

УДК 536.45

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОЛИ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА. I. ТЕРМОХИМИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

В. П. Синдицкий, Л. Е. Богданова, К. О. Капранов, А. И. Левшенков,
В. И. Колесов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@rctu.ru

В изотермических и неизотермических условиях в твердой и жидкой фазах исследован термический распад двузамещенных солей высокоэнергетического 5,5'-азотетразола: натриевой, аммониевой, гидразиновой, гуанидиновой, аминогуанидиновой и триаминагуанидиновой. Показана связь силы основания с термической стойкостью соли 5,5'-азотетразола. Определена граница возможности существования солей 5,5'-азотетразола по показателю pK_a силы основания. Проведен анализ газообразных и конденсированных продуктов распада и предложен механизм термического распада солей 5,5'-азотетразола. Экспериментально определены энтальпии образования ряда солей 5,5'-азотетразола, на основании анализа полученных и литературных данных выбраны наиболее достоверные значения.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола, термическое разложение, кинетика, теплота сгорания, энтальпия образования.

DOI 10.15372/FGV20190309

ВВЕДЕНИЕ

Соли 5,5'-азотетразола (H_2AzT) с металлами известны уже более 100 лет [1–3]. Соли H_2AzT с натрием, калием, барием и кальцием впервые синтезировал Тиле [1] и показал, что они содержат кристаллизационную воду, в связи с чем не проявляют взрывчатых свойств. Однако синтезированные позднее медная, ртутная, серебряная и свинцовая соли H_2AzT [4] оказались взрывчатыми веществами, обладающими невысокой термостойкостью и высокой чувствительностью к удару, трению и лучу огня. Основная свинцовая соль H_2AzT использовалась в Германии во время Второй мировой войны в качестве взрывчатого вещества для мостиков накаливания [4].

В последние годы в ряде стран ведутся синтез и исследование солей азотетразола с азотистыми основаниями, которые представляют интерес как перспективные бескислородные высокоэнтальпийные малочувствительные компоненты взрывчатых композиций, газогенерирующих составов [5–9] и ракетных топлив [5, 6, 10]. Соли H_2AzT с азотистыми основа-

ниями содержат в своем составе значительное количество азота, многие из них имеют хорошую термостойкость, высокую положительную энтальпию образования, низкую гигроскопичность и растворимость в воде, низкую чувствительность к механическим воздействиям и небольшую молекулярную массу газообразных продуктов горения. Наибольший интерес исследователей вызывают соли H_2AzT с такими основаниями, как аммиак, гидразин, гуанидин, аминогуанидин и триаминагуанидин [7–9, 11].

Экспериментально определены энтальпии образования солей H_2AzT с гидразином [12], аммиаком, гуанидином и триаминагуанидином [9] — 858, 444, 410 и 1075 кДж/моль соответственно. Для большинства солей H_2AzT энтальпия образования получена квантово-механическим расчетом этой величины в газовой фазе с последующим переводом в твердое состояние с помощью учета энтальпии сублимации, также вычисленной каким-либо способом. Отметим, что для соединений, не содержащих окислителя, энергия, выделяющаяся при их горении и взрыве, обусловлена только их внутренней энергией. В этой связи возрастает важность точности определения энтальпии образования этих соединений.

Азотетразол в свободном виде при комнатной температуре неустойчив. В водной среде он быстро с выделением азота превращается

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01026).

© Синдицкий В. П., Богданова Л. Е., Капранов К. О., Левшенков А. И., Колесов В. И., 2019.

в гидразинотетразол [1]. Из метанольного раствора натриевой соли азотетразола под действием $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ при пониженных температурах выпадает кристаллосольват с двумя молекулами метанола, устойчивый при -30°C . Свободная кислота может без разложения храниться несколько месяцев при -80°C [13]. В работе [14] было показано, что первоначальный распад одного из тетразольных колец H_2AzT приводит к промежуточному образованию нестойкого диазометилазотетразола, взаимодействие которого с двумя молекулами воды дает гидразинотетразол и муравьиную кислоту.

Разложение солей H_2AzT с щелочными, щелочно-земельными и некоторыми трехвалентными металлами было исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [13]. Все соли являются кристаллогидратами, потеря воды наблюдается обычно при нагревании до 100°C . Максимум тепловыделения достигается в интервале температуры $211 \div 335^\circ\text{C}$, причем наиболее стабильна соль лития, а наименее стабильна соль бария. Ранее разложение солей H_2AzT с Na, Ba, Pb и Hg методами ДСК и термогравиметрии (ТГ) исследовалось в работе [15]; энергии активации процесса разложения, полученные при описании пиков тепловыделения в ДСК, крайне высоки (например, для натриевой соли $285 \div 368$ кДж/моль или $68 \div 88$ ккал/моль) и, скорее всего, не отражают реальной прочности разрываемых связей.

Методом ДСК в неизотермических условиях изучали и разложение солей H_2AzT с такими основаниями, как гуанидин, аминугуанидин, диаминогуанидин и триаминогуанидин [16]. Наиболее стабильной является соль гуанидина ($T_{\text{max}} = 261.5^\circ\text{C}$), а наименее стабильны соли диаминогуанидина и триаминогуанидина ($T_{\text{max}} = 200.9$ и 209.2°C) (табл. 1). Оценочные значения энергии активации разложения, рассчитанные из неизотермических данных по методам Озавы и Киссинджера, для данных солей лежат в интервале $167 \div 209$ кДж/моль ($40 \div 50$ ккал/моль). Отметим, что согласно данным, полученным методом ТГ при 130°C в работе [8], распад солей аминугуанидина и триаминогуанидина идет с сильным ускорением, следовательно, полученные в неизотермических условиях кинетические параметры являются формальными и не отражают кинетику начальной стадии разложения. В составе

газовой фазы продуктов разложения с помощью масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии найдены азот, аммиак, HCN и карбодиимид HNCNH. Сделано предположение, что термический распад начинается с диссоциации соли на свободные кислоту и основание с дальнейшим распадом последних. Азотетразол распадается на азот и HCN (6 молей газа на 1 моль азотетразола), а гуанидиновые основания — на аммиак (гидразин) и карбодиимид, который, в свою очередь, распадается на аммиак, азот и синильную кислоту. Гидразин также нестабилен при температурах разложения солей и распадается по известному механизму с образованием H_2 , N_2 и следов аммиака. Отметим, что предложенный механизм дает только газообразные продукты, в то время как данные ТГА указывают на значительное количество конденсированной фазы, остающейся после разложения.

В работах [17, 18] продукты пиролиза триаминогуанидиновой соли азотетразола $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ изучали с помощью масс-спектрометрии. Авторы также предположили, что начальной стадией разложения соли является диссоциативное испарение свободных кислоты и основания. Азотетразол разлагается с выделением двух молекул N_2 и соединения с брутто-формулой $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6$, которому приписали структуру восьмичленного гетероцикла. Параллельно протекает распад триаминогуанидина, который приводит к образованию гидразина, аммиака, азота, HCN и полимерного продукта состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_5$. Взаимодействие гидразина с соединением $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6$, образовавшимся при распаде азотетразола, приводит к образованию полимера $[\text{=NCH}_2\text{N= NCH}_2\text{N=}]_n$.

Позднее разложение аминугуанидиновой соли азотетразола $(\text{AG})_2\text{AzT}$ в твердой фазе в неизотермических (ДСК) и изотермических (ТГ) условиях исследовали в работе [19]. Опыты в изотермических условиях показали, что разложение $(\text{AG})_2\text{AzT}$ идет с ускорением. В неизотермических условиях получена довольно высокая энергия активации $E_a = 207$ кДж/моль (49.5 ккал/моль). Масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза $(\text{AG})_2\text{AzT}$ показал наличие молекулярного азота и аммиака.

Разложение гидразиновой соли азотетразола $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ исследовали в изотермических условиях методом ТГ в интервале

Таблица 1

Термохимические свойства солей H_2AzT

Вещество	T_{\max} , °C*	Потеря массы, % (температура, °C)	E_a , кДж/моль	Источник
$\text{Na}_2\text{AzT} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248 265	— 33.7 ÷ 36.5 (240 ÷ 290)	285 ÷ 367 418	[13] [15]
$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	195 190 212	—	—	[10] [9] [28]
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	163 188	43 (110 ÷ 130) 77 (150 ÷ 185)	169.3 136.2 (241.9)**; 220.74	[12] [20]
Gu_2AzT	240 261.5 265 242.3 260.8	— — — 59 (200 ÷ 265) 70 (177 ÷ 447)	— 205.9 — — 218	[9] [16] [29] [23] [30]
$(\text{AG})_2\text{AzT}$	223.4 243 216	—	212 207 —	[16] [19] [29]
$(\text{DAG})_2\text{AzT}$	200.9	—	182.7	[16]
$(\text{TAG})_2\text{AzT}$	195 209 191.8	— — 93 (141 ÷ 273)	164.5	[9] [16] [23]

*Максимальная температура, ДСК-экзотерма (10 °C); **пересчет данных работы [20].

температуры $T = 110 \div 130$ °C [12]. Вещество разлагается со слабым ускорением с потерей 43 % массы и сильным тепловым эффектом (1450 Дж/г), константы скорости начальной стадии имеют параметры $E_a = 169.3$ кДж/моль (40.5 ккал/моль), $A = 2.1 \cdot 10^{17}$ с⁻¹. На основании полученных кинетических данных авторы предсказывают срок хранения $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ (разложение 1 %) десять лет при $T \leq 48$ °C. Согласно данным ТГ и ДСК [20] это вещество теряет 77 % массы в интервале $T = 160 \div 180$ °C в одну тепловыделяющую стадию (1650 Дж/г). Энергия активации разложения в неизотермических условиях ($E_a = 136.2$ кДж/моль), опубликованная в работе [20], по всей видимости, ошибочная, поскольку пересчет приведенных в работе данных ДСК дает совсем другую величину: $E_a = 241.9$ кДж/моль (57.8 ккал/моль). Это подтверждают и приведенные в работе [20] кинетические параметры, полученные из данных ТГ: $E_a = 220.7$ кДж/моль (52.7 ккал/моль), $\ln A = 54.04$. Анализ продуктов разложения с помощью FTIR-спектроскопии указывает на образование NH_3 и HCN [20]. Исходя из полученных данных, авторы работы [20] предло-

жили совершенно нереальный механизм разложения $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$, включающий в себя первоначальный разрыв двойной связи $\text{N}=\text{N}$ в азогруппе с последующим разложением тетраольных циклов на N_2 и HCN и восстановлением HCN гидразином до CH_4 . Предложенный механизм дает 10 моль газообразных продуктов с 1 моль $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$, в то время как данные ТГ указывают на значительное количество конденсированной фазы, остающейся после разложения.

С использованием теории функционала плотности (уровень B3LYP/6-31G(d,p)) и неэмпирическими методами MP2/6-31G(d,p) и HF/6-31G(d) в работе [21] смоделировано разложение гуанидиновой соли азотетразола Gu_2AzT . На основании результатов моделирования авторы предложили в качестве начальной стадии диссоциацию соли на катион и анион с их последующим разложением на CN^+ , NH_3 и CN^- , N_2 с энергиями активации 210 и 250 кДж/моль (50.2 и 59.8 ккал/моль) соответственно. Очевидное противоречие между экспериментальными наблюдениями стабильности H_2AzT и AzT^{2-} и предложенным механизмом, как и столь необычные и маловероят-

ные продукты разложения, заставляют относиться к данной расчетной работе крайне скептически. Продолжая свои теоретические изыскания, авторы в следующей работе [22] предложили механизм разложения Gu_2AzT , который уже не предполагает диссоциации соли на анион и катион. Распаду подвергаются тетразольные циклы аниона азотетразола, затем протонированные гуанидины передают свои протоны азогруппе, в результате чего получается соединение гидразина $\text{N}_2\text{C}=\text{NHNH}=\text{CN}_2$, которое распадается с образованием молекулярного азота и HNC . Согласно проведенным расчетам свободный гуанидин распадается невообразимым способом на CH_3NH_2 и молекулярный азот.

Не менее поразительные с точки зрения химии результаты получены и в работе [23], авторы которой проводили термоаналитический скрининг полиазотистых соединений с целью поиска добавок, увеличивающих скорость горения порохов с высоким содержанием гексогена. В качестве начальной стадии разложения гуанидиновой соли Gu_2AzT авторы предложили перенос протона, который, однако, не приводит к ожидаемому образованию свободных кислоты и основания, а идет дальше, при этом основание протонирует кислоту! Подобным образом, по мнению авторов, разлагается и гидразиновая соль $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$, причем гидразин протонирует азотетразол. Как ни странно, но эту совершенно неприемлемую с химической точки зрения идею использовали и авторы работы [19], описывая разложение аминокуанидиновой соли $(\text{AG})_2\text{AzT}$.

Замена гуанидина на родственный триаминогуанидин, по мнению авторов [23], коренным образом меняет механизм разложения соли $(\text{TAG})_2\text{AzT}$. Для $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ авторы [23] уже не рассматривают перенос протона, а предлагают в качестве начальной стадии выброс молекулы азота из вполне стабильного аниона азотетразола (например, максимум тепловыделения при распаде натриевой соли наблюдается при $T = 265^\circ\text{C}$ [15]) и лишь затем разложение триаминогуанидина невообразимым способом на три радикала NH_2 и трехрадикальный остаток гуанидина.

Исследование разложения $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ было проведено в работе [24]. Анализ газовой фазы продуктов разложения $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ при быстром нагреве в ячейке фурье-спектрофотометра показал наличие 6.46 моль

N_2 , 5.06 моль NH_3 , 4.00 моль HCN и следовых количеств NH_2CN на 1 моль исходной соли. Тепловой эффект этой реакции (770 кДж/моль), составляющий около 65 % всей энергии, запасенной в $(\text{TAG})_2\text{AzT}$, авторы отнесли к конденсированной фазе, видимо, не представляя, что в таком случае конденсированная фаза должна прогреться до температуры свыше 1400 К.

В работе [25] разложение азотетразола гуанидиния Gu_2AzT исследовали с использованием комбинированного (экспериментального и вычислительного) подхода. С помощью инфракрасной FTIR-спектроскопии и времяпролетной масс-спектрометрии были идентифицированы N_2 , NH_3 , HCN , гуанидин и меламина как продукты разложения при пиролизе Gu_2AzT при $T = 553 \div 573$ К. Авторы работы [25] на основании исчезновения в ИК-спектре полос, принадлежащих дианиону AzT^{2-} , с одновременным появлением большого количества молекулярного азота сделали вывод о том, что разложение начинается с выброса молекулы N_2 из дианиона. Квантово-механический расчет этой реакции дает энергию активации 159.6 кДж/моль (37.5 ккал/моль). В отличие от общепринятой предварительной диссоциации соли, авторы предполагают, что перенос протона происходит только после раскрытия тетразольного кольца. При этом окончательное разложение дианиона AzT^{2-} приводит к образованию соединения $\text{CH}_2=\text{N}=\text{NC}$, существование которого крайне маловероятно. В работе [25] предложен очень своеобразный механизм образования меламина взаимодействием катиона гуанидина со свободным гуанидином, что также вызывает много вопросов. Дело в том, что образование меламина тримеризацией цианамида, в свою очередь образующегося при пиролизе гуанидина, является промышленным способом получения меламина [26]. В следующей работе [27] авторы провели численное моделирование потери массы в термогравиметрии и выделения тепла в эксперименте ДСК, основываясь на предложенном в [25] механизме разложения, содержащем 107 элементарных реакций и 76 продуктов реакции, многие из которых сомнительны или маловероятны.

Таким образом, анализ литературы показывает, что термическое разложение солей H_2AzT проводилось в основном в неизотермических условиях, полученные кинетические параметры в большинстве случаев являются фор-

Таблица 2

Физико-химические свойства солей H_2AzT

Вещество	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/моль	D , м/с	p , ГПа	V , л/кг	Источник
$(NH_4)_2AzT$	1.53	444	7 600 ^a	187 ^a	979	[9]
	1.562 (200 K)	551 ^a	7 788 ^b	216 ^b	824 ^b	[10]
$(N_2H_5)_2AzT$	—	858	6 330 ^b	247 ^b	—	[12]
	—	—	—	—	1 436	[20]
Gu_2AzT	1.538	410	7 100 ^a	155 ^a	979	[9]
	1.569 (200 K)	—	6 192 ^b	154 ^b	975 ^c	[16]
	1.69	452.2	—	—	—	[31]
$(AG)_2AzT$	1.559	435 ^a	6 418 ^b	165.6 ^b	999 ^c	[16]
	1.59	782	—	—	—	[29]
$(DAG)_2AzT$	1.599	708.8	7 045 ^b	204.5 ^b	1 026 ^c	[16]
$(TAG)_2AzT$	1.602	1 075	9 050 ^a	292 ^a	981	[9]
	1.634 (193 K)	—	7 654 ^b	241.7 ^b	1 058 ^c	[16]
			—	—	—	[31]

Примечания. ρ — плотность, ΔH_f^0 — энтальпия образования, D — скорость детонации, V — объем продуктов детонации, p — давление во фронте ударной волны. ^aРасчетное значение, ^bрассчитано по полуэмпирической формуле Камлета, ^cICT Thermodynamic Code.

мальными, а в ряде случаев и вовсе ошибочными. Изучение химического механизма распада солей H_2AzT , необходимого для прогнозирования совместимости компонентов и гарантийных сроков хранения композиций на основе солей H_2AzT с азотистыми основаниями, в большинстве случаев выполнено далеко небезупречно с химической точки зрения. Известные на данный момент термохимические и физико-химические свойства солей H_2AzT представлены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 2, в ряде случаев энтальпии образования солей сильно различаются.

В этой связи целью настоящей работы являлось систематическое исследование термической стабильности и установление механизма разложения солей H_2AzT . Кроме того, в работе экспериментально определены энтальпии образования ряда солей и предложена оценка достоверности полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями синтезировали в две стадии. На первой стадии окислением 5-аминотетразола перманганатом калия в щелочном водном растворе по стандартной методике [1] получали соли азотетразола с натрием (Na_2AzT) или барием ($BaAzT$). Затем эти соли использовались в качестве исходных для получения солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями (R1).

Плохо растворимые в воде соли азотистых оснований — гуанидиновые Gu_2AzT , $(AG)_2AzT$, $(TAG)_2AzT$ и гидразиновая $(N_2H_5)_2AzT$ — получены путем смешения горячих водных растворов растворимых солей азотистых оснований ($X = Cl, NO_3$) и Na_2AT с последующей кристаллизацией соли азотетразола. Растворимая в воде аммониевая

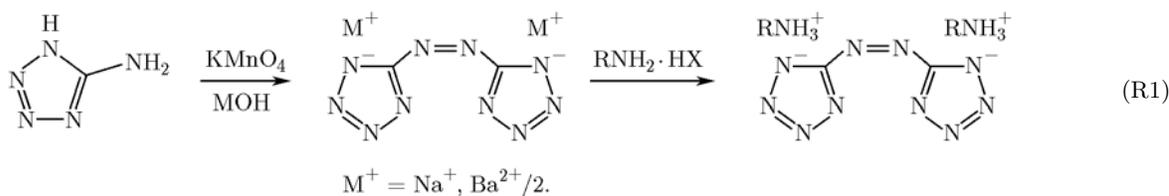


Таблица 3

Данные ДСК-анализа исследуемых солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями

Скорость нагрева, °С/мин	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$					
	Na_2AzT	$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	Gu_2AzT	$(\text{AG})_2\text{AzT}$	$(\text{TAG})_2\text{AzT}$
2	254	210	—	243	211	195
4	265	219	184	253	218	203
8	273	226	191	261	224	210
16	283	232	202	267	231	218
32	292	—	212	276	238	226

Таблица 4

Данные ДСК-анализа смесей исследуемых солей 5,5'-азотетразола с растворителями

Скорость нагрева, °С/мин	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$				
	$(\text{NH}_4)_2\text{AzT} +$ + сорбит 1 : 4	$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 1 : 1	$\text{Gu}_2\text{AzT} + \text{Gu} \cdot \text{HCl}$ 1 : 19	$\text{AG}_2\text{AzT} + \text{AG} \cdot \text{HCl}$ 1 : 9	$\text{TAG}_2\text{AzT} +$ + сульфолан 1 : 9
2	165	161	230	—	187
4	169	167	238	181	192
8	175	175	249	190	201
16	183	180	253	199	208
32	187	192	262	208	—

соль азотетразола $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ получена смешением горячих водных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и BaAzT с последующим удалением из реакционной среды осадка сульфата бария и выпариванием маточника. Выход конечных продуктов составлял $70 \div 85$ %. Качественный состав полученных солей был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии, количественный — с помощью элементного анализа. Все эти соли, кроме $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, Gu_2AzT и TAG_2AzT , содержали в своем составе $1 \div 3$ молекулы кристаллизационной воды, которая удалялась путем дегидратации в вакуумном шкафу при $T = 80 \div 100$ °С.

Предварительно термическая стабильность исследуемых солей определялась в неизотермических условиях методом ДСК. Навеска исследуемых веществ ($1 \div 3$ мг) помещалась в герметичные алюминиевые колпачки. Константы скорости неизотермического разложения были рассчитаны методом Киссинджера [32] в предположении первого порядка реакции, исходя из максимальных температур разложения, измеренных при различных скоростях нагрева (табл. 3). Для

получения кинетики распада в жидкой фазе использовались навески смесей исследуемых веществ с легкоплавкими термостабильными соединениями (табл. 4).

Исследование термораспада в изотермических условиях проводилось манометрическим методом. Вещество помещалось в стеклянный манометр Бурдона (соотношение массы навески к свободному объему $m/V = (10 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ г/см³, масса навески около 10 мг), находящийся в термостате со сплавом Розе (точность измерения температуры ± 1 °С, давления — ± 1 Торр). Ошибка в определении константы скорости около 10 %. В обычном температурном интервале измерений $30 \div 40$ °С такая ошибка позволяет получать параметры уравнения Аррениуса с точностью $\pm 0.4 \div 0.6$ для показателя степени предэкспоненциального множителя и $\pm 4 \div 8$ кДж/моль для энергии активации.

Количественный анализ газообразных продуктов распада проводился путем измерения их давления при фиксированных температурах (криоскопический анализ).

Первой температурой являлась температура окончания эксперимента, второй — комнатная температура. Затем измерения вели при пониженных температурах вплоть до температуры кипения жидкого азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Калориметрические измерения проводились с использованием стандартного бомбового калориметра В-08М, оснащенного модифицированной кислородной бомбой объемом 210.5 мл, которая способна выдерживать взрыв 2 г мощного взрывчатого вещества. В оболочку калориметра добавляли дистиллированную воду до общей массы 4587 ± 0.1 г и доводили температуру до 298 ± 0.1 К. Рост температуры измеряли с помощью электронного термометра Testo 735 с точностью измерения $\pm 0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$. Калибровку калориметра осуществляли эталонной бензойной кислотой термометрической марки с внутренней энергией сгорания $\Delta_c U = -26434.9$ Дж/г (-6318.1 кал/г) [33, 34]. Тепловой эквивалент калориметра $\varepsilon = 14670.8 \pm 12.5$ Дж/К (3506.4 ± 3.0 кал/К).

Образцы солей азотетразола ($0.5 \div 1$ г), прессованные в форме таблеток, сжигали в чистом виде при давлении кислорода $1.5 \div 3.5$ МПа. Таблетки помещали в тигли из нержавеющей стали либо закрепляли непосредственно на воспламенительную проволоку. Воспламенение образцов проводилось проволокой с энергией сгорания $\Delta_c U = -6694$ Дж/г (-1600 кал/г) [33]. Учитывались вклады энергии нагревания проволоки током и энергии ее сгорания, для учета последней после опыта взвешивали массу несгоревших фрагментов проволоки и находили массу сгоревшей проволоки. В некоторых экспериментах в ка-

честве вспомогательного средства для зажигания использовались небольшие тонкие хлопчатобумажные нити, связывающие заряд вещества с воспламенительной проволокой, внутренняя энергия сгорания которых составляла $\Delta_c U = -16238$ Дж/г (-3881 кал/г) [33]. Все эксперименты выполняли в кислороде чистотой 99.95 % (примесь азота отсутствует). С учетом того, что в тестируемых образцах присутствует азот, образование азотной кислоты во время сгорания определялось потенциометрически. Полученные в работе теплоты сгорания солей азотетразола приведены в табл. 5. Погрешность рассчитана с доверительной вероятностью 95 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез солей азотетразола

Азотетразол в свободном виде неустойчив и при комнатной температуре разлагается за несколько секунд [1, 13]. В кислой среде H_2AzT распадается с образованием 5-тетразолилгидразина и других продуктов [14]. Солеобразование увеличивает стабильность азотетразола, и большинство его солей с металлами имеют температуру экзотермического разложения $211 \div 248\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]. Стабильность солей с органическими основаниями зависит от силы основания: чем она выше, тем выше температура вспышки соли (рис. 1).

Описанные в литературе [7] соли таких высокоэнергетических оснований, как 5-аминотетразол и 1,5-диаминотетразол, при получении ионным обменом из натриевой соли имеют явные признаки разложения — выделение газа, исчезновение ярко-желтой окраски раствора, характерной для солей H_2AzT , выпадение светлого неокрашенного осадка, идентифицированного методом ИК-спектроскопии как соль гидразинотетразола соответствующей кислоты.

Было показано, что в водной среде устойчиво образуются соли с основаниями с показателем силы $pK_a > 4.6$, при меньших значениях pK_a (5-аминотетразол 5-АТ с pK_a 1.3; 1,5-диаминотетразол DAT с pK_a 3.3; 3-нитроанилин с pK_a 3.54; 4-амино-1,2,4-триазол 4-АТ с pK_a 3.92) наблюдаются признаки разложения. Соли не удается получить ни при избытке основания, ни при использовании солей слабых кислот, ни при пониженной температу-

Таблица 5
Калориметрические данные солей азотетразола

Соль	$-\Delta_c U$, Дж/г*	$-\Delta_c U$, кДж/моль	ΔH_f^0 , кДж/моль
$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	11963 ± 110	2393 ± 23	452 ± 23
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	12551 ± 59	2887 ± 14	659 ± 14
Gu_2AzT	12986 ± 160	3688 ± 44	387 ± 44
$(\text{AG})_2\text{AzT}$	12900 ± 130	4051 ± 40	462 ± 40
$(\text{TAG})_2\text{AzT}$	13977 ± 98	5228 ± 37	1065 ± 37

*Учтено тепловыделение от сгорания проволоки, хлопчатобумажной нити, джоулева тепла, коррекции на несконденсировавшиеся пары воды и тепловыделение от образования раствора азотной кислоты.

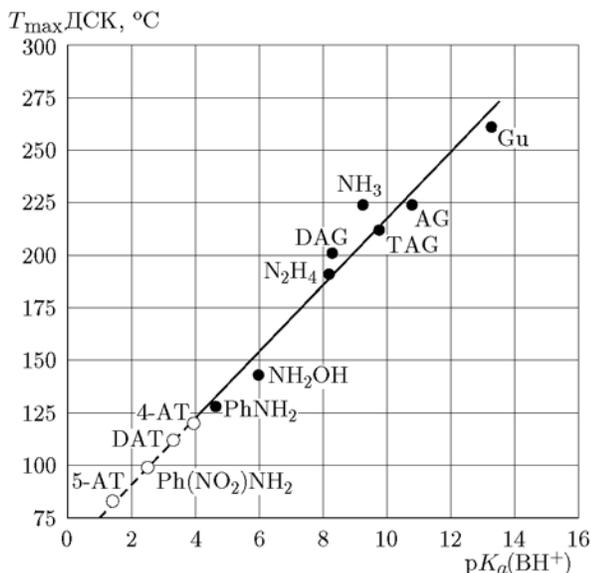


Рис. 1. Зависимость максимума температуры экзотермического пика ДСК солей H_2AzT от силы основания:

светлые точки — расчетные температуры разложения солей со слабыми основаниями

ре (20 °C). Таким образом, утверждение о синтезе солей тетразола [7], скорее всего, является ошибочным. В более поздних исследованиях [35] также отмечалось, что синтез данных солей не воспроизводится, есть описание свойств только солей с более основными алкилированными производными триазола и тетразола.

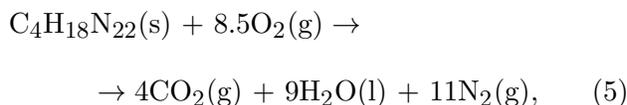
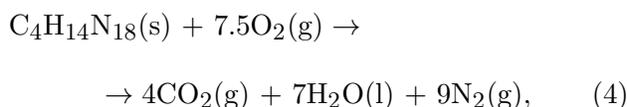
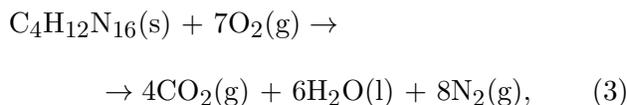
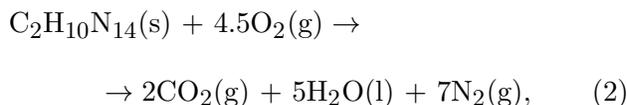
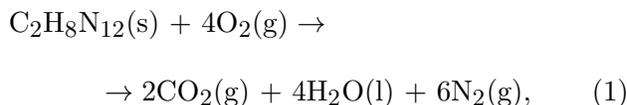
Термохимические характеристики солей азотетразола

Для надежного определения термодинамических характеристик взрывчатых веществ важна не только чистота вещества, но и метод определения и условия подготовки образцов. В целях предотвращения неполного сгорания в работе был применен метод сжигания образцов без тигля, когда прессованная таблетка исследуемого вещества помещалась в воспламенительную спираль, свернутую из нихромовой проволоки. Это позволяло поджечь образец по всей поверхности и улучшало доступ кислорода к веществу.

При воспламенении в калориметрической бомбе в среде кислорода прессованные заряды солей сгорают с резким звуком. Несмотря на взрывной характер превращения солей, измеренные энергии горения показали удовлетворительную воспроизводимость в параллельных

опытах.

Сгорание исследуемых солей протекает по следующим реакциям:



где (s, l, g) соответствуют твердому, жидкому и газообразному состояниям.

Молярные стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H$ были рассчитаны по значениям внутренней энергии сгорания ($-\Delta_c U$) с использованием уравнения

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta nRT, \quad (6)$$

где Δn — разность количеств молей газообразных продуктов реакции и исходных реагентов. В соответствии со стехиометрией реакций (1)–(5) и полученными значениями внутренней энергии сгорания солей $(NH_4)_2AzT$, $(N_2H_4)_2AzT$, Gu_2AzT , $(AG)_2AzT$ и $(TAG)_2AzT$ были рассчитаны их энтальпии образования. Использовались стандартные энтальпии образования продуктов реакции $CO_2(g)$ ($\Delta_f H_{298}^0 = -393.51 \pm 0.13$ кДж/моль) и $H_2O(l)$ ($\Delta_f H_{298}^0 = -285.81 \pm 0.04$ кДж/моль) [36]. Калориметрические данные солей азотетразола приведены в табл. 5. Стандартное отклонение полученных значений энтальпий образования колеблется от 14 кДж/моль для $(N_2H_5)_2AzT$ до 44 кДж/моль для Gu_2AzT .

Очевидно, что наряду с методическими ошибками большой вклад в ошибку измерения энтальпии образования вносит неконтролируемое наличие примесей в исследуемом образце.

Таблица 6

Энтальпия образования солей

Основание	ΔH_f^0 , кДж/моль					
	Кислота					
	H ₂ AzT	HClO ₄	HN(NO ₂) ₂	HNO ₃	NTO	HCl
NH ₃	443.9 [9] 452 ± 23	-295.3 [37]	-134.6 [38]	-365.1 [39]	-269.9 [40]	-314.4 [37]
N ₂ H ₄	659 ± 14	-176.6 [37]	-13.6 [38]	-246.3 [37]	-159.0 [41]	-196.6 [37]
NH ₂ OH	—	-277.6 [42]	-140.2 [43]	-366.5 [37]	—	-317.6 [37]
Gu	410.0 [9] 387 ± 44	-311.1 [44]	-157.8 [38]	-386.9 [44]	-297.1 [45]	-324.9 [44]
AG	434.3 [16]	-192.0 [46]	43.7 [38]	-278.7 [46]	-177.8 [47]	-220.6 [46]
DAG	708.8 [16]	—	—	-157.3 [48]	-87.9 [47]	—
TAG	1 075 [9] 1 065 ± 37	36.3 [49]	182.9 [38]	-50.2 [49]	58.6 [47]	5.2 [49]
const*	—	1 018	706	1 171	978	1 060

$$*\text{const} = \Delta H_f^0(HL)_2\text{AzT} - 2\Delta H_f^0LHB.$$

Большой экспериментальный материал по солям разных кислот с органическими основаниями позволяет статистически выбрать из различающихся экспериментальных данных наиболее корректную величину. Можно полагать, что энтальпия соли складывается из суммы энтальпий образования свободных компонентов в твердом виде и энергии солеобразования [50]:

$$\Delta H_f^0LHA = \Delta H_f^0L + \Delta H_f^0HA - \Delta H_{diss}. \quad (7)$$

В таком случае разность между энтальпиями образования солей разных кислот с одинаковыми основаниями будет величиной постоянной. Используя известные энтальпии образования ряда солей двух кислот, можно получить среднее значение этой постоянной (табл. 6). В свою очередь, зная эту постоянную и энтальпию образования соли одной кислоты, можно с хорошей точностью рассчитать энтальпию образования аналогичной соли другой кислоты:

$$\Delta H_f^0(LH)_2\text{AzT} = 2\Delta H_f^0LHB + \text{const}. \quad (8)$$

Таким способом, исходя из данных для аналогичных солей азотной, хлорной, динитразовой, соляной кислот и нитротриазолона, были рассчитаны энтальпии образования аммониевой, гидразиновой, гидроксиламиновой, гуанидиновой, аминогуанидиновой, диаминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей азо-

тетразола. Результаты расчетов приведены в табл. 7.

Можно полагать, что осредненное значение энтальпии образования, полученное из нескольких рядов аналогичных солей разных кислот, позволит минимизировать ошибку, вносимую как за счет методических ошибок, так и за счет примеси. Как видно из табл. 8, полученные в работе экспериментальные данные для (NH₄)₂AzT, (N₂H₅)₂AzT, Gu₂AzT и (TAG)₂AzT хорошо согласуются с результатами расчета (отклонение 6 ÷ 24 кДж/моль). Энтальпия образования аминогуанидиновой соли сильно отличается от ожидаемого значения (ниже на 159 кДж/моль), что, вероятно, связано с трудностями получения ее в достаточно чистом виде. Отметим, литературные значения энтальпии образования этой соли также отличаются от расчетной как в большую (161 кДж/моль [29]), так и в меньшую сторону (187 кДж/моль [16]). Обращает на себя внимание, что в работе [9] все три результата для (NH₄)₂AzT, Gu₂AzT и (TAG)₂AzT, на наш взгляд, являются достоверными (отличие от расчетных величин не более 17 кДж/моль).

Предлагаемый подход позволяет также оценить энтальпию образования нестабильного азоттетразола H₂AzT (с меньшей точностью, поскольку теплота солеобразования различна у

Таблица 7

Энтальпии образования солей азотетразола,
рассчитанные из нескольких рядов аналогичных солей разных кислот

Основание	ΔH_f^0 , кДж/моль					
	Кислоты, соли которых использовались для расчета					
	HClO ₄	HN(NO ₂) ₂	HNO ₃	НТО	HCl	Среднее
NH ₃	427.3	436.7	440.2	437.9	430.7	428 ± 16
N ₂ H ₄	664.8	678.5	678.0	659.6	666.2	669 ± 8
NH ₂ OH	462.8	425.5	437.5	—	424.4	442 ± 19
Gu	395.7	390.2	396.6	383.5	409.7	393 ± 10
AG	634.8	617.4	613.0	622.0	618.3	621 ± 8
DAG	—	—	855.9	801.9	—	829 ± 38
TAG	1 090.5	1 072.2	1 070.1	1 094.8	1 069.8	1 079 ± 15

Таблица 8

Сравнение экспериментальных и осредненных
энтальпий образования солей азотетразола

Соль	ΔH_f^0 , кДж/моль*	ΔH_f^0 , кДж/моль**	Δ , кДж/моль
(NH ₄) ₂ AzT	452 ± 23 444 [9] 551 [10]	428 ± 16	24 16 123
(N ₂ H ₅) ₂ AzT	659 ± 14 858 [12]	669 ± 8	-10 189
(NH ₂ OH) ₂ AzT	—	442 ± 19	—
Gu ₂ AzT	387 ± 44 410 [9] 452 [29]	393 ± 10	-6 17 59
(AG) ₂ AzT	462 ± 40 434 [16] 782 [29]	621 ± 8	-159 -187 161
(DAG) ₂ AzT	709 [16]	829 ± 38	-120
(TAG) ₂ AzT	1 065 ± 37 1 075 [9]	1 079 ± 15	-14 -4

*Экспериментальные данные, **осредненные данные по нескольким рядам солей.

разных кислот) при сравнении солей азотетразола с аналогичными солями нитротриазолона и бистетразола $\Delta H_f^0 = 705 \pm 29$ кДж/моль.

Распад Na₂AzT

Согласно данным ДСК для натриевой соли азотетразола в области $T \approx 120$ °С наблюдается эндотермический пик, связанный с обез-

воживанием соли, затем при значительно более высоких температурах (250 ÷ 300 °С) появляется экзотермический пик, соответствующий термораспаду безводной соли. Натриевая соль азотетразола разлагается без плавления.

Энергия активации для Na₂AzT, рассчитанная методом Киссинджера из данных ДСК, полученных при различных скоростях нагрева (см. табл. 3), составляет 41.0 ккал/моль, а кинетические данные описываются выражением $k = 3.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-20815/T)$ (везде k — [с⁻¹]). Это значительно отличается от энергии активации разложения Na₂AzT ($E_a = 68 \div 88$ ккал/моль), полученных ранее при описании пиков тепловыделения в ДСК [15].

Для подготовки к термораспаду в изотермических условиях натриевую соль азотетразола загружали в виде пентагидрата в манометрический прибор, затем для обезвоживания вакуумировали при $T = 100$ °С на кипящей водяной бане в течение 30 мин. При погружении в термостат при $T \geq 200$ °С в течение 10 ÷ 15 с происходит вспышка исследуемой навески.

В случае более низких температур (160 ÷ 190 °С) при выделении 0.5 ÷ 1.0 моль газа на 1 моль исходного вещества скорость распада заметно замедляется (рис. 2). Для получения конечного объема газов в проведенных экспериментах температуру во избежание вспышки приходилось поднимать в два этапа: сначала до 190 ÷ 210 °С, затем, после выделения около 1.5 моль газа на 1 моль исходного вещества, до 230 ÷ 240 °С (рис. 2, 3). Конечное газовыделение составляет около 3 моль/моль.

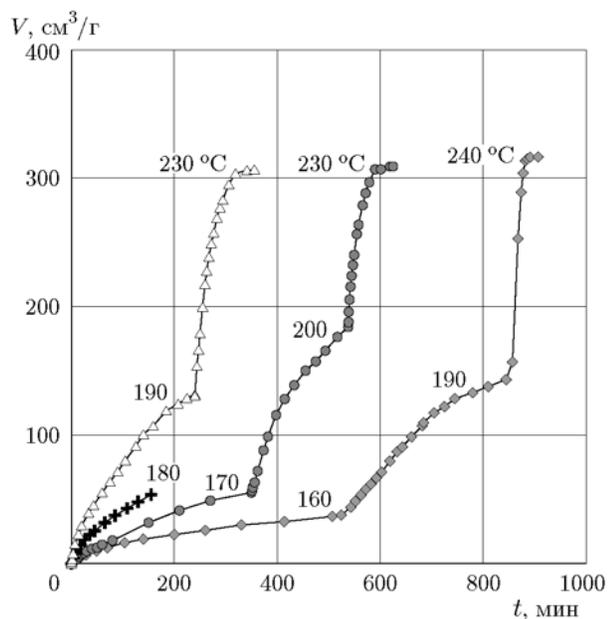


Рис. 2. Газовыделение при разложении Na_2AzT при разных температурах

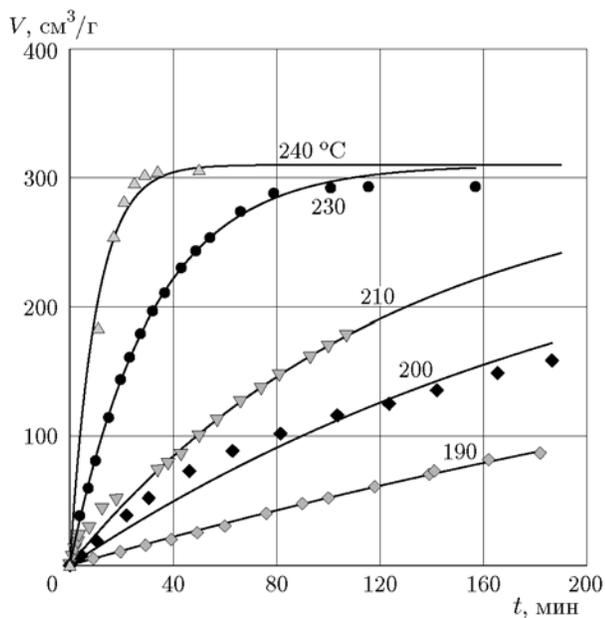


Рис. 3. Газовыделение при разложении уменьшенных навесок Na_2AzT при разных температурах

При дальнейшем повышении температуры до $350\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется менее 0.1 моль/моль.

Кривые газовыделения на первом участке описывали уравнением первого порядка, полученные константы скорости — выражением $k = 2.0 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-16\,560/T)$.

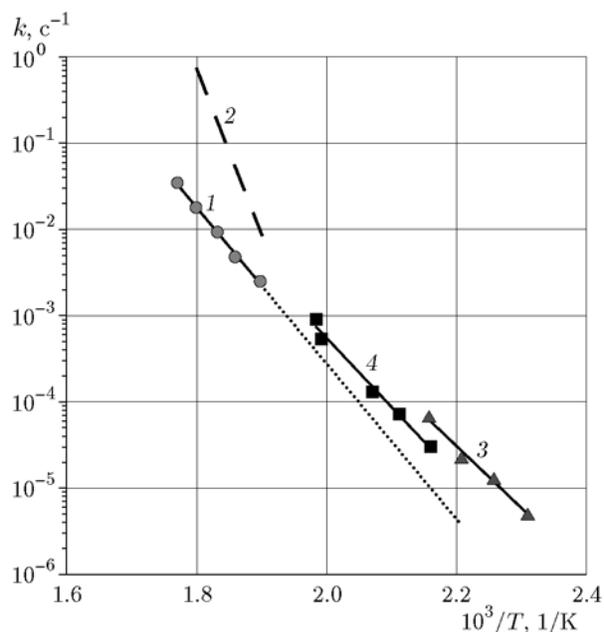


Рис. 4. Кинетические параметры разложения Na_2AzT , полученные в неизотермических (1, точки и пунктир, 2 [15]) и изотермических условиях (3, 4 — масса навески ≈ 10 и ≈ 1 мг соответственно)

Криоскопический анализ газообразных продуктов распада натриевой соли показал, что в газовой фазе содержится только азот, и на 1 моль исходного соединения образуется 3 моль азота. Следовательно, элементный состав конденсированного продукта соответствует формуле NaCN_2 . Этот продукт устойчив до $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Выделение 3 моль азота соответствует потере 40 % массы, что хорошо согласуется с данными ТГА (36.5 %) [15].

Кривые газовыделения разложения уменьшенных навесок также описываются уравнением первого порядка (см. рис. 3), однако кинетические параметры слегка отличаются от ранее полученных: $k = 5.6 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-18\,430/T)$. Как видно из рис. 4, с уменьшением навески кинетические данные, полученные в изотермических условиях, начинают приближаться к кинетике, полученной в условиях экспериментов ДСК. Влияние количества вещества на кинетические параметры распада, по всей видимости, свидетельствует о саморазогреве 10-миллиграммовой навески при разложении в изотермических условиях. Приведенные на рис. 4 литературные кинетические данные распада Na_2AzT , полученные при описании пи-

ка тепловыделения в ДСК [15], демонстрируют некорректность этого метода расчета.

Распад $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$

Аммониевая соль азотетразола представляет собой соединение, разложение которого не осложнено распадом основания. Согласно данным ДСК (см. табл. 3) соль $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ менее стойкая, чем натриевая, и разлагается без плавления. Константы скорости ее разложения в неизотермических условиях в координатах $\ln k - 1/T$ описываются уравнением с энергией активации 182.4 кДж/моль (43.6 ккал/моль): $k = 1.5 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-21930/T)$.

В опытах по изотермическому распаду кривые газовыделения для $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ имеют сложный характер (рис. 5). До глубины распада 0.6 эта соль распадается по реакции первого порядка, затем наблюдается ускорение распада. Конечный объем газов для $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ имеет постоянное значение во всем исследованном диапазоне температур и составляет $550 \text{ см}^3/\text{г}$ (5 моль/моль). Согласно криоскопическому анализу, в газовой фазе аммониевой соли содержится 3 моль азота и 2 моль аммиака на 1 моль исходного соединения.

Описание кривых газовыделения при рас-

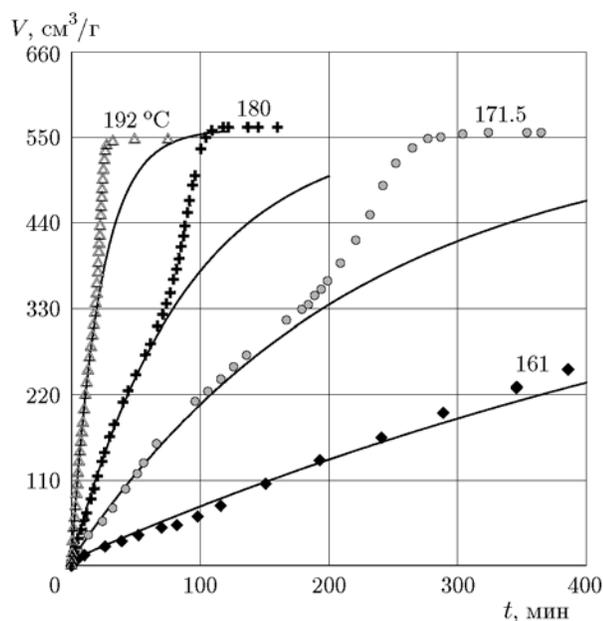


Рис. 5. Газовыделение при разложении соли $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ при разных температурах:

точки — эксперимент, линии — описание моделью первого порядка

паде $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в интервале $T = 161 \div 192 \text{ }^\circ\text{C}$ до степени распада 0.6 \div 0.7 уравнением первого порядка дает набор констант скоростей, которые подчиняются выражению $k = 2.3 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-22000/T)$. Данные, полученные в неизотермических условиях в опытах ДСК, практически совпадают с кинетическими параметрами, полученными в изотермических условиях (рис. 6). В интервале $T = 161 \div 210 \text{ }^\circ\text{C}$ разложение $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ описывается уравнением с высокой энергией активации 172.8 кДж/моль (41.3 ккал/моль): $k = 1.81 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-20860/T)$.

Одной из причин ускорения распада $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в изотермических условиях при больших глубинах разложения может быть растворение вещества в продуктах распада, в результате чего процесс разложения переходит из твердой фазы в жидкую. Чтобы проверить это предположение, методом ДСК при разных скоростях нагрева была определена кинетика разложения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в смеси с легкоплавким ($T_{\text{пл}} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$) и относительно термостойким (устойчив до $295 \text{ }^\circ\text{C}$) шестиатомным спиртом сорбитом. Термическая стабильность смеси $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ с сорбитом (1 : 4) значительно

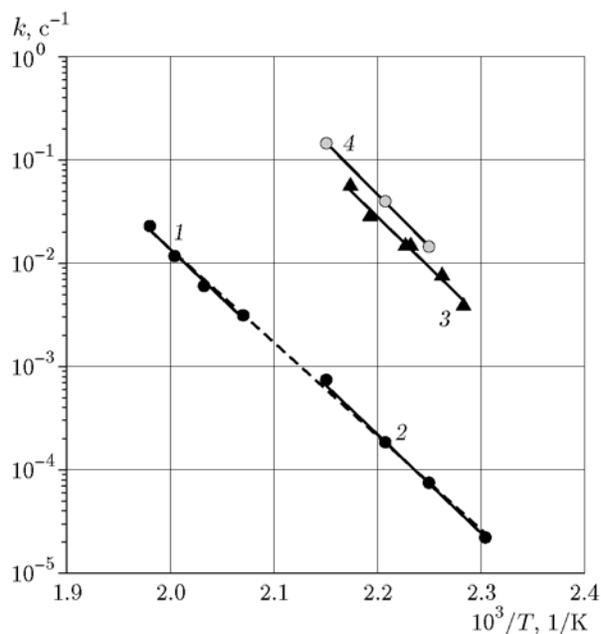


Рис. 6. Кинетические параметры разложения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$, полученные в неизотермических (1, 3) и изотермических (2, 4) условиях:

1, 2 — распад в твердой фазе, 3, 4 — распад в жидкой фазе

ниже, чем стабильность твердого $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$. В интервале $T = 165 \div 187$ °С полученные константы скорости описываются выражением $k = 7.6 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-22430/T)$ (линия 3 на рис. 6).

Как видно из рис. 6, константы скорости стадии самоускорения $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в изотермических условиях $k = 7.0 \cdot 10^{20} \cdot \exp(-23210/T)$ (линия 4) близки к константам распада раствора $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в расплаве сорбита. Это подтверждает высказанное предположение о том, что причиной ускорения распада $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в изотермических условиях является растворение исходного вещества в продуктах разложения. Скорость распада $(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$ в жидкой фазе в $120 \div 240$ раз превосходит скорость распада в твердом состоянии.

Распад $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$

Энергия активации разложения гидразиновой соли азотетразола, рассчитанная по методу Киссинджера из данных ДСК (см. табл. 3), оказалась значительно меньше, чем у аммониевой соли, — 125.1 кДж/моль (29.9 ккал/моль). В интервале $T = 184 \div 212$ °С полученные константы скорости описываются выражением $k = 1.2 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-15130/T)$.

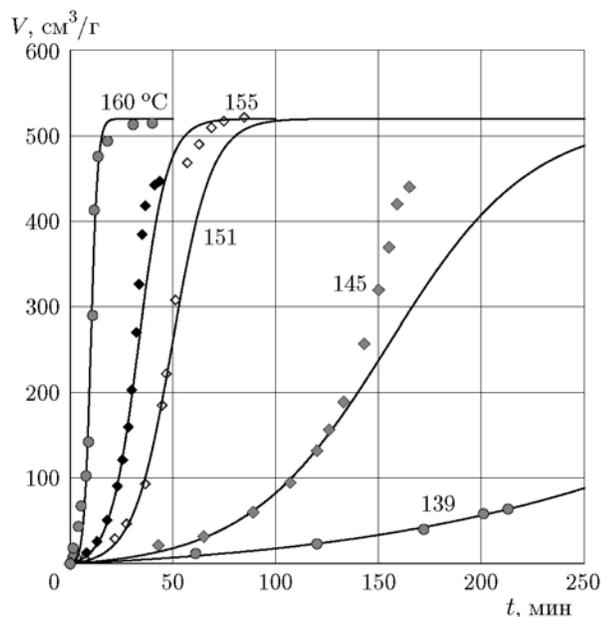


Рис. 7. Газовыделение при разложении соли $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ при разных температурах: точки — эксперимент, линии — описание моделью первого порядка с автокатализом

Опыты в изотермических условиях показывают, что распад идет с ускорением, конечный объем газов составляет около $520 \text{ см}^3/\text{г}$ (5.2 моль/моль) (рис. 7). Согласно криоскопическому анализу, в газовой фазе после разложения гидразиновой соли содержится 3 моль азота, 1.3 \div 1.5 моль аммиака и около 1 моль неразложившегося при этих температурах гидразина на 1 моль исходного соединения.

В интервале $T = 139 \div 160$ °С распад $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ до высоких степеней распада описывается уравнением первого порядка с автокатализом [51]: $k_1 = 2.9 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-17020/T)$, $k_2 = k_k \cdot V_\infty = 2.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-16740/T)$. Таким образом, данные, полученные в неизотермических условиях в опытах ДСК, имеют формальный характер и представляют собой осреднение кинетических параметров процесса с автокаталитической стадией (рис. 8). При распаде гидразиновой соли визуально наблюдается плавление вещества. Скорее всего, ускорение распада в изотермических условиях обусловлено подплавлением. Чтобы проверить это предположение, методом ДСК при

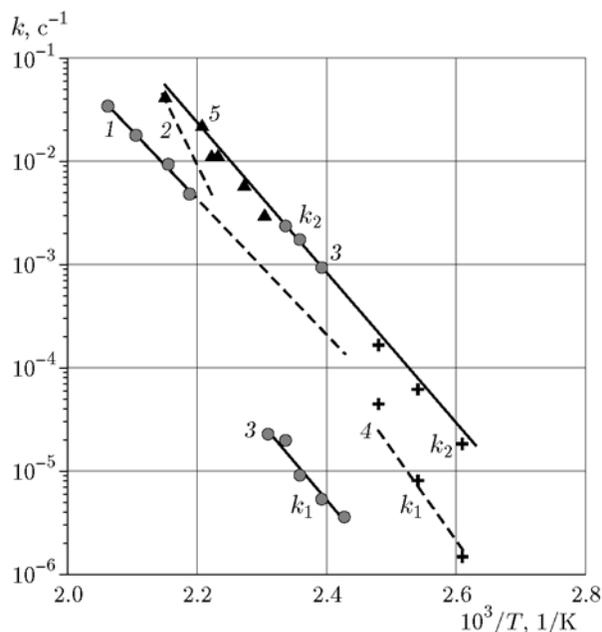


Рис. 8. Кинетические параметры разложения $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$, полученные в неизотермических (1, 2, 5) и изотермических (3, 4) условиях:

неизотермические условия: 1 — точки и линия, 2 — линия [20], 5 — точки; изотермические условия: 3 — k_1 и k_2 , точки и линии, 4 — линия [12], k_1 и k_2 ; 3(k_1) — реакция в твердой фазе, 3(k_2), 4(k_2) и 5 — жидкая фаза

разных скоростях нагрева была определена кинетика разложения смеси $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ с легкоплавким ($T_{\text{пл}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$) и относительно термостойким ($T_{\text{разл}} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$) гидрохлоридом гидразина $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в соотношении 1 : 1. Как видно из рис. 8, полученные константы разложения попадают на экстраполированную в область высоких температур зависимость константы скорости стадии самоускорения k_2 от температуры, что подтверждает предположение о том, что причиной ускорения распада $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ в изотермических условиях является подплавление. Скорость распада $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ в жидкой фазе в $140 \div 175$ раз превосходит скорость распада в твердом состоянии.

Константы скорости, полученные в неизотермических условиях в работе [20], близки к константам данной работы, однако кинетические параметры очень сильно разнятся (см. рис. 8). Кинетические данные некаталитической стадии, полученные термогравиметрическим методом в изотермических условиях [12], также отличаются от кинетических параметров данной работы. Описание термогравиметрических кривых из работы [12] уравнением первого порядка с автокатализом позволяет получить, наряду с константами некаталитической стадии k_1 , константы стадии ускорения k_2 , которые неплохо согласуются с константами k_2 , полученными методом манометрии (рис. 8). Таким образом, полученная изотермическая кинетика разложения $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$ в жидкой фазе (k_2) описывает распад в широком температурном интервале $110 \div 192 \text{ }^\circ\text{C}$. Различие констант скорости k_1 (линии 3, 4 на рис. 8), скорее всего, обусловлено тем, что в условиях термогравиметрии (линия 4) есть возможность испарения вещества, что завышает наблюдаемую скорость некаталитической стадии.

Распад $(\text{Gu})_2\text{AzT}$

Гуанидиновая соль азотетразола является наиболее термостойкой органической солью из исследованного ряда. По данным ДСК (см. табл. 3) рассчитаны константы скорости разложения Gu_2AzT в неизотермических условиях, которые в координатах $\ln k - 1/T$ описываются уравнением с высокой энергией активации 210.9 кДж/моль (50.4 ккал/моль): $k = 1.06 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-22290/T)$.

В опытах по изотермическому распаду кривые газовыделения показывают ускорение

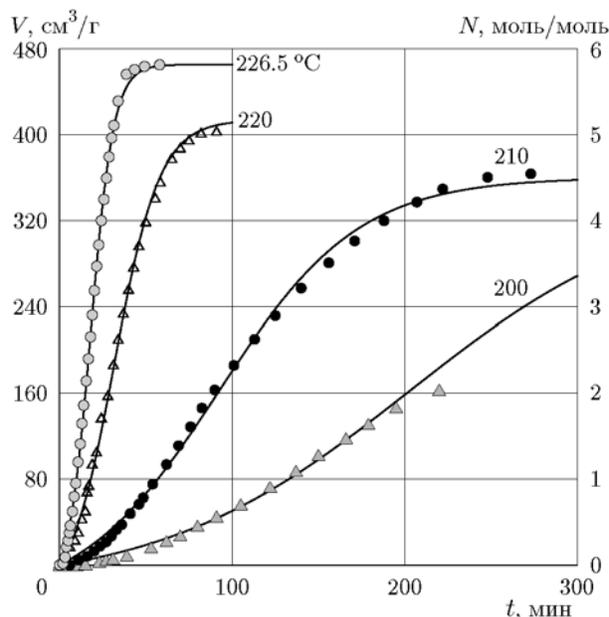


Рис. 9. Газовыделение при разложении Gu_2AzT при разных температурах:

точки — эксперимент, линии — описание моделью первого порядка с автокатализом

распада со временем, конечный объем газов составляет около $450 \text{ см}^3/\text{г}$ (6 моль/моль) (рис. 9). Согласно криоскопическому анализу, в газовой фазе гуанидиновой соли азотетразола содержится 3 моль азота и около 3 моль аммиака на 1 моль исходного соединения.

В интервале $T = 200 \div 226.5 \text{ }^\circ\text{C}$ распад Gu_2AzT описывается уравнением первого порядка с автокатализом: $k_1 = 8.7 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-22630/T)$, $k_2 = k_k \cdot V_\infty = 4.2 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-23320/T)$. Как и для гидразиновой соли, данные по распаду Gu_2AzT , полученные в неизотермических условиях в опытах ДСК, имеют формальный характер и представляют собой осреднение кинетических параметров процесса с автокаталитической стадией (рис. 10). Интересно отметить, что экстраполяция кинетических данных некаталитической стадии k_1 в область низких температур показывает прекрасное согласие с константой скорости разложения Gu_2AzT , полученной при $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ по потере массы [8]. Таким образом, можно утверждать, что в очень широком интервале температур $130 \div 226.5 \text{ }^\circ\text{C}$ распад Gu_2AzT в твердой фазе описывается вышеприведенным уравнением k_1 с энергией активации 187.4 кДж/моль (44.8 ккал/моль).

Согласно данным ДСК, при распаде

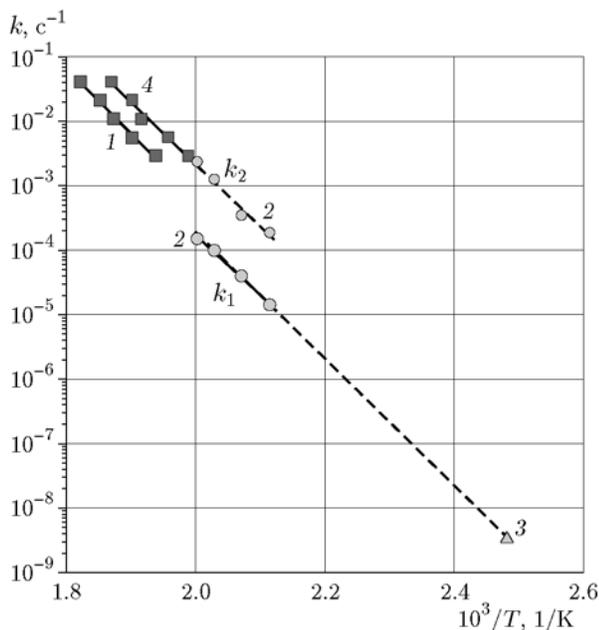


Рис. 10. Кинетические параметры разложения твердого Gu_2AzT , полученные в неизотермических (1) и изотермических (2, 3) условиях:

неизотермические условия: 1 — точки и линия; изотермические условия: 2 — k_1 , точки и линии, 3 — k_2 , точки, 4 — точки и линия, распад Gu_2AzT в жидкой фазе в неизотермических условиях

Gu_2AzT не наблюдается эндотермического пика плавления, однако конденсированный остаток в манометре проявляет признаки ожигения после разложения. Можно предположить, что причиной ускорения при распаде Gu_2AzT в изотермических условиях является подплавление. Чтобы проверить это предположение, методом ДСК при разных скоростях нагрева была получена кинетика разложения Gu_2AzT в смеси с легкоплавким ($T_{\text{пл}} = 178 \div 185 \text{ }^\circ\text{C}$) и относительно термостойким (устойчив до $265 \text{ }^\circ\text{C}$) гидрохлоридом гуанидина. В интервале $T = 249 \div 262 \text{ }^\circ\text{C}$ полученные константы скорости описываются выражением $k = 4.0 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-22200/T)$. Эта смесь (5 % Gu_2AzT + 95 % $\text{Gu} \cdot \text{HCl}$) в манометре Бурдона при $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ до больших глубин разложения описывается уравнением первого порядка, что позволяет считать кинетические данные, полученные в неизотермических условиях, также корректно описанными.

Как видно из рис. 10, константы скорости стадии самоускорения k_2 попадают на вышеприведенную зависимость, экстраполиро-

ванную в область более низких температур, что подтверждает высказанное предположение о том, что причиной ускорения распада Gu_2AzT в изотермических условиях является подплавление. Таким образом, в широком интервале температур $210 \div 262 \text{ }^\circ\text{C}$ распад Gu_2AzT в жидкой фазе описывается уравнением с энергией активации 183.7 кДж/моль (43.9 ккал/моль). Скорость распада Gu_2AzT в жидкой фазе всего в $13 \div 16$ раз превосходит скорость распада в твердом состоянии.

Распад $(\text{AG})_2\text{AzT}$ и $(\text{TAG})_2\text{AzT}$

Стабильность солей amino- и триаминогуанидина с H_2AzT в нашей работе исследовалась только в неизотермических условиях с помощью ДСК. Как уже отмечалось, согласно данным, полученным в изотермических условиях [8], распад солей aminoгуанидина и триаминогуанидина идет с сильным ускорением, следовательно, определенные в неизотермических условиях кинетические параметры являются формальными и не отражают кинетику начальной стадии разложения. Как показано на примерах аммониевой, гидразиновой и гуанидиновой солей, причина самоускорения заключается в подплавлении или растворении исходного вещества в продуктах разложения. То есть можно ожидать, что в жидкой фазе распад этих соединений подчиняется уравнению первого порядка, и из данных, полученных в неизотермических условиях, можно рассчитать корректные константы скорости. Методом ДСК при разных скоростях нагрева была получена кинетика разложения aminoгуанидиновой соли в смеси с хлоридом aminoгуанидина $\text{AG} \cdot \text{HCl}$ ($T_{\text{пл}} = 165 \text{ }^\circ\text{C}$) и триаминогуанидиновой соли с сульфоланом ($T_{\text{пл}} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 285 \text{ }^\circ\text{C}$). Данные приведены на рис. 11 и 12.

Как видно из рис. 11, 12 и табл. 9, где представлены все полученные в работе кинетические данные, скорости распада $(\text{AG})_2\text{AzT}$ и $(\text{TAG})_2\text{AzT}$ в твердой и жидкой фазах при одинаковых температурах различаются всего в девять и два раза соответственно. Необходимо принимать во внимание, что обработка кинетических данных методом Киссинджера в предположении первого порядка реакции в случае, если реальный процесс протекает с самоускорением, дает осредненные кинетические параметры некаталитической стадии и стадии ускорения. Следовательно, кинетические параметры разложения в твердой фазе завышены.

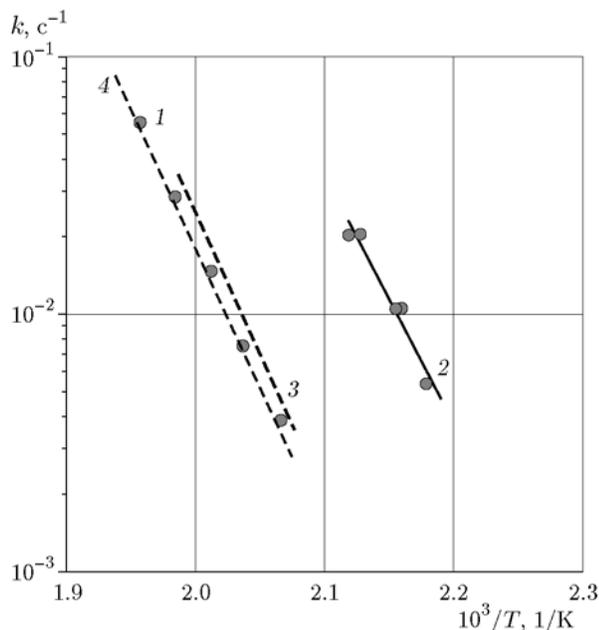


Рис. 11. Кинетические параметры разложения $(AG)_2AzT$ в твердой (1, 3 [16], 4 [19]) и жидкой (2) фазах в неизотермических условиях

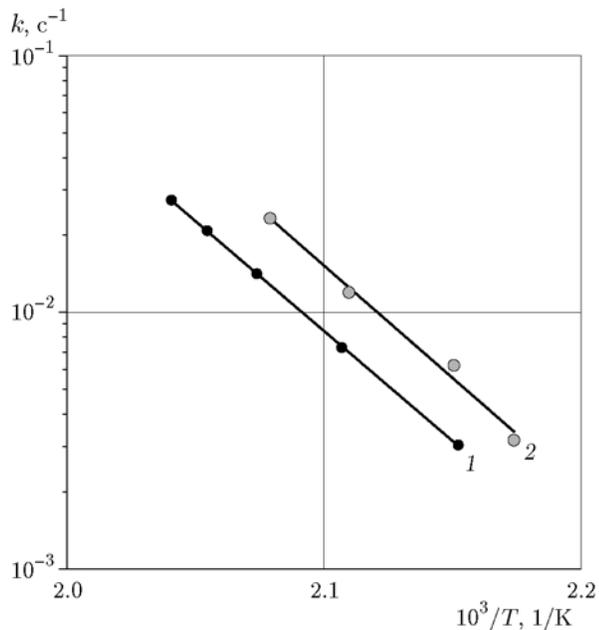


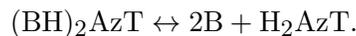
Рис. 12. Кинетические параметры разложения $(TAG)_2AzT$ в твердой (1) и жидкой (2) фазах в неизотермических условиях

Тем не менее отметим, что различие кинетических параметров разложения Gu_2AzT в различных агрегатных состояниях также невелико ($13 \div 16$ раз). Обращает на себя внимание значительное различие кинетических парамет-

ров солей аммония и гидразина в различных агрегатных состояниях (более двух порядков) по сравнению с солями производных гуанидина (один порядок).

Механизм разложения ониевых солей азотетразола

Характерной чертой ониевых солей, к которым принадлежат соли 5,5'-азотетразола с органическими основаниями, является возможность обратимого образования исходных кислоты и основания:



Термический распад ониевых солей обычно идет через разложение образовавшихся в равновесии при данной температуре молекул менее стойких основания или кислоты [52]. В данном случае известно, что кислота H_2AzT характеризуется низкой термической стабильностью. Следовательно, скорость разложения ее солей определяется разложением свободной кислоты:

$$W = k[H_2AzT].$$

Поскольку скорости передачи протона в жидкой фазе велики (время релаксации $10^{-5} \div 10^{-10}$ с) и равновесие устанавливается быстро [53], распад ониевой соли азотетразола можно рассматривать как распад свободной кислоты, концентрация которой задается силой кислоты и основания:

$$[H_2AzT] = \frac{K[(BH)_2AzT]}{[B]^2}.$$

Основываясь на определении констант кислотно-основного равновесия, выражение для скорости разложения запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} W = k[H_2AzT] &= \frac{kK_W^2 [(BH)_2AzT]}{K_b K_a [B]^2} = \\ &= k_f [(BH)_2AzT], \end{aligned}$$

где K_W — константа автопротолиза воды, K_a — константа диссоциации кислоты, K_b — константа протонирования основания, k_f — наблюдаемая константа.

Таким образом, для солей одной кислоты с различными основаниями, несмотря на то, что распад солей определяется разложением одной

Таблица 9

Данные по термическому разложению солей H_2AzT в различных условиях

Соль H_2AzT	$T, ^\circ C$	Агрегатное состояние Условия опыта	A	$E_a,$ кДж/моль (ккал/моль)	Коэффициент корреляции	$k_{250^\circ C}, c^{-1}$
Na_2AzT	254 ÷ 292	Твердое ДСК	$3.3 \cdot 10^{14}$	173.1 (41.4)	0.9966	0.0017
	160 ÷ 190	Твердое Изотермические	$2.0 \cdot 10^{11}$	137.7 (32.9)	0.9867	0.0036
	190 ÷ 231	Твердое Изотермические Навеска 1 мг	$5.6 \cdot 10^{12}$	153.2 (36.6)	0.9880	0.0028
Gu_2AzT	243 ÷ 276	Твердое ДСК	$1.1 \cdot 10^{17}$	185.3 (44.3)	0.9910	0.032*
	200 ÷ 227	Твердое Изотермические	$8.7 \cdot 10^{15}$	188.2 (45.0)	0.9955	0.0014
	230 ÷ 262	Раствор ДСК	$4.0 \cdot 10^{16}$	184.4 (44.1)	0.9822	0.015
	200 ÷ 227	Жидкое Изотермические	$4.2 \cdot 10^{17}$	193.9 (46.3)	0.9769	0.018
$(AG)_2AzT$	186 ÷ 199	Твердое ДСК	$6.3 \cdot 10^{20}$	214.3 (51.2)	0.9994	0.25*
	181 ÷ 209	Раствор ДСК	$6.3 \cdot 10^{18}$	184.6 (44.1)	0.9544	2.26
$(TAG)_2AzT$	195 ÷ 226	Твердое ДСК	$1.3 \cdot 10^{16}$	166.9 (39.9)	0.9999	0.28*
	187 ÷ 208	Жидкое ДСК	$3.6 \cdot 10^{16}$	167.5 (40.0)	0.9922	0.67
$(NH_4)_2AzT$	210 ÷ 232	Твердое ДСК	$1.5 \cdot 10^{17}$	182.3 (43.6)	0.9879	0.092
	161 ÷ 192	Твердое Изотермические	$2.3 \cdot 10^{17}$	182.9 (43.70)	0.9998	0.13
	165 ÷ 187	Раствор ДСК	$7.6 \cdot 10^{19}$	186.5 (44.6)	0.9833	18.0
	172 ÷ 192	Жидкое Изотермические	$7.0 \cdot 10^{20}$	193.0 (46.1)	0.9998	37.6
$(N_2H_5)_2AzT$	184 ÷ 212	Твердое ДСК	$1.2 \cdot 10^{12}$	125.7 (30.1)	0.9933	0.33*
	139 ÷ 160	Твердое Изотермические	$2.9 \cdot 10^{12}$	141.5 (33.8)	0.9572	0.021
	161 ÷ 192	Раствор ДСК	$6.5 \cdot 10^{14}$	143.7 (34.4)	0.9748	2.85
	145 ÷ 160	Жидкое Изотермические	$2.3 \cdot 10^{14}$	139.2 (33.3)	0.9944	2.89

*Распад вещества протекает с самоускорением, кинетические данные, рассчитанные в предположении первого порядка реакции, являются осреднением кинетических параметров начальной стадии и самоускорения.

чением показателя основности оснований. Такое поведение указывает на предварительную диссоциацию соли и дальнейший распад свободных кислоты и основания. Азотетразол наименее стабилен среди продуктов диссоциации соли, и его разложение является ключевым фактором, определяющим стабильность соли. Сила основания определяет концентрацию свободного азотетразола и, таким образом, влияет на скорость разложения соли. Получающиеся при распаде азотетразола активные частицы могут вовлекать в процесс более стабильные основания. Сделано предположение, что распад азотетразола идет по концертному механизму с невысокой энергией активации. Поскольку распаду предшествует тетразоло-иминная изомеризация и переход азосоединения из транс- в цис-конформацию наблюдаемая энергии активации в жидкой фазе лежит в интервале $163 \div 193$ кДж/моль ($39 \div 46$ ккал/моль).

Определены термодинамические характеристики ряда солей азотетразола. На основании сравнительного анализа экспериментальных и расчетных энтальпий образования солей разных кислот с органическими основаниями выбраны наиболее достоверные величины, а также предложен подход для расчета энтальпий образования новых солей.

В работе принимали участие студенты Ньейн Чан (Мьянма), Аунг Вин Хтет (Мьянма) и Н. А. Мурылев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // Lieb. Ann. — 1898. — Bd 303. — S. 57–78.
2. Хмельницкий Л. И. Справочник по взрывчатым веществам. — М.: Артиллерийская инж. акад. им. Ф. Э. Дзержинского, 1961. — С. 84–85.
3. Singh R. P., Gao H., Meshri D. T., Shreeve J. M. Nitrogen-rich heterocycles // Struct. Bond. — 2007. — V. 125. — P. 35–83.
4. Багал Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. — М.: Машиностроение, 1975. — С. 395–399.
5. Steinhäuser G., Klapotke T. M. Pyrotechnik mit dem «Okosiegel»: eine chemische herausforderung // Angew. Chem. — 2008. — N 120. — S. 3376–3394.
6. Neutz J., Eisenreich H., Fischer Th. Thermoanalyse stickstoffreicher gasgeneratorbrennstoffe // Proc. 30th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, June 29–July 2, 1999.
7. Tremblay M. Spectres infrarouges de composés riches en azote // Can. J. Chem. — 1965. — V. 43, N 5. — P. 1154–1157.
8. Bucerius K. M., Wasmann Fr. W., Menke K. Stable, nitrogen-rich composition: Pat. US 5,198,046, Mar. 30, 1993.
9. Hiskey M. A., Goldman N., Stine J. R. High nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate // J. Energ. Mater. — 1998. — V. 16. — P. 119–127.
10. Fischer N., Hull K., Klapotke T. M., Stierstorfer J., Laus G., Hummel M., Froschauer C., Wurst K., Schottenberger H. 5,5'-Azoxytetrazolates — a new nitrogen-rich dianion and its comparison to 5,5'-azotetrazolate // Dalton Trans. — 2012. — V. 41. — P. 11201–11211.
11. Peng Y. L., Wong C. W. Preparation of guanidinium 5,5'-azotetrazolate: Pat. US5877300, 1999.
12. Hammerl A., Klapötke T. M., Nöth H., Warchhold M., Holl G., Kaiser M., Ticmanis U. $[\text{N}_2\text{H}_5]^+2 [\text{N}_4\text{C}-\text{NN}-\text{CN}_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40, N 14. — P. 3570–3575.
13. Hammerl A., Holl G., Klapötke T. M., Mayer P., Nöth H., Piotrowski H., Warchhold M. Salts of 5, 5'-azotetrazolate // Eur. J. Inorg. Chem. — 2002. — V. 2002, N 4. — P. 834–845.
14. Маянц А. Г., Владимиров В. Н., Разумов Н. М., Шляпочников В. А. Разложение солей азотетразола в кислых средах // Журн. орган. химии. — 1991. — Т. 27, № 11. — С. 2450–2455.
15. Reddy G. O., Chatterjee A. K. A thermal study of the salts of azotetrazole // Thermochim. Acta. — 1983. — V. 66, N 1. — P. 231–244.
16. Hammerl A., Hiskey M. A., Holl G., Klapotke T. M., Polborn K., Stierstorfer J., Weigand J. J. Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate salts // Chem. Mater. — 2005. — N 17. — P. 3784–3793.
17. Hayden H. F., Michienzi C. M., Mason B. A., Son S. F., Tappan B. C. Burning rate studies of triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) mixtures // JANNAF's 41st Combustion Subcommittee (CS) Meeting. — 2006.
18. Behrens R., Wiese-Smith D., Hayden H. Reactions of TAG-based energetic materials // Sandia National Laboratories, Rep. SAND2008-3032C. — Albuquerque, NM, USA, 2008.
19. Miyata Y., Abe M., Kohga M., Hasue K. The kinetics of the main decomposition process of aminoguanidinium 5,5'-azobis-1H-tetrazolate // Propell., Explos., Pyrotech. — 2009. — V. 34, N 2. — P. 110–119.
20. Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M., Venugopalan S., Gandhe B. R. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and

- tetrazole based high nitrogen content high energy materials // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — V. 137, N 2. — P. 672–680.
21. **Liu M. H., Cheng S. R., Cheng K. F., Chen C.** Kinetics of decomposition pathways of an energetic GZT molecule // *Int. J. Quant. Chem.* — 2008. — V. 108, N 3. — P. 482–486.
 22. **Cheng S. R., Cheng K. F., Liu M. H., Hong Y. S., Chen C.** Computational study of decomposition mechanisms and thermodynamic properties of molecular-type cracking patterns for the highly energetic molecule GZT // *J. Mol. Model.* — 2013. — V. 19, N 9. — P. 3705–3717.
 23. **Damse R. S., Ghosh M., Naik N. H., Sikder A. K.** Thermoanalytical screening of nitrogen-rich compounds for ballistic requirements of gun propellant // *J. Propul. Power.* — 2009. — V. 25, N 1. — P. 249–256.
 24. **Tappan B. C., Ali A. N., Son S. F., Brill T. B.** Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2006. — V. 31, N 3. — P. 163–168.
 25. **Kumbhakarna N. R., Shah K. J., Chowdhury A., Thynell S. T.** Identification of liquid-phase decomposition species and reactions for guanidinium azotetrazolate // *Thermochim. Acta.* — 2014. — V. 590. — P. 51–65.
 26. **Bann B., Miller S. A.** Melamine and derivatives of melamine // *Chem. Rev.* — 1958. — V. 58, N 1. — P. 131–172.
 27. **Panchal H., Kumbhakarna N.** Numerical validation of the liquid-phase decomposition mechanism of guanidinium azotetrazolate // *Thermochim. Acta.* — 2017. — V. 657. — P. 209–213.
 28. **Sivabalan R., Talawar M. B., Senthikumar N., Kavitha B., Asthana S. N.** Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2004. — V. 78. — P. 781–791.
 29. **Abe M., Ogura T., Miyata Ya., Okamoto K., Date Sh., Kohga M., Hasue K.** Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // *Sci. Technol. Energ. Mater.* — 2008. — V. 69, N 6. — P. 183–190.
 30. **An Ting, Zhao Feng-Qi, Wang Qiong, Sheng Di-Lun, Pan Qing, Feng Hao, Yi Jian-Hua, Wang Ying-Lei.** Preparation, characterization and thermal decomposition mechanism of guanidinium azotetrazolate (GUZT) // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2013. — V. 104. — P. 405–411.
 31. **Hammerl A., Holl G., Kaiser M., Klapötke T. M., Mayer P., Nöth H., Piotrowski H., Suter M.** New hydrazinium salts of 5,5'-azotetrazolate // *Z. Naturforsch.* — 2001. — Bd 56. — S. 857–870.
 32. **Kissinger H. E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Anal. Chem.* — 1957. — V. 29, N 11. — P. 1702–1706.
 33. **Топливо твердое минеральное.** Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания: ГОСТ 147-95. — Минск, 1996.
 34. **Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Жильцов И. А., Кошманов Д. Е., Матюшин Ю. Н.** Разработка государственного первичного стандарта для единицы энергии сгорания // *Горение и взрыв.* — 2011. — Т. 4. — С. 278–283.
 35. **Klapötke T. M., Sabaté C. M.** Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials // *Chem. Mater.* — 2008. — V. 20, N 5. — P. 1750–1763.
 36. **Cox J. D., Wagman W. W., Medvedev V. A.** CODATA Key Values for Thermodynamics. — New York: Hemisphere Publ. Corporation, 1989.
 37. **The NBS tables of chemical thermodynamic properties** // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1982. — V. 11, suppl. 2.
 38. **Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н., Мирошниченко Е. А., Воробьев А. Б.** Термохимические свойства солей динитразовой кислоты // *Изв. РАН. Сер. хим.* — 2009. — № 10. — С. 1959–1965.
 39. **Tavernier P., Boisson J., Crampel B.** Propergols hautement energetiques // *Agardographie.* — 1970. — N 141.
 40. **Finch A., Gardner P. J., Head A. J., Majdi H. S.** The standard enthalpies of formation of the ammonium and silver salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one // *Thermochim. Acta.* — 1993. — V. 213. — P. 17–22.
 41. **Lee K. Y., Stinecipher M. M.** Study of new materials for gun propellant formulations // *Rep. LA-UR-89-2550.* — 1989.
 42. **Justice B. H., Carr I. H.** The heat of formation of propellant ingredients // *AFRPL-TR-67-311, AD 387455.* — 1967.
 43. **Wingborg N., Johansson M.** Non metallic dinitramide oxidizers // *Proc. 33rd Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2002.*
 44. **Матюшин Ю. Н., Конькова Т. С., Титова К. В., Россоловский В. Я., Лебедев Ю. А.** Энтальпия образования нитрата, перхлората и хлорида гуанидина // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1985. — № 4. — С. 787–790.
 45. **Stinecipher M. M., Lee K. Y., Hiskey M. A.** New high-nitrogen energetic materials for gas generators // *AIAA Paper 95-2857.* — 1995.
 46. **Матюшин Ю. Н., Конькова Т. С., Титова К. В., Россоловский В. Я., Лебедев Ю. А.** Термохимические свойства моноаминогуанидиниевых солей // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1985. — № 4. — С. 790–793.

47. Lee K.-Y., Stinecipher M. M. Synthesis and initial characterization of amine salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one // Propell., Explos., Pyrotech. — 1989. — V. 14. — P. 241–244.
48. Stull D. R., Westrum E. F., Sinke G. C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. — John Wiley and Sons, Inc., 1969.
49. Матюшин Ю. Н., Конькова Т. С., Титова К. В., Росоловский В. Я., Лебедев Ю. А. Энтальпии образования триаминогуанидин хлорида, нитрата и перхлората // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1982. — № 3. — С. 498–501.
50. Dorofeeva O. V., Ryzhova O. N., Sinditskii V. P. Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives // Structur. Chem. — 2015. — V. 26, N 5-6. — P. 1629–1640.
51. Кубасов А. А. Химическая кинетика и катализ. — М.: МГУ, 2005. — Ч. 1.
52. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
53. Белл Р. Протон в химии. — М.: Мир, 1977. — С. 137–138.
54. Sinditskii V. P., Vu M. C., Sheremetev A. B., Alexandrova N. S. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4, 4'-azofurazan (DAAzF) // Thermochem. Acta. — 2008. — V. 473, N 1. — P. 25–31.
55. Naud D. L., Hiskey M. A., Harry H. H. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3, 3'-azo-1H-1,2,4-triazole (DNAT) // J. Energ. Mater. — 2003. — V. 21, N 1. — P. 57–62.
56. Кузнецов Н. М., Карасевич Ю. К., Петров Ю. П., Турецкий К. В. О высокотемпературном механизме разложения азометана в ударных волнах // Журн. хим. физики. — 2009. — Т. 3, № 3. — С. 512–513.
57. Schmittel M., Ruechardt C. Aliphatic azo compounds. XVI. Stereoisomerization and homolytic decomposition of cis and trans bridgehead diazenes // JACS. — 1987. — V. 109, N 9. — P. 2750–2759.
58. Sinditskii V. P., Vu M. C., Burzhava A. V., Sheremetev A. B., Batog L. V. Decomposition and combustion of 4,4'-bis[4-aminofurazan-3-yl-azoxy]-3,3'-azofurazan and its macrocyclic analog // Proc. 14th Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials», Pardubice, Czech Republic, April 2011. — P. 330–343.
59. Rečko J., Lewczuk R., Szala M., Cudzio S. Ionic derivatives of 5,5'-(hydrazine-1,2-diyl)bis-[1H-tetrazole] as new explosives // Proc. 21st Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials», Czech Republic, 26–28 April 2017. — P. 940–944.

Поступила в редакцию 06.03.2018.

После доработки 02.04.2018.

Принята к публикации 23.05.2018.