, 24] при твердофазном распаде ADN нитрат аммония влияет на скорость разложения по механизму подплавления. Интересно отметить, что влияние примеси нитрата аммония на стабильность и скорость разложения ADN в различных экспериментальных условиях качественно различно. Согласно [23] при $T = 80$ °C при добавлении аммиачной селитры в ADN в пределах $0 \div 17$ % (масс.) скорость выделения газа резко возрастает и время достижения значения газовой выделенности $0.01 \text{ см}^3/\text{г}$ сокращается с 2500 до 50 мин. В [49] наблюдается обратный эффект. При молярном содержании аммиачной селитры $20 \div 30$ % самоускорение реакции не наблюдается, а начальная скорость процесса разложения ADN при $T = 106$ и 141 °C уменьшается на $30 \div 40$ %. В [24] скорость газовой выделенности при $T = 150$ и 170 °C в образцах, содержащих 0.3 и 10 % нитрата аммония, практически не зависит от количества примеси.

Характер влияния воды на твердофазный распад ADN различен в зависимости от ее количества в образце. Так, при концентрации воды в образце ≈ 0.5 % она не ускоряет разложение, а при концентрации, равной 1 %, скорость разложения ADN при 80 °C возрастает в шесть раз [24]. Ускоряющее влияние воды связывают с растворением ADN. Однако при концентрации воды в образце меньше 0.2 % эффект оказывается обратным: с уменьшением содержания воды скорость разложения начинает возрастать. При содержании в твердой фазе воды меньше 0.2 % [23] наблюдается аномальный распад ADN. Он характеризуется резким ростом (пиком) скорости разложения в точке плавления эвтектики ADN с AN. Скорость разложения зависит от способа сушки и влажности образца. При $T = 60$ °C (температуре плавления эвтектики) и уменьшении содержания воды с 0.2 до 0.07 % она возрастает в 8000 раз [24]. При напуске паров воды ($p = 10$ Торр) аномальное разложение мгновенно прекращается.

Объяснение наблюдаемым аномальным явлениям при распаде аммониевой и металлических солей динитрамида основано на гипотезе об изменении строения аниона $N(NO_2)_2^-$ при переходе из расплава в твердое состоя-

ние. Согласно [24, 44, 45] при переходе соли из расплава в твердое состояние возрастает асимметрия в геометрическом и электронном строении аниона $N_3O_4^-$. Вследствие возрастания асимметрии облегчается внутренняя перестройка аниона, приводящая к распаду и возрастанию скорости разложения аниона по каналу $N(NO_2)_2^- \rightarrow NO_3^- + N_2O$.

Зависимость скорости разложения от влажности объясняется тем [44], что адсорбированная вода экранирует анион от поляризующего влияния катионов, уменьшает электронную асимметрию аниона, препятствуя тем самым его внутримолекулярной перестройке. Кроме того, в [37] экспериментально подтверждено существование водородных связей между молекулами ADN и молекулами воды во влажных кристаллах ADN. Такого рода связи также могут оказывать влияние на процесс разложения.

7. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ADN ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Процесс разложения изучался в работах [15, 51–54]. В [15] использовалась методика EGA — определение состава выделяющегося газа. При этом применялись различные термоаналитические методы: термомикроскопический (ТМ), термогравиметрический (ТГ), модулированная дифференциальная сканирующая калориметрия (MDSC). В EGA-экспериментах в сочетании с методом FTIR анализировались газофазные продукты разложения. Эксперименты проводили в среде аргона при $T = 20 \div 275$ °C и скоростях нагрева образца $0.5 \div 10$ °C/мин, а также в изотермических условиях. MDSC-эксперименты выполняли в негерметично закрытых реакционных сосудах, распределение теплового потока приведено на рис. 4, взятом из [15].

При скорости нагрева 0.5 К/мин плавление ADN начинается при $T = 91.5$ °C. Вслед за плавлением протекает экзотермическое разложение, которое завершается при $T \approx 200$ °C. Максимум тепловыделения наблюдается при $T = 159.3$ °C. Теплота разложения составляет 255 ± 12.5 кДж/моль. В завершающей стадии ($T = 200 \div 230$ °C) разложение протекает с поглощением тепла, обусловленным диссоциативным испарением нитрата аммония. Согласно ТГ-измерениям, при скорости нагрева 0.5 К/мин полное разложение конденсированной фазы заканчивается при ≈ 230 °C. Медлен-

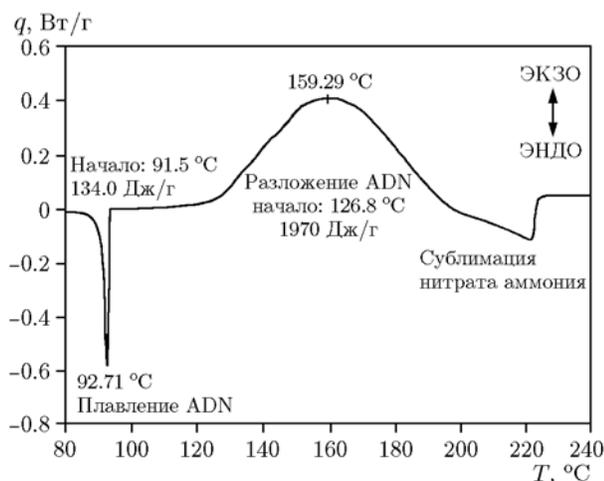


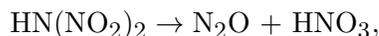
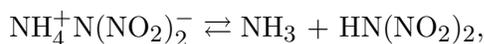
Рис. 4. MDSC-измерения ADN (скорость нагрева 0.5 К/мин в среде аргона, амплитуда 0.053 К, период 40 с, $m = 6.071$ мг) [15]

ное разложение ADN начинается сразу после полного плавления, что подтверждается наличием газовых пузырьков в расплаве, а также TG-измерениями (за 24 ч хранения при 100 °C потеря массы ADN составила 4 %). Форма кривых тепловыделения и потери массы образца, полученных в DSC- и TG-экспериментах, а также константы скорости разложения ADN зависят от многих факторов: свойств материала реакционного сосуда, условий герметичности сосуда, давления и скорости нагрева образца, наличия примесей в образце и т. д. Так, в условиях опытов [18] аррениусовские параметры константы скорости разложения гранулированного, содержащего стабилизаторы ADN, рассчитанные по результатам DSC-экспериментов, проведенных в герметичных сосудах, равны $E \approx 29$ ккал/моль, $A \approx 10^{14}$ мин⁻¹. Параметры A и E , рассчитанные на основе DSC- и TG-экспериментов в открытых сосудах в потоке азота или гелия, равны $E \approx 40 \div 43$ ккал/моль, $A \approx 10^{18} \div 10^{20}$ мин⁻¹. В случае разложения негранулированного ADN расчет на основе DSC- и TG-экспериментов, выполненных при $p = 1$ атм в открытых сосудах в потоке азота или гелия, дал значения $E \approx 37$ ккал/моль, $A \approx 10^{17}$ мин⁻¹. В герметичных реакционных сосудах продукты разложения могут оказывать каталитическое влияние на скорость разложения, локальную величину тепловыделения. Различие скоростей нагрева может привести к сдвигу температурного интервала, в котором фактически протекает

реакция и, как следствие, к изменению величины и положения локальных максимумов (минимумов) на кривой тепловыделения. Так, в DSC-экспериментах, выполненных в [52] в герметичном реакционном сосуде при $T = 50 \div 450$ °C и скорости нагрева ADN 20 °C/мин, получена кривая тепловыделения, отличная от [15]. В точках 189 и 274 °C обнаружены два локальных максимума, обусловленные соответственно экзотермическим разложением ADN и нитрата аммония, образующегося в процессе разложения ADN. Кроме того, локальные минимумы в точках 94 и 301 °C характеризуют соответственно эндотермические процессы плавления ADN и испарения воды, образуемой при разложении AN. Кривые зависимости потери массы образца от температуры, полученные в TGA-экспериментах [15], имеют излом в точке, соответствующей примерно 30 % потери массы образца и температуре ≈ 160 °C, что указывает на возможную смену механизма разложения и согласуется с данными [52]. Согласно FTIR и масс-спектрометрическим измерениям при скорости нагрева 5 К/мин основными продуктами разложения были NH_4NO_3 , H_2O , N_2O ; в меньших количествах присутствовали NH_3 , NO_2 , NO , N_2 и O_2 . В соответствии с данными EGA-экспериментов [15] построена возможная схема разложения. Начальным шагом разложения является диссоциация ADN на NH_3 и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$. Одновременно протекает экзотермическое разложение $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$. Аммиак рекомбинирует с HNO_3 , формируя нитрат аммония, который разлагается при высокой температуре на N_2O и $2\text{H}_2\text{O}$. Наряду с указанными, протекают различные побочные реакции, ответственные за сложный состав продуктов разложения ADN.

Термическое разложение ADN, а также дейтерированного ADN ($\text{ND}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) и меченых ADN ($\text{NH}_4^{15}\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $^{15}\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{N}(\text{NO}_2)_2$) исследовано в [52] как в чистом виде, так и в водных растворах. Процесс проводился в герметичных сосудах в изотермических условиях при $T = 120 \div 220$ °C. Кинетика разложения чистого и дейтерированного ADN (отношение скоростей $K/K_D \approx 1.06$), а также водных растворов ADN (1 или 20 % по массе), рассчитанная по убыли аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ при $T > 160$ °C, была примерно одинаковой. При степени разложения, превышающей 50 %, процесс описывается уравнением первого порядка. Энергия активации

при $T > 160$ °С около 40 ккал/моль для ADN и ≈ 37 ккал/моль для водного раствора ADN. Аррениусовские параметры (A , с⁻¹; E , ккал/моль) константы скорости разложения чистого ADN, рассчитанные по убыли аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, равны ($8.8 \cdot 10^{16}$; 39.9) при $T = 160 \div 220$ °С и ($7.7 \cdot 10^5$; 18.0) при $T = 120 \div 160$ °С. При $T \approx 160$ °С экспериментальная кривая зависимости константы скорости от температуры имеет излом, что указывает на возможную смену механизма разложения. В экспериментах с мечеными ADN получено распределение ¹⁵N в продуктах разложения, позволившее сделать определенные выводы о пути протекания реакции в к-фазе. Так, N₂O почти полностью образуется из динитрамида, N₂ — из атома азота аммония и атома азота одной из нитрогрупп динитрамида. На основе анализа полученных и литературных данных сделано заключение, что при $T > 160$ °С доминирующим каналом разложения ADN является

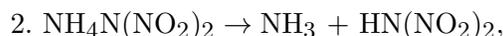


а при $T < 160$ °С важным может быть канал



В [53] термическое разложение ADN изучалось DSC- и TG-методами в сочетании с масс-спектрометрическими измерениями в интервале $T = 50 \div 250$ °С при $p \approx 1$ атм. В DSC-экспериментах образцы массой ≈ 0.6 мг помещали в закрытые, но не герметичные сосуды и нагревали со скоростью 2, 5 или 10 °С/мин проточным азотом. Разложение протекало в интервале $T = 130 \div 230$ °С, теплота разложения 240 ± 40 кДж/моль. Полученные в диапазоне $T = 80 \div 240$ °С кривые тепловыделения качественно согласуются с данными [15]. В TG-экспериментах [53] образцы помещали в открытые сосуды, подогреваемые с заданной скоростью проточным азотом, а также аргонном, расход газа варьировался. Выявлено каталитическое действие продуктов разложения на скорость разложения: при прочих равных условиях степень разложения ADN уменьшалась с увеличением расхода газа. Аррениусовские параметры константы скорости процесса разложения ADN, рассчитанные на основе

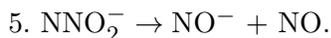
TG-экспериментов и разных кинетических моделей, значительно различаются [53]. Так, при скорости нагрева 5.5 °С/мин и объемном расходе газа 100 мл/мин в зависимости от кинетической модели энергия активации меняется в пределах $24.5 \div 269.1$ кДж/моль. Энергия активации, используемая в [53] при анализе механизма разложения ADN, рассчитана изоконверсионным методом, зависит от степени превращения α и объемного расхода газа. При расходе $100 \div 150$ мл/мин энергия активации меняется от 175 ± 20 при $\alpha = 0$ до 125 ± 20 кДж/моль при $\alpha \approx 1$. Масс-спектр продуктов разложения содержал ионы с $m/e = 17, 18, 30, 44, 46, 47$ и 63, отнесенные соответственно к NH₃, H₂O, NO, N₂O, NO₂, HNO₂ и HNO₃. Согласно [53] формирование газообразных продуктов идет в две стадии. Первыми обнаруженными продуктами являются N₂O, NO, NO₂. Наличие на ранней стадии относительно больших количеств ионов NO⁺ может быть обусловлено фрагментацией ионов NO₂⁺ в ионном источнике. На второй стадии дополнительно формируются H₂O, HONO, NH₃, HNO₃. Так, при скорости нагрева 5 °С/мин на первой стадии ($T = 130 \div 160$ °С) обнаружены N₂O, NO и NO₂, на второй ($T = 160 \div 220$ °С) — дополнительно H₂O, HONO, NH₃. Азотная кислота обнаружена в малых количествах только при скорости нагрева 10 °С/мин. Так как на ранних стадиях NH₃ не обнаружен, сделано заключение, что при малых скоростях нагрева и $p \approx 1$ атм реакции



обсуждаемые в [51], не играют значительной роли в процессе разложения. Согласно [53] разложение в конденсированной фазе может протекать по ионному механизму в результате переноса атома кислорода в анионе $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ от одной нитрогруппы NO₂ к атому азота другой нитрогруппы и последующего разрыва связи N—N.



Этот канал объясняет образование N₂O и AN, но не объясняет появление на ранней стадии NO и NO₂. Поэтому предложен второй канал, связанный с разрывом связи N—N в анионе $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ и диссоциацией аниона NNO_2^- .

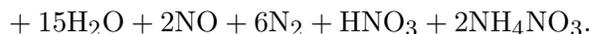


Результаты двух серий экспериментов по термическому разложению ADN изложены в [54]. В обеих сериях продукты разложения определялись методом FTIR. В первом случае термическое разложение малых (2 ÷ 3 мг) образцов ADN изучалось в закрытой камере в неподвижной среде, состоящей первоначально из N₂, в диапазоне $T = 20 \div 250$ °С при скорости нагрева 1.5 ÷ 20 °С/мин. Основными зарегистрированными газообразными продуктами были N₂O, NO₂, NO, NH₃ и HNO₃. Вследствие высокой чувствительности FTIR-метода NO₂ обнаруживается уже при 50 °С. Почти одновременно с ним наблюдается HNO₃, и концентрация ее растет по ходу эксперимента. Оксид N₂O обнаруживается при $T < 50$ °С, однако основные его количества формируются позднее. NO и NH₃ наблюдаются лишь при $T > 100$ °С. Во второй серии опытов исследован пиролиз тонких (≈0.75 мкм) пленок ADN под воздействием импульсного излучения CO₂-лазера при $T \approx 630$ °С и скорости нагрева порядка 10⁷ °С/с. С целью определения физико-химических превращений анализировался инфракрасный (IR) спектр поглощения пленок до и после ряда импульсных воздействий лазерного излучения. Первичными продуктами в этом случае были N₂O и NO₂. Их появление в обеих сериях экспериментов подтверждает, по мнению авторов [54], механизм разложения ADN, предложенный в [53].

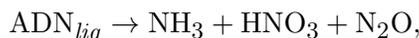
Примечание. Каналы разложения 2 и 4 обсуждались ранее в работе [23]. На возможность разложения по каналам 3 и 4 указывают данные [39] по распаду аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в газовой фазе. Сделанный в [53] вывод о роли стадии 2 в разложении ADN отличен от приводимого в [23, 49]. Согласно данным экспериментов [23, 49] стадия 2 играет важную роль при жидкофазном разложении ADN. Нитрид водорода NH₃ может реагировать в конденсированной фазе, поэтому отсутствие аммиака на ранней стадии разложения не позволяет однозначно характеризовать роль стадии 2 в процессе разложения. Кроме того, выводы о начальных шагах разложения могут зависеть от используемых экспериментальных методов и условий проведения эксперимента. Так, при скорости нагрева 5 °С/мин в [53] аммиак обнаруживается при $T > 160$ °С, азотная кислота не об-

наружена. А в [54] аммиак наблюдается при $T > 100$ °С, азотная кислота появляется почти одновременно с диоксидом азота.

Процесс быстрого пиролиза тонких (массой ≈200 мг) «пленок» ADN, размещенных на платиновой ленте, изучался в [51] при $p = 1$ атм в изотермических условиях в интервале $T = 220 \div 300$ °С методом T-jump/Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. В рассматриваемом температурном интервале результаты измерений оказались сходными и представлены в виде временных зависимостей при $T = 260$ °С. Первыми продуктами разложения были в основном HNO₃, NH₃, N₂O приблизительно в равных количествах и NO₂, H₂O и аэрозоли нитрата аммония в небольших количествах. Отмечается, что N₂, O₂, H₂ не обнаруживаются используемым методом; H₂O наблюдалась, но определить ее количество затруднительно. При полном разложении ADN продукты разложения находились примерно в соотношении 12N₂O : 6NO₂ : 3AN : 2NH₃ : HNO₃ : NO. Для объяснения экспериментальных результатов предложена кинетическая схема и на ее основе брутто-стадия процесса разложения ADN:

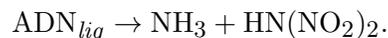


Образование HNO₃, NH₃ и N₂O на начальной стадии в сравнимых количествах указывает на возможность реакции



$$\Delta H_f^0 = 11.5 \text{ ккал/моль}.$$

Эта умеренно эндотермическая реакция, согласно [51], может играть заметную роль при медленном разложении при низкой температуре. При быстром нагревании роль реакции второстепенна, так как она не ответственна за выделение тепла, наблюдаемое в экспериментах. При быстром разложении доминирующим, согласно [51], является канал



Динитрамид не обнаружен, и, возможно, при высокой температуре он разлагается в конденсированной фазе с образованием NO₂ и HNNO₂.

Исследование различными экспериментальными методами свойств кристаллического

ADN и процесса его термического разложения проведено в [17]. Массовое содержание ионов в кристаллическом ADN, определенное методом ионной хроматографии, составило: $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ — 86.73 %, NH_4^+ — 14.27, K^+ — 0.28, NO_3^- — 0.21, Na^+ — 0.04, SO_4^{2-} — 0.02 %. В DSC-экспериментах образцы помещали в герметичные стеклянные ампулы и подогревали от 30 до 360 °C со скоростью 5 °C/мин. Полученная зависимость теплового потока от температуры качественно соответствовала аналогичной из [52].

В экспериментах TG, FTIR, MS, DTA (дифференциальный термический анализ) образцы помещали в алюминиевый поддон и нагревали в неизотермических условиях в потоке гелия от 30 до 300 °C со скоростью 20 °C/мин. Объемный расход гелия 50 см³/мин. Потеря массы 83 %. Продукты разложения обнаружены в интервале $T = 150 \div 300$ °C. В FTIR-опытах газофазными продуктами были N_2O , NO_2 , H_2O , CO_2 . В масс-спектрометрических экспериментах наблюдались ионы с $m/e = 18, 28, 30, 44, 46$, отнесенные соответственно к компонентам 18 (H_2O), 28 (CO или N_2), 30 (NO), 44 (CO_2 или N_2O) и 46 (NO_2). Компоненты HNO_3 и NH_3 , зарегистрированные в экспериментах других авторов, не обнаружены. При исследовании термической устойчивости ADN при температуре ниже точки плавления образцы нагревались со скоростью 5 °C/мин до заданной температуры (40, 50 или 60 °C), а потом их поддерживали в изотермическом состоянии 80 мин в гелии. Как в FTIR-опытах, так и при масс-спектрометрических (MS) измерениях газовой выделение (N_2O , H_2O) наблюдалось лишь при 60 °C, однако согласно TG-измерениям, незначительная потеря массы наблюдалась при 40 и 50 °C. В ARC-эксперименте (метод быстрой калориметрии) в интервале 100 ÷ 117 °C измерены константы скорости разложения ADN: $E = 257 \pm 9$ кДж/моль, $A = 10^{34.74 \pm 1.3}$ мин⁻¹.

Термическое разложение ADN в интервале $T = 30 \div 350$ °C исследовано в [55, 56]. Экзотермическое тепловыделение в изотермических тестах было измерено в [55] с использованием высокочувствительного калориметра (TAM, thermal activity monitor), в неизотермических тестах — с использованием DSC-метода. В экспериментах использовались образцы ADN с различным сроком хранения. В ходе опытов ячейка с помещенным в нее образцом гермети-

зировалась в воздухе. В DSC-экспериментах в интервале $T = 30 \div 350$ °C образцы нагревались со скоростью 0.5, 1, 2, 3 и 5 °C. В TAM-экспериментах разложение проводили при 100, 105, 110 и 115 °C. На основе результатов измерения проведен анализ кинетики разложения по модели

$$\frac{D\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha).$$

Здесь t — время, k — константа скорости разложения, $f(\alpha)$ — функция, характеризующая кинетическую модель процесса. Степень разложения определялась как $\alpha = Q/Q_{tot}$, где Q — тепловыделение в момент времени t , Q_{tot} — суммарное тепловыделение.

Энергия активации E и произведение $A \cdot f(\alpha)$, как функции α , определялись изоконверсионным методом Фридмана. Энергия активации, вычисленная на основе DSC-измерений, менялась в зависимости от степени разложения в пределах $E = 165 \div 145$ кДж/моль, а на основе TAM-измерений — в пределах $E = 120 \div 80$ кДж/моль. На основе полученных результатов сделан вывод [55], что различие кинетических параметров, видимо, обусловлено различием механизмов разложения: в TAM-экспериментах оно проходило в диапазоне $T = 100 \div 115$ °C, в DSC-экспериментах — при $T = 130 \div 220$ °C.

В [56] термическое разложение ADN исследовалось различными (DSC, TG-DTA-IR, TG-DTA-MS) методами. В DSC-экспериментах ячейка с помещенным в нее образцом герметизировалась в воздухе. В диапазоне $T = 30 \div 350$ °C образец нагревался со скоростью 5 °C/мин. Основное тепловыделение наблюдалось в интервале $T = 150 \div 220$ °C.

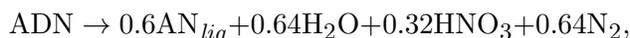
В TG-DTA-IR-экспериментах образец в алюминиевом поддоне нагревался до 350 °C со скоростью 5 °C/мин в потоке аргона (20 мл/мин). Измерялся инфракрасный спектр газофазных продуктов разложения. Зарегистрированы продукты разложения N_2O , H_2O , NO_2 . Нитрид водорода не обнаружен. Анализ инфракрасного спектра ADN до опытов, остатка образца после нагревания до 170 °C и чистого нитрата аммония показал, что при низкой температуре ADN частично разлагается до нитрата аммония.

В TG-DTA-MS-экспериментах образец в алюминиевом поддоне нагревался до 350 °C со скоростью 3, 5 или 10 °C/мин в потоке ге-

лия (200 мл/мин). Наблюдалась пики $m/e = 17, 18, 28, 30, 44$ и 46 , отнесенные к H_2O (18, 17), N_2 (28), N_2O (44, 30, 28) и NO_2 (46, 30). Пик $m/e = 17$ был слабым и приписывался только H_2O . При скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ разложение проходило в основном при $T = 150 \div 220^\circ\text{C}$; полное разложение образца завершалось при $T \approx 220^\circ\text{C}$. На DSC-кривой и кривых интенсивности ионов, полученных масс-спектрометрическим методом, при $T \approx 165 \div 188^\circ\text{C}$ (при степени разложения $\approx 15 \div 25\%$ (масс.)) обнаружен излом, соответствующий, по-видимому, изменению в механизме разложения. На основе масс-спектрометрических результатов сделано заключение, что разложение протекает в три стадии, каждая из которых включает в себя реакции, протекающие в к-фазе. На основе полученных и литературных данных по термическому разложению ADN рассмотрен возможный механизм разложения. Поскольку NH_3 не обнаружен и в реакции NH_3 с NO_x образуется N_2 , сделано заключение, что разложение NH_3 или NO_x до N_2 идет в к-фазе.

Влияние давления на скорость термического разложения ADN исследовалось в [57] методом TGA в диапазонах $p = 0.1 \div 8$ МПа и $T = 323 \div 673$ К. Образец массой 2.2 мг помещался в алюминиевый поддон, скорость его нагрева составляла 10 К/мин, в качестве продувочного газа использовался азот. При всех давлениях разложение начиналось примерно при $T = 420$ К. При атмосферном давлении разложение протекало в одну стадию, масса образца монотонно убывала, полное разложение образца заканчивалось при $T = 520$ К. При более высоком давлении разложение протекало в две стадии. Потеря массы на первой стадии составляла 73 % при $p = 0.5$ МПа и 61 % при $p = 8$ МПа. Начальная температура второй стадии зависела от давления и равнялась примерно 520 К при $p = 0.5$ МПа и 540 К при $p = 8$ МПа. Конечная температура при полном разложении к-фазы также зависела от давления и равнялась примерно 543, 573 и 590 К при $p = 0.5, 2$ и 8 МПа соответственно. Первую стадию связывают в [57] с разложением ADN и образованием AN, вторую — с разложением и диссоциативным испарением AN. Скорость потери массы на второй стадии убывает с ростом давления, что объясняют замедлением испарения AN с ростом давления. Модель процесса разложения, предложенная в [57], содержит три ста-

дии:



Она удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемые кривые потери массы образца при $p = 0.1 \div 8$ МПа.

Данные по составу продуктов термического разложения ADN, полученные в различных экспериментальных условиях, представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3 и приведенных выше результатов, регистрируемый состав продуктов разложения и очередность появления продуктов зависят от условий опытов. Кроме того, результат зависит от точности используемого метода измерения и способа интерпретации экспериментальных данных. Так, в опытах [17, 56] NH_3 не обнаружен, в то время как в других опытах он наблюдался в заметных количествах. Согласно постулируемым в литературе кинетическим механизмам, одним из основных промежуточных продуктов разложения расплава ADN может быть NO_2 . Однако основными газофазными продуктами на ранней стадии процесса разложения являются N_2O и N_2 [24, 49, 52, 59], NO_2 присутствует лишь в малых количествах. NO_2 хорошо растворим в расплаве [24] и согласно результатам опытов с мечеными ADN [52, 59] может расходоваться в реакциях с NH_4^+ или NH_3 . Поэтому в экспериментах N_2O может наблюдаться раньше, чем NO_2 .

В работах [23, 24, 49, 51–53] рассмотрены возможные кинетические механизмы, объясняющие основные особенности термического разложения ADN в жидкой фазе применительно к различным условиям опытов. Однако количественные оценки роли элементарных стадий, необходимые для проверки достоверности предложенных кинетических схем, затруднены вследствие неполноты данных по термодинамическим свойствам веществ и константам скоростей. Расчеты на основе детальных кинетических схем неизвестны. Определенные успехи достигнуты при моделировании процесса термического разложения на основе глобальных кинетических моделей. При использовании различных глобальных моделей и аррениусовских параметров константы скорости разложения, полученных в условиях конкретного эксперимента, удается удовлетворительно описать

Таблица 3

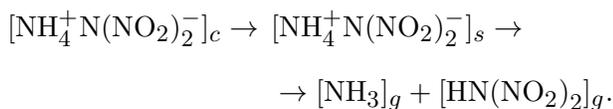
Продукты термического разложения ADN

| Метод | Условия эксперимента | ΔT , °C степень разложения, % (масс.) | Обнаруженные продукты | Источник |
|--------------------------------------|--|---|---|----------|
| FTIR | Пиролиз в вакууме при 10^{-7} Торр | 50 ÷ 200 Изотерм | HN(NO ₂) ₂ _{subl} , $T_{\text{криост}} = 50 \div 60$ °C ADN _{subl} , $T_{\text{криост}} = -160 \div -180$ °C | [41] |
| MS | | | Ионы с $m/e = 17$ отнесены к NH ₃ , 18 — к H ₂ O, 30 — к NO, 44 — к N ₂ O, 46, 60 — к HN(NO ₂) ₂ | |
| T-jump/FTIR | Пиролиз в Ag | 220 ÷ 300 Изотерм | HNO ₃ , NH ₃ , N ₂ O, NO ₂ , H ₂ O, NO, AN _{subl} | [51] |
| FTIR | Оптическая ячейка, Ag, скорость нагрева 5 К/мин | 123 ÷ 270 | N ₂ O, H ₂ O, NH ₃ , NO ₂ , NO, AN _{subl} | [15] |
| MS | | | N ₂ , O ₂ | |
| MS | Герметичная трубка | 120 ÷ 220 Изотерм | N ₂ O, N ₂ , NO | [52] |
| Хроматография | Водный раствор | | N(NO ₂) ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ | |
| MS | Открытая ячейка, Ag, 100 мл/мин, скорость нагрева 5 К/мин | 130 ÷ 230 ≈90 % | Ионы с $m/e = 17$ отнесены к NH ₃ , 18 — к H ₂ O, 30 — к NO, 44 — к N ₂ O, 46 — к NO ₂ , 47 — к HNO ₂ , 63 — к HNO ₃ | [53] |
| TG-DTA | Открытая ячейка, N ₂ , 100 мл/мин, скорость нагрева 5 К/мин | 160 ÷ 235 100 % | — | [60] |
| TG-DTA-FTIR | Открытая ячейка, He, 50 мл/мин, скорость нагрева 20 К/мин | 150 ÷ 300 83 % | N ₂ O, NO ₂ , H ₂ O | [17] |
| TG-DTA-MS | | | Ионы с $m/e = 18$ отнесены к H ₂ O, 28 — к N ₂ , 30 — к NO, 44 — к N ₂ O, 46 — к NO ₂ | |
| TG-DTA-FTIR-MS | Открытая ячейка, He | 60 Изотерм | N ₂ O, H ₂ O | [17] |
| FTIR | Герметичная ячейка, N ₂ | 60, 70, 80, 90 Изотерм | N ₂ O, AN _{subl} Отслеживались спектры N ₂ O, NH ₃ , AN _{subl} | [58] |
| Хроматография, масс-спектрометрия | Герметичная ампула | 100, 120 Изотерм | N ₂ O, N ₂ , NO Данные по другим компонентам не приведены | [59] |
| Спектрография | Конденсированная фаза | | NO ₃ ⁻ | |
| TG-DTA-FTIR | Открытая ячейка, Ag, 20 мл/мин, скорость нагрева 5 К/мин | 150 ÷ 250 100 % | N ₂ O, NO ₂ , H ₂ O | [56] |
| TG-DTA-MS | He, 200 мл/мин | | Ионы с $m/e = 17, 18$ отнесены к H ₂ O, 28 — к N ₂ , 44, 30, 28 — к N ₂ O, 46, 30 — к NO ₂ , NH ₃ не обнаружен | |

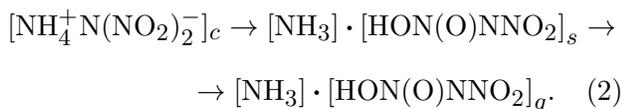
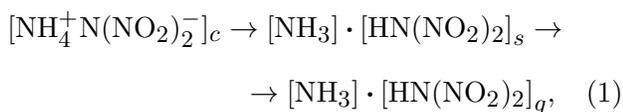
Примечание. ΔT — температурный интервал, в котором обнаружены изменения концентраций компонентов.

экспериментально наблюдаемую зависимость степени разложения от температуры (или времени). Однако сами кинетические параметры зависят от принятой модели, характеризуются значительным разбросом, а их однозначная трактовка затруднительна. Важными в практическом приложении являются вопросы прогнозирования термической стабильности и сгорания энергетических материалов. Однако глобальные модели имеют ограниченную предсказательную способность. Их применение вне области определения кинетических параметров может привести к неудовлетворительным результатам. Так, в тестовых расчетах [55] при $T = 30^\circ\text{C}$ при использовании кинетических параметров, полученных соответственно на основе DSC- и ТАМ-экспериментов, время разложения ADN до 43 % равно $\approx 10^7$ и 80 лет. В то же время в эксперименте при хранении ADN в тех же условиях оно равно ≈ 11 годам. Поэтому важной задачей является разработка детального кинетического механизма, способного описать в широком диапазоне экспериментальных условий основные стороны процесса.

Разложение ADN сопровождается процессом сублимации. Обычно считается, что сублимация (испарение) ADN протекает по диссоциативному механизму:



Альтернативные схемы испарения предложены соответственно в [28, 61]:



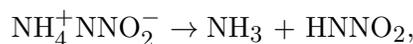
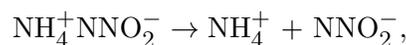
Здесь индексы c , s и g относятся соответственно к молекуле внутри конденсированной фазы, на ее поверхности и в газовой фазе. Согласно квантово-химическим расчетам [28, 61] в газовой фазе ионная структура ADN неустойчива, однако ADN может существовать в виде молекулярных комплексов (1) и (2).

Общее представление о разложении ADN дают систематизированные в табл. 4 данные по возможным каналам разложения ADN,

$\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, рассмотренным в работах [15, 23–25, 43, 48, 49, 52, 53]. Некоторые каналы разложения обсуждались в обзоре [21].

Сделаем ряд замечаний относительно данных, представленных в табл. 4. Номера приводимых ниже пунктов соответствуют номерам реакций.

1. Одна из основных реакций; в [23, 24] является брутто-стадией реакций 2 и 26. Возможен альтернативный канал разложения:



однако данные по нему отсутствуют.

2. Наличие ионов NH_4^+ и $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в расплаве ADN является аргументом в пользу разложения по каналу 2.

3. Одна из основных реакций в [23, 24].

4. Низкотемпературный ($T < 160^\circ\text{C}$) канал разложения ADN [52].

5. Брутто-стадия разложения аммиачной селитры.

7. Диссоциативный процесс разложения аммиачной селитры.

11, 12. Рассматривались в [24]. Данные по HONNO_2 отсутствуют.

13, 25. Цепное разложение ADN, рассмотренное в [24]. В газовой фазе процесс превращения $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ многостадийный, характеризуется значительным энергетическим барьером.

14. Играет важную роль в процессе самоускорения разложения ADN [49].

15. Возможно типичное для нитросоединений таутомерное превращение нитроформы в ациформу [48]. Отмечается, что в водных и кислотных растворах процессы ионизации и обмена протонами идут с большой скоростью, поэтому таутомерное равновесие 15 устанавливается быстро. Далее разложение динитрамида может идти через разложение обоих изомеров. В газовой фазе гетеролитический процесс $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{N}(\text{NO}_2)_2^- + \text{H}^+$ характеризуется большим энергетическим барьером. Тепловой эффект реакции, рассчитанный с использованием данных из [29, 62], равен 301.7 ккал/моль.

16. На возможность существования в жидкой фазе различных изомеров динитрамида указывают экспериментальные данные [4, 35, 37]. Однако в деталях структура изомеров в

Таблица 4

Возможные каналы жидкофазного разложения ADN, HDN, $N(NO_2)_2^-$

| № п/п | Реакция | ΔH_f^0 (298), ккал/моль |
|-------|--|---------------------------------|
| 1 | $NH_4^+N(NO_2)_2^- \rightarrow NH_4^+ + NNO_2^- + NO_2$ | — |
| 2 | $NH_4^+N(NO_2)_2^- \rightarrow NH_4^+ + N(NO_2)_2^-$ | 144 |
| 3 | $NH_4^+N(NO_2)_2^- \rightleftharpoons NH_3 + HN(NO_2)_2$ | 44 |
| 4 | $NH_4^+N(NO_2)_2^- \rightarrow N_2O + NH_4^+NO_3^-$ | -32 |
| 5 | $NH_4^+NO_3^- \rightarrow N_2O + 2H_2O$ | — |
| 6 | $NH_4^+ + N(NO_2)_2^- \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$ | -99.9 |
| 7 | $NH_4^+NO_3^- \rightarrow NH_3 + HONO_2$ | 44 |
| 8 | $NH_4^+NO_3^- \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$ | 162 |
| 9 | $NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow NH_3 + HONO_2$ | -118 |
| 10 | $NH_4^+ + NNO_2^- \rightarrow NH_3 + HNNO_2$ | -108.9 |
| 11 | $NH_4^+ + ONNO_2^- \rightarrow NH_3 + HONNO_2$ | — |
| 12 | $HONNO_2 \rightarrow OH + NNO_2$ | — |
| 13 | $NH_4^+N(NO_2)_2^- + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4^+NO_3^- + HN(NO_2)_2$ | — |
| 14 | $HNO_3 + N(NO_2)_2^- \rightleftharpoons NO_3^- + HN(NO_2)_2$ | — |
| 15 | $HN(NO_2)_2 \rightleftharpoons N(NO_2)_2^- + H^+ \rightleftharpoons O_2N-N = NOOH$ | — |
| 16 | $HN(NO_2)_2 \rightarrow O_2N-NN(O)OH$ | 1.8 |
| 17 | $O_2N-NN(O)OH \rightarrow NN(O)OH + NO_2$ | 36.3 |
| 18 | $NN(O)OH \rightarrow TS$ | 3.9 |
| 19 | $TS \rightarrow N_2O + OH$ | -23.5 |
| 20 | $O_2N-NN(O)OH \rightarrow TS$ | 55.9 |
| 21 | $TS \rightarrow N_2O + HONO_2$ | -89.8 |
| 22 | $HN(NO_2)_2 \rightarrow HNNO_2 + NO_2$ | 40.7 |
| 23 | $HNNO_2 \rightarrow OH + N_2O$ | -22.2 |
| 24 | $NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$ | -50.6 |
| 25 | $HN(NO_2)_2 \rightarrow N_2O + HNO_3$ | — |
| 26 | $N(NO_2)_2^- \rightarrow NNO_2^- + NO_2$ | 49.7 |
| 27 | $NNO_2^- + NO_2 \rightarrow ONNO_2^- + NO$ | — |
| 28 | $2ONNO_2^- \rightarrow 2NO_2^- + NNO_2$ | — |
| 29 | $ONNO_2^- + NO_2 \rightarrow TS \rightarrow NNO_2 + NO_3^-$ | — |
| 30 | $NNO_2 + NO \rightarrow N_2O + NO_2$ | — |
| 31 | $NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$ | — |
| 32 | $NNO_2 \rightarrow NO + NO$ | -39.1 |
| 33 | $NNO_2^- + NO_2 \rightarrow N_2O + NO_3^-$ | — |
| 34 | $N(NO_2)_2^- \rightarrow TS^-$ | 48.4 |

Продолжение таблицы 4

| № п/п | Реакция | ΔH_f^0 (298), ккал/моль |
|-------|---|---------------------------------|
| 35 | $TS^- \rightarrow N_2O + NO_3^-$ | -65.5 |
| 36 | $NNO_2^- \rightarrow NO^- + NO$ | 68.2 |
| 37 | $N(NO_2)_2^- \rightarrow NNO_2 + NO_2^-$ | 83.0 |
| 38 | $HN(NO_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N(NO_2)_2^-$ | — |
| 39 | $HN(NO_2)_2 \rightleftharpoons N(NO_2)_2^- + H^+$ | — |
| 40 | $H_2N(NO_2)_2^+ \rightleftharpoons H^+ + HN(NO_2)_2$ | — |
| 41 | $H_2N(NO_2)_2^+ \rightarrow H_2O + N_3O_3^+$ | — |
| 42 | $N_3O_3^+ \rightarrow NO_2^+ + N_2O$ | — |
| 43 | $NO_2^+ + H_2O \rightarrow HNO_3 + H^+$ | — |
| 44 | $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$ | — |
| 45 | $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+$ | — |
| 46 | $O_2N—NN(O)OH + H^+ \rightarrow TS \rightarrow H_2O + N_2O + NO_2^+$ | — |
| 47 | $HN(NO_2)_2 + HN(NO_2)_2 \rightleftharpoons H_2N(NO_2)_2^+ + N(NO_2)_2^-$ | — |

Примечания.

1. Тепловые эффекты реакций взяты из [29]. В [29] считалось, что участвующие в реакциях компоненты находятся в газообразном состоянии, кроме ADN и AN, которые находятся в твердом состоянии.
2. Символом TS обозначено переходное состояние (активированный комплекс).

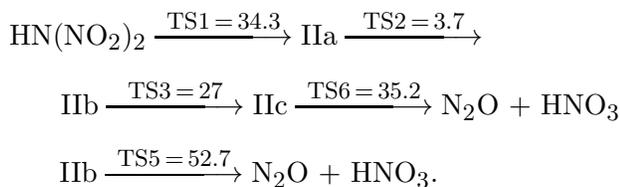
жидкой фазе недостаточно изучена. Более детально она изучена в газовой фазе в [26, 29, 30, 32]. Процесс взаимного превращения изомеров в газовой фазе в ряде случаев характеризуется значительным энергетическим барьером (см. комментарий к реакции 25).

17–19. Канал разложения, связанный с отрывом нитрогруппы NO_2 в $O_2N—NN(O)OH$.

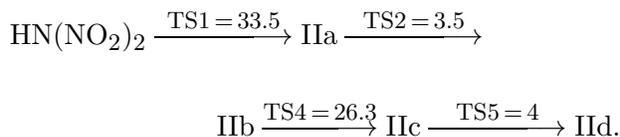
20, 21. Канал разложения, связанный с внутримолекулярной перестройкой изомера и его распадом до N_2O и HNO_3 . В жидкой фазе изучен мало.

22–24. Канал образования N_2O и HNO_3 через простой разрыв связи $N—NO_2$ [48]. Согласно [63] в газовой фазе энергия активации реакции 22 зависит от давления. При возрастании давления от 1 атм до бесконечности убывает от 42.7 до 36.4 ккал/моль.

25. Брутто-стадия. В газовой фазе она реализуется в серии реакций в процессе внутримолекулярного переноса протона [30]:



Близкие к [30] величины энергетических барьеров получены в [32]:



Здесь IIId — плоский изомер из [29, 32], геометрию остальных изомеров см. на рис. 2. Энергетические барьеры $TS1 \div TS6$ [ккал/моль] приведены относительно реагентов. Видно, что конверсия в газовой фазе $HN(NO_2)_2$ в изомеры IIa, IIb, IIc или IIId характеризуется большим энергетическим барьером: ≈ 33.5 ккал/моль.

26–31. Механизм разложения калиевой соли динитрамида, предложенный в [43]. Энергия активации реакции 26 оценивается в 41 ккал/моль. Реакции 27 и 31 ответственны за образование NO . В газовой фазе тепловой эффект реакции 31, рассчитанный на основе данных [62], равен -12.8 ккал/моль.

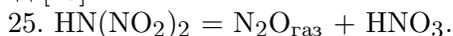
26, 33. Канал образования N_2O и NO_3^- через простой разрыв связи $N—NO_2$ [48]. В газовой фазе тепловой эффект реакции 33, рассчитанный на основе данных [29], равен -66.8 ккал/моль.

34, 35. Канал, связанный с внутренней перегруппировкой атомов аниона и последующей диссоциацией на N_2O и NO_3^- , в к-фазе изучен мало. В газовой фазе энергия активации реакции $N(NO_2)_2^- \rightarrow N_2O + NO_3^-$, согласно [30], равна 47.9 ккал/моль.

36, 37. Реакции характеризуются значительной эндотермичностью в газовой фазе. Реакция 36 введена в [53] для объяснения появления оксида азота на ранней стадии разложения ADN. Реакция 37 введена в [39] для объяснения результатов опытов по газофазному разложению $N(NO_2)_2^-$.

Реакции 25, 38–47 характерны для процесса разложения ADN и динитрамида в водных растворах и кислых средах.

Стехиометрическое уравнение продуктов разложения $HN(NO_2)_2$ в водном растворе имеет вид [25]



38. Водные растворы, согласно [48], характеризуются высокой степенью ионизации динитрамида по реакции 38. Механизм термического разложения водных растворов динитрамида [48] включает в себя реакции 38, 26, 33. Брутто-стадия процесса разложения $HN(NO_2)_2 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + N_2O + NO_3^-$. В газовой фазе тепловой эффект реакции, подсчитанный на основе данных из [29, 62], равен 135.6 ккал/моль. При разложении ADN или $HN(NO_2)_2$ в кислых средах возможно протонирование аниона [48, 50] (реакция 39) и дальнейшее протонирование динитрамида до катиона (реакция 40).

В водном растворе серной кислоты константа скорости разложения протонированной формы динитрамида, согласно оценкам [25], большая: $k = 10^{12} \cdot \exp(-7900/T)$ [с⁻¹]. Однако константа равновесия стадии 40 $k_p = a_H^+(a_{ac}/a_p^+)$ равна $1.1 \cdot \exp(6400/T)$, т. е. в условиях равновесия при невысокой температуре термодинамическая активность катиона a_p^+ мала. Разложение динитрамида в кислых средах идет через распад всех его форм: $N(NO_2)_2^-$, $HN(NO_2)_2$ и $H_2N(NO_2)_2^+$ [48, 50]. Замедление скорости разложения ADN при добавлении в его расплав воды в количестве <5 % (мол.) объясняется в [49] ионизацией молекул динитрамида, превращением их в анионы по реакции 38.

41–45. Разложение катиона $H_2N(NO_2)_2^+$ по механизму дегидратации, предложенному в [48, 50]. Отмечается, что вода может легче выделяться из О-протонированной ациформы ди-

нитрамида в случае образования циклической структуры катиона. Реакция 45 уменьшает содержание кислоты HNO_3 в случае ее ионизации, что может замедлить процесс распада при добавлении воды, так как с уменьшением концентрации азотной кислоты и ростом концентрации NO_3^- уменьшается роль реакции 14 в процессе самоускорения разложения ADN.

46, 43. Механизм кислотно-катализируемого разложения динитрамида [15].

47. Вследствие большой скорости разложения катиона $H_2N(NO_2)_2^+$ [25], в средах с высокой концентрацией $HN(NO_2)_2$ реакция автопротолиза 47 может играть заметную роль в разложении динитрамида. Данные по константе скорости этой реакции отсутствуют.

Приведенные в табл. 4 данные неполны. Наряду с другими, возможны некоторые неучтенные реакции, являющиеся аналогами реакций в газофазных системах NH_x ($x \leq 3$) / NO_x ($x \leq 2$) / HNO_x ($x \leq 3$). Полная аналогия между процессами в конденсированной и газовой фазах отсутствует. Однако данные по тепловым эффектам газофазных реакций могут быть полезны при оценке роли возможных в конденсированной фазе реакций.

В заключение отметим, что процессы в волне горения ADN в обзоре не рассматривались. Отметим лишь, что результаты термодинамических измерений в волне горения, полученные в широком диапазоне давления в [57, 64–66], указывают на важную роль химических процессов, протекающих в конденсированной фазе.

ВЫВОДЫ

1. В рассмотренных работах исследованы важные кинетические закономерности термического разложения ADN. В частности, в экспериментах выявлены основные каналы разложения ADN, $HN(NO_2)_2$, $N(NO_2)_2^-$ и образования N_2 , N_2O и NO в расплаве $NH_4N(NO_2)_2$. Оценена роль азотной кислоты в автокаталитическом процессе разложения ADN. Изучено явление аномального распада ADN в твердой фазе. Определенные успехи достигнуты в изучении геометрической и электронной структур кристаллов ADN. Установлено [23, 24], что разложение ADN в жидкой фазе протекает по двум каналам, начальными стадиями в которых являются соответственно мономолекулярный распад аниона по связи N—NO₂ и равновесная диссоциация соли на основание и кисло-

ту. Вклад второго канала в разложение ADN при $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\approx 50\%$. В твердой фазе канал распада соли через ее диссоциацию на основание и кислоту с последующим разложением кислоты существенного значения не имеет. В твердой фазе мономолекулярный распад аниона на NO_3^- и N_2O происходит с более высокой скоростью, чем в расплаве. Это объясняется изменением свойств аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ при переходе ADN из жидкого состояния в твердое. Согласно [48] энергия активации разложения аниона $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в растворе ≈ 41 ккал/моль близка к энергии разрыва связи $\text{N}-\text{NO}_2$ во вторичных нитраминах. Поэтому канал разложения аниона через разрыв связи $\text{N}-\text{NO}_2$ наиболее вероятен для распада аниона. Однако для его подтверждения необходимо прямое определение энергии связи $\text{N}-\text{NO}_2$.

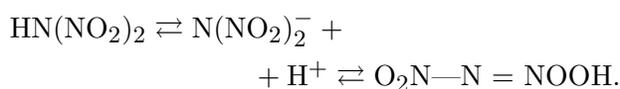
В целом достигнут значительный прогресс в понимании процесса разложения. Вместе с тем детальный кинетический механизм процесса остается недостаточно изученным.

2. Применительно к конденсированной фазе в литературе отсутствуют данные по термодинамическим свойствам веществ, а также по константам скорости значительного числа стадий, однако они необходимы для оценки роли стадий в процессе, для построения кинетического механизма. В частности, данные по энтропии ADN_c неизвестны, а экспериментальные значения энтальпии образования ADN_c характеризуются значительным (≈ 3 ккал/моль) разбросом. Причина расхождения экспериментальных данных не установлена. Вследствие существования различных изомеров динитрамида можно предположить существование структур ADN, различающихся физико-химическими свойствами.

3. В зависимости от используемого метода и среды возможен синтез различных изомеров динитрамида [4]. Поэтому условия синтеза соли ADN могут влиять на ее структуру и физико-химические свойства. Разброс данных по энтальпии образования ADN может быть обусловлен не только наличием примесей и погрешностью измерения экспериментальных данных, но и физико-химическим различием структур, связанным со способом получения ADN.

4. Структура динитрамида в растворах и расплаве ADN достоверно не установлена. Обычно считается, что молекула ADN диссоциирует на NH_3 и $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, а не на NH_3 и

изомер $\text{O}_2\text{NNN}(\text{O})\text{OH}$. На возможность существования динитрамида в виде $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ и ее различных изомеров $\text{O}_2\text{NNN}(\text{O})\text{OH}$ указывают экспериментальные данные [4] по структуре динитрамида в растворах и индивидуальном состоянии, а также экспериментальные данные [35] по наличию в кристаллах ADN водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (N — атом азота аммония). Кроме того, согласно [50] возможно типичное для нитросоединений таутомерное превращение нитроформы в ациформу:



5. Остаются недостаточно изученными как структура кристаллов ADN, так и характеристики внутри- и межмолекулярных водородных связей между катионами NH_4^+ и анионами $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ в кристаллах и расплаве ADN. Согласно [35, 37] кристаллическая структура ADN характеризуется наличием водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ между всеми атомами водорода катиона NH_4^+ и атомами кислорода анионов $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, окружающих катион. Неизвестно, как преобразуются связи при переходе от кристаллов к расплаву ADN. При переходе соли из твердого состояния в расплав значительно увеличивается объем образца [67], т. е. происходит существенное изменение межмолекулярных расстояний, которое может влиять на характеристики межатомных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянов О. А., Горелик В. П., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 1. Получение солей динитрамида реакцией децианэтилирования N, N-динитро- β -аминопропионитрила // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 1. — С. 94–97.
2. Лукьянов О. А., Коннова Ю. В., Климова Т. А., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 2. Динитрамид в прямой и обратной реакциях типа Михаэля // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 7. — С. 1264–1266.
3. Лукьянов О. А., Аникин О. В., Горелик В. П., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 3. Соли динитрамида с металлами // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 9. — С. 1546–1549.
4. Шляпочников В. А., Черская Н. О., Лукьянов О. А., Горелик В. П., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 4. Молекулярная структура динитрамида // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 9. — С. 1610–1613.

5. Лукьянов О. А., Шлыкова Н. И., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 5. Алкилирование динитрамида и его солей // Изв. АН. Сер. хим. — 1994. — № 10. — С. 1775–1778.
6. Лукьянов О. А., Агевнин А. Р., Лейченко А. А., Серегина Н. М., Тартаковский В. А. Динитрамид и его соли. Сообщение 6. Соли динитрамида с аммониевыми основаниями // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 1. — С. 113–117.
7. Venkatachalam S., Santhosh G., Ninan K. N. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts // Propell., Explos., Pyrotech. — 2004. — V. 29, N 3. — P. 178–187.
8. Luk'yanov O. A., Tartakovsky V. A. Synthesis and characterization of dinitramidic acid and its salts // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang (Ed.). — 2000. — P. 207–220. — (Prog. Astronaut. Aeronaut. V. 185, Ch. 1.8.)
9. Christie K. O., Wilson W. W., Petrie M. A., Michels H. H., Bottaro J. C., Gilardi R. The dinitramide anion, $N(NO_2)_2^-$ // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 5068–5071.
10. Гидаспов В. В., Целинский И. В., Мельников В. В., Марголис Н. В., Григорьева Н. В. Кристаллическая, молекулярная структура солей динитрамида и его кислотно-основные свойства // Журн. общ. хим. — 1995. — Т. 65, вып. 6. — С. 995–1002.
11. Schoyer H. F. R., Schnork A. J., Korting P. A., et al. High-performance propellants based on hydrazinium nitroformate // J. Propuls. Power. — 1995. — V. 11, N 4. — P. 856–869.
12. Bathelt H., Volk F. The ICT — Thermochemical Data Base. 3rd update. — Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT), FRG, 1997.
13. Ostmark H., Bemm U., Langlet A., Sanden R., Wingborg N. The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, Basic properties and spectroscopic data // J. Energ. Mater. — 2000. — V. 18. — P. 123–138.
14. Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н., Мирошниченко Е. А., Воробьев А. Б. Термохимические свойства солей динитразовой кислоты // Изв. АН. Сер. хим. — 2009. — № 10. — С. 1958–1965.
15. Lobbecke S., Keicher T., Krause H., Pfeil A. The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition // Solid State Ionics. — 1997. — V. 101–103. — P. 945–951.
16. Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J. 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 9405–9410.
17. Jones D. E. G., Kwok Q. S. M., Vachon M., Badeen C., Ridley W. Characterization of ADN and ADN-based propellants // Propell., Explos., Pyrotech. — 2005. — V. 30, N 2. — P. 140–147.
18. Tompa A. S. Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN) // Thermochim. Acta. — 2000. — V. 357–358. — P. 177–193.
19. Pak Z. Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application // AIAA Paper N 93-1755. — 1993. — P. 1–5. — (29th Joint Propulsion Conference and Exhibit, June 28–30, 1993, Monterey, CA).
20. Wingborg N. Ammonium dinitramide — water: Interaction and properties // J. Chem. Eng. Data. — 2006. — V. 51. — P. 1582–1586.
21. Янг Р., Сакре П., Янг В. Термическое разложение и горение динитрамида аммония (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 54–79.
22. Russel T. P., Piermarini G. J., Block S., Miller P. J. Pressure, temperature reaction phase diagram for ammonium dinitramide // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100, N 8. — P. 3248–3251.
23. Manelis G. B. Thermal decomposition of dinitramide salt // Pyrotechnics: Basic Principles, Technology, Application: 26th Intern. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe, FRG, 1995. — P. 15.1–15.17.
24. Павлов А. Н., Гребенников В. Н., Назина Л. Д., Назин Г. М., Манелис Г. Б. Термическое разложение аммоний динитрамида и механизм аномального распада солей динитрамида // Изв. АН. Сер. хим. — 1999. — № 1. — С. 50–54.
25. Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б., Андриенко Л. П. Кинетика термораспада динитрамида. Сообщение 1. Распад различных форм динитрамида // Изв. АН. Сер. хим. — 1997. — № 12. — С. 2129–2133.
26. Michels H. H., Montgomery J. A. On the structure and thermochemistry of hydrogen dinitramide // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97, N 25. — P. 6602–6606.
27. Politzer P., Seminario J. M. Computational study of the structure of dinitraminic acid, $HN(NO_2)_2$, and the energetics of some possible decomposition steps // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. 216, N 3–6. — P. 348–352.
28. Mebel A. M., Lin M. C., Morokuma K., Melius C. F. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry and decomposition mechanisms of NH_4NO_2 and $NH_4N(NO_2)_2$ // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99, N 18. — P. 6842–6848.
29. Politzer P., Seminario J. M., Concha M. C. Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps // J. Mol. Struct. (Theochem). — 427. — 1998. — P. 123–129.

30. **Alavi S., Thompson D. L.** Decomposition pathways of dinitramic acid and the dinitramide ion // *J. Chem. Phys.* — 2003. — V. 119, N 1. — P. 232–240.
31. **Bohn M. A., Grillo M. E.** Quantum mechanical calculations used to reveal decomposition ways of ammonium dinitramide (ADN) // 37th Intern. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe FRG, 2006. — P. 74.1–74.17.
32. **Rahm M., Brinck T.** Dinitraminic acid (HDN) isomerization and self-decomposition revised // *Chem. Phys.* — 2008. — V. 348. — P. 53–60.
33. **Шляпочников В. А., Оленева Г. И., Черская Н. О., Лукьянов О. А., Горелик В. П., Аникин О. В., Тартаковский В. А.** Динитрамид и его соли. Сообщение 7. Спектры и структура солей динитрамида // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1995. — № 8. — С. 1508–1511.
34. **Shlyapochnikov V. A., Tafipolsky M. A., Tokmakov I. V., Baskir E. S., Anikin O. V., Strelenko Yu. A., Luk'yanov O. A., Tartakovsky V. A.** On the structure and spectra of dinitramide salts // *J. Mol. Struct.* — 2001. — V. 559. — P. 147–166.
35. **Gilardi R., Flippen-Anderson J., George C., Butcher R. J.** A new class of flexible energetic salts: The crystal structures of the ammonium, lithium, potassium, and cesium salts of dinitramide // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1997. — V. 119. — P. 9411–9416.
36. **Дубовицкий Ф. И., Головина Н. И., Павлов А. Н., Атовмян Л. О.** Структурные особенности солей динитрамида с щелочными металлами // *Докл. АН.* — 1997. — Т. 355, № 2. — С. 200–202.
37. **Cui J., Han J., Wang J., Huang R.** Study on the crystal structure and hygroscopicity of ammonium dinitramide // *J. Chem. Eng. Data.* — 2010. — V. 55. — P. 3229–3234.
38. **Schmitt R. J., Krempp M., Bierbaum V. M.** Gas phase chemistry of dinitramide and nitroacetylide ions // *J. Mass Spectrom. Ion Process.* — 1992. — V. 177. — P. 621–632.
39. **Doyle R. J.** Sputtered ammonium dinitramide: Tandem mass spectrometry of a new ionic nitramide // *Org. Mass Spectrom.* — 1993. — V. 28, N 2. — P. 83–91.
40. **Alavi S., Thompson D. L.** Proton transfer in gas-phase ammonium dinitramide clusters // *J. Chem. Phys.* — 2003. — V. 118, N 6. — P. 2599–2605.
41. **Rossi M. J., Bottaro J. C., Mc Millen D. F.** The thermal decomposition of the new energetic material ammonium dinitramide ($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) in relation to nitramide (NH_2NO_2) and NH_4NO_3 // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1993. — V. 25. — P. 549–570.
42. **Snelson A., Tulis A. J.** Vaporization of $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ and tentative identification of $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ by IR matrix isolation spectroscopy // 19th Intern. Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zeland, 20–25 February, 1994. — P. 531–544.
43. **Дубовицкий Ф. И., Волков Г. А., Гребенников В. Н., Манелис Г. Б., Назин Г. М.** Термическое разложение калиевой соли динитрамида в жидком состоянии // *Докл. АН.* — 1996. — Т. 347, № 6. — С. 763–765.
44. **Дубовицкий Ф. И., Волков Г. А., Гребенников В. Н., Манелис Г. Б., Назин Г. М.** Термическое разложение калиевой соли динитрамида в твердом состоянии // *Докл. АН.* — 1996. — Т. 348, № 2. — С. 205–206.
45. **Бабкин С. Б., Павлов А. Н., Назин Г. М.** Аномальный распад солей динитрамида с металлами в твердом состоянии // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1997. — № 11. — С. 1947–1950.
46. **Pavlov A. N., Nazin G. M.** Decomposition mechanism of dinitramide salts. Anomalous decomposition of dinitramide metal salts and ammonium salt in the solid phase // *Energetic Materials, Production, Processing and Characterization: 29th Intern. Annu. Conf. of ICT.* — Karlsruhe, FRG, 1998. — Paper 25. — P. 1–14.
47. **Павлов А. Н., Назин Г. М.** Механизм разложения органических солей динитрамида // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1997. — № 11. — С. 1951–1953.
48. **Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б., Андриенко Л. П.** Кинетика термораспада динитрамида. Сообщение 2. Кинетика взаимодействия динитрамида с продуктами распада и другими компонентами раствора // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — № 1. — С. 41–47.
49. **Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Андриенко Л. П., Манелис Г. Б.** Кинетика термораспада динитрамида. Сообщение 3. Кинетика тепловыделения при термическом разложении аммониевой соли динитрамида в жидкой фазе // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — № 3. — С. 395–401.
50. **Kazakov A. I., Rubtsov Y. I., Manelis G. B.** Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1999. — V. 24. — P. 37–42.
51. **Brill T. B., Brush P. J., Patil D. G.** Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 92, N 1–2. — P. 178–186.
52. **Oxley J. C., Smith J. L., Zheng W., Rogers E., Coburn M. D.** Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N and ^2H isotopomers // *J. Phys. Chem. A.* — 1997. — V. 101, N 31. — P. 5646–5652.
53. **Vyazovkin S., Wight C. A.** Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition // *J. Phys. Chem. A.* — 1997. — V. 101, N 31. — P. 5653–5658.
54. **Vyazovkin S., Wight C. A.** Thermal decomposition of ammonium dinitramide at moderate

- and high temperatures // J. Phys. Chem. A. — 1997. — V. 101, N 39. — P. 7217–7221.
55. **Matsunaga H., Habu H., Miyake A.** Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide // J. Therm. Anal. Calorim. — 2013. — V. 111. — P. 1183–1188.
56. **Matsunaga H., Habu H., Miyake A.** Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide // J. Therm. Anal. Calorim. — 2013. — V. 113. — P. 1384–1394.
57. **Fujisato K., Habu H., Hori K.** Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide // Propell., Explos., Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 5. — P. 714–722.
58. **Mishra I. B., Russell T. P.** Thermal stability of ammonium dinitramide // Thermochim. Acta. — 2002. — V. 384. — P. 47–56.
59. **Андреев А. Б., Аникин О. В., Иванов А. П., Крылов В. К., Пак З. П.** Стабилизация аммониевой соли динитрамида в жидком состоянии // Изв. АН. Сер. хим. — 2000. — № 12. — С. 2006–2008.
60. **Santhosh G., Venkatachalam S., Krishnan K., Korah Bina C., Ninan K. N.** A thermogravimetric study on the thermal decomposition of ammonium dinitramide (ADN) — potassium dinitramide (KDN) mixtures // 34th Intern. Annu. Conf. of ICT. — Karlsruhe, FRG, 2003. — P. 1–9.
61. **Zhu R. S., Chen H-L., Lin M. C.** Mechanism and kinetics for ammonium dinitramide (ADN) sublimation: A first-principles study // J. Phys. Chem. A. — 2012. — V. 116. — P. 10836–10841.
62. **Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. — М.: Наука, 1978. — Т. 1, кн. 2.
63. **Park J., Chakraborty D., Lin M. C.** Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: kinetic modeling of product formation with ab initio MO / с VRRKM calculations // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. — The Combustion Inst., 1998. — P. 2351–2357.
64. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Combustion of ammonium dinitramide. Part 2: Combustion mechanism // J. Propuls. Power. — 2006. — V. 22, N 4. — P. 777–785.
65. **Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V.** Physics of ADN combustion // AIAA Paper 1999-0595. — (37th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, 11–14 Jan. 1999).
66. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А.** Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 89–109.
67. **Нанма А., Edvinsson H., Östmark H.** The properties of ammonium dinitramine (ADN): Part 2: Melt casting // J. Energ. Mater. — 2010. — V. 28. — P. 114–138.

*Поступила в редакцию 2/IX 2015 г.,
в окончательном варианте — 26/XI 2015 г.*