

данном случае. Снижение скорости гексогена с ростом перегрузки объяснялось в работе [3].

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за ценные советы и помощь в работе.

Поступила в редакцию
20/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 3, 323.
2. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 12, 412.
3. Э. И. Максимов, Б. Б. Серков, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 600.
4. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чуков. ФГВ, 1971, 7, 2, 197.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1953.
6. С. К. Орджоникидзе, А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. III всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1971.
7. Ю. М. Максимов, Э. И. Максимов, В. Ф. Чуков. ФГВ, 1971, 7, 2.
8. А. К. Филоненко. Канд. дисс. М., ФИХФ АН СССР, 1969.

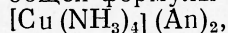
УДК 536.46+662.222

О ГОРЕНИИ СОЛЕЙ ТЕТРАМИНА МЕДИ (II)

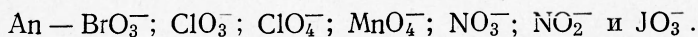
В. В. Горбунов, Л. Ф. Шмагин
(Москва)

В работе [1] было показано, что скорость горения перхлоратов аминов меди (II), никеля (II) и кобальта (III) в 15—20 раз выше скорости горения нитратов тех же аминов.

В настоящей работе исследовалось горение комплексных солей тетрамина меди (II) (ТАМ) общей формулы



где



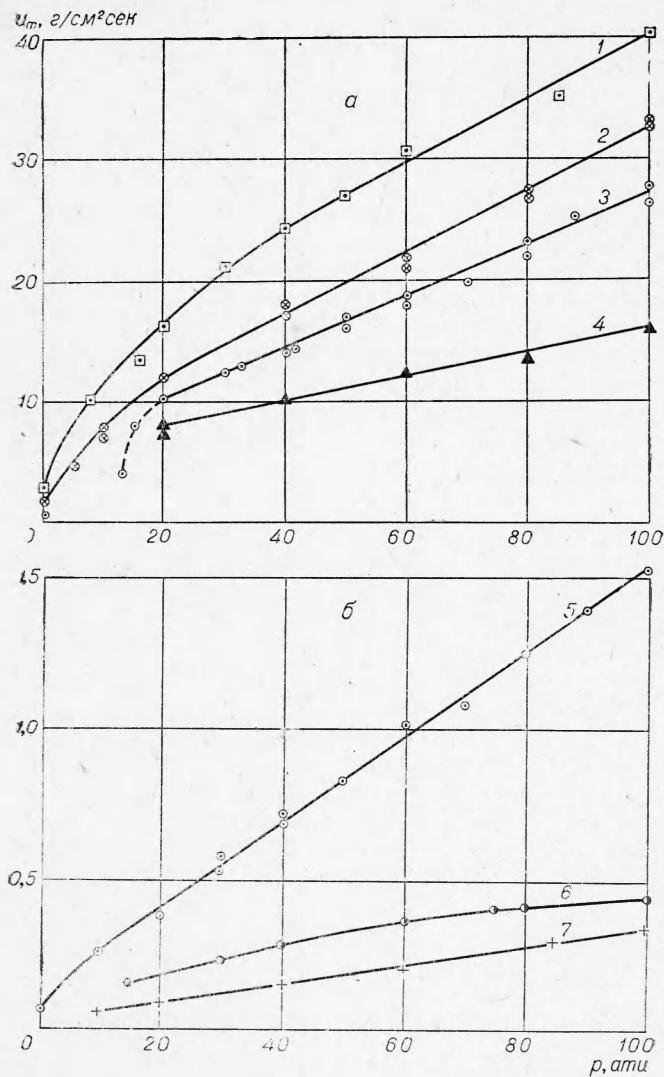
Комплексные соли получались по методам, аналогичным описанным в [2], и анализировались на содержание меди и аммиака. Применялись заряды с относительной плотностью не менее 0,90, запрессованные в плексигласовые трубки диаметром 7 или 4 мм. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при давлениях до 100 *ати*. Скорость горения измерялась с помощью фоторегистра. Термическая устойчивость комплексных солей оценивалась по времени задержки вспышки ($\tau_{\text{зад}}$) навески 0,05 г при температуре 280°С.

Результаты опытов и расчетов теплоты и температуры горения приведены в таблице и на рисунке.

В изученном интервале давлений наибольшую скорость горения имеет бромат ТАМ. При давлениях 20—100 *ати* хлорат и перхлорат ТАМ близки по скорости и уступают в этом отношении бромату ТАМ. Бромат, хлорат и перхлорат ТАМ горят при атмосферном давлении со скоростями 3,0; 1,8 и 0,6 г/см²·сек соответственно. Перманганат ТАМ начинает гореть при 8 *ати*; при более высоких давлениях скорость его горения почти в 2 раза меньше, чем у перхлората. Значительно медлен-

Формула соли	Чистота продукта % Вес.	$-\Delta H_{298}^{0*}$ образования ккал/моль	Уравнение реакции горения	Теплота горения		Расчетная температура горения, °К	$U_{пл}$, г/см ² .сек при 100 атм	$\tau_{зад.}$, сек при 280 °С
				ккал/моль	кг			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{BrO}_3)_2$	98,0	133	$= \text{CuBr} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Br}_2 + 2\text{N}_2$ (г) (г) (г)	200	516	2150	40,5	Менее 1 сек
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_3)_2$	98,5	145	$= \text{CuCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2$ (г) (г) (г)	196	657	2100	33	"
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$	99,5	158	$= \text{CuCl} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 0,5\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2$ (г) (г) (г)	183	555	1950	27	42 ± 3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	95,5	355	$= \text{Cu} + 0,66\text{Mn}_3\text{O}_4 + 5,34\text{H}_2\text{O} + 0,44\text{NH}_3 + 1,78\text{N}_2$ (ж) (ж) (г)	152	412	1500	16	Менее 1 сек
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	99,5	198(3)	$= \text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$ (ж) (г) (г)	154	605	1750	1,5	44 ± 2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$	99,0	148	$= \text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O} + 1,33\text{NH}_3 + 2,33\text{N}_2$ (тв) (г) (г)	98	437	1350	0,44	5
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{JO}_3)_2$	99,0	212	$= \text{CuJ} + 0,5\text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ (г) (г) (г)	107	225	1480	0,34	3

* Энтальпии образования комплексных солей (кроме нитрата) определены методом сравнительного расчета по ΔH образования комплексной соли и соответствующей простой соли, взятым из [3, 4].



Зависимость скорости горения солей тетрамина меди (II) от давления.

а) быстрогорящие соли анионов: 1— BrO_3^- , 2— ClO_3^- , ClO_4^- , 4— MnO_4^- ; б) медленно горящие соли анионов: 5— NO_3^- , 6— NO_2^- , 7— IO_3^- .

нее горят нитрат, нитрит и иодат тетрамина меди. Из этих солей только нитрат горит при атмосферном давлении ($u_m=0,7 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$); нитрит и иодат начинают гореть при 15 и 10 атм соответственно.

Сильная вспышка с резким звуком наблюдалась у комплексных солей BrO_3^- , ClO_3^- и ClO_4^- , мягкая с темно-красным свечением у MnO_4^- ; нитрат и нитрит ТАМ разлагались с выделением окислов азота, иодат — паров иода. Наименее устойчив $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, который при нормальной температуре разлагался с образованием рыхлого остатка, состоящего из CuO и MnO_2 . По-видимому, разложение этой соли происхо-

дило и в ходе синтеза, вследствие чего чистота полученного продукта оказалась невысокой (95,5%).

По скорости горения изученные комплексные соли можно разделить на две группы: быстрогорящие — с анионами BrO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- и MnO_4^- , скорость горения которых при 100 атм находится в интервале 40—16 г/см²·сек, и медленногорящие — с анионами NO_3^- , NO_2^- и JO_3^- , скорость горения которых при том же давлении 1,5—0,34 г/см²·сек, т. е. на 1—2 порядка меньше. Указанные различия сохраняются и при более низких давлениях.

Сопоставление скоростей и расчетных температур горения быстро- и медленногорящих комплексных солей показало, что последние имеют более низкую температуру горения. Исключением является быстрогорящий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, температура горения которого (1500° К) ниже, чем у медленногорящего нитрата (1750° К). Очевидно, в данном случае меньшая температура горения компенсируется значительно более высокой окислительной активностью перманганат-иона (или продуктов его разложения) по сравнению с нитрат-ионом. Термическая устойчивость комплексных солей не оказывает существенного влияния на скорость их горения: в группе быстрогорящих имеются нестойкие соли ClO_3^- , BrO_3^- и MnO_4^- ($\tau_{\text{зад}}$ менее 1 сек) наряду со стойким перхлоратом ($\tau_{\text{зад}}$ около 40 сек).

Поступила в редакцию
20/VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Горбунов, А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин. ФГВ, 1971, 7, 4.
2. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, B. 60. Teil. B, 1959.
3. D. D. Wagman, W. H. Evans a. o. Technical Note 270—4, Washington, 1969.
4. F. D. Possini, a. o. Circ. 500, Washington, 1961.

УДК 536.46

ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ КОНГЛОМЕРАТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, С. А. Чивилихин
(Ленинград)

Плотная совокупность (конгломерат) частиц металла имеет развитую поверхность реагирования, но эта поверхность неравнодоступна для окислителя. Последний диффундирует от поверхности в глубь конгломерата по его порам, расходясь в реакции окисления металла. Таким образом, для решения задачи о воспламенении необходимо расчетное определение эффективной скорости тепловыделения, которая в свою очередь зависит от полей концентрации окислителя и паров металла внутри конгломерата.

Предполагая, что конгломерат имеет сферическую форму с радиусом R_f и состоит из сферических частичек радиусом r_c . Теплопроводность засыпки порошка много больше теплопроводности газа, заполня-