

6. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
7. М. А. Алексеев. Тр. ЦАГИ, 1972, с. 1420.
8. А. С. Дрыжов, А. А. Маслов. Изв. СО АН СССР, сер. техн. наук, 1972, 2, 8.
9. Р. Беллман, Р. Калаба. Квазилинеаризация и нелинейные краевые задачи. М., «Мир», 1968.
10. С. А. Гапонов, А. А. Маслов. Изв. СО АН СССР, сер. техн. наук, 1971, 1, 3.

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА ПХА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ, ОКАЗЫВАЕМЫЙ НЕКОТОРЫМИ ГОМОГЕННЫМИ И ГЕТЕРОГЕННЫМИ ДОБАВКАМИ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД

Б. И. Кайдымов, В. С. Гавазова
(София, Болгария)

Фазовый переход перхлората аммония (ПХА) из орторомбической в кубическую модификацию при температуре 240°С приводит к резкому изменению ряда его физических и химических свойств. Так, например, было установлено, что в результате полиморфного перехода снижается скорость термического распада ПХА [1], причем в присутствии некоторых органических добавок [2] это замедление настолько значительно, что разложение прекращается при довольно низких степенях превращения. Микроскопические исследования разложения монокристаллов ПХА [3] показали, что форма и распределение центров разложения, а также их скорость роста не одна и та же для обеих полиморфных модификаций. В работе [4] указывается, что фазовый переход изменяет как величину, так и знак каталитического эффекта, оказываемого щелочноземельными ионами на процесс распада ПХА. Недавно было установлено, что при переходе ПХА из орторомбической в кубическую модификацию резко усиливается ингибирующее действие паров воды [5] и аммиака [6] на процесс термического распада ПХА. Значительное внимание заслуживает и тот факт, что в точке фазового перехода сильно возрастает проводимость переменного тока монокристаллов ПХА [7].

До настоящего времени высказывались самые различные предположения относительно причин, обуславливающих явления, сопровождающие полиморфное превращение ПХА. В работе [1] уменьшение скорости распада ПХА вследствие фазового перехода приписывается большей стабильности кубической формы по сравнению с орторомбической при температурах вблизи точки перехода. В работе [8] предполагалось, что в изотропной кубической решетке ПХА относительная скорость размножения дислокаций по мере развития реакций меньше, чем в анизотропной орторомбической решетке, и скорость эта падает с повышением температуры.

Резкое возрастание проводимости вследствие фазового перехода объяснялось тремя возможными причинами: перераспределением молекул воды в объеме кристалла, генерированием значительного количества дислокаций, либо же началом свободного вращения иона ClO_4^- , способствующего переходу протона от NH_4^+ на ClO_4^- [7]. В работе [4] бы-

ло допущено, что полиморфное превращение может сопровождаться, с одной стороны, уменьшением плотности дислокаций вследствие взаимного уничтожения дислокаций противоположных знаков, а с другой, — формированием устойчивых группировок, благодаря которым возникают границы блоков. Это в свою очередь может привести к уменьшению скорости распада из-за изменения условий отвода HClO_4 от внутренних поверхностей кристалла, у которых согласно [9], как раз и происходит процесс разложения ПХА. Кроме того, высказывалось предположение [6], что кристаллическая поверхность ПХА катализирует распад адсорбированных молекул хлорной кислоты и что каталитическая активность поверхности в значительной мере зависит от полиморфной структуры вещества.

В настоящей работе приведены результаты исследования термического распада ПХА в случае предварительного введения в его кристаллическую решетку примеси анионов SO_4^{2-} , HPC_4^{2-} и CNS^- , так и в присутствии гетерогенных добавок солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 . При этом распад изучался как при температурах, более низких, чем точка фазового перехода, так и при более высоких температурах.

Влияние некоторых из упомянутых ионов на распад ПХА было исследовано ранее [10, 11], однако обнаруженные различными авторами эффекты противоречат друг другу. По данным [10], ионы SO_4^{2-} и PO_4^{3-} замедляют распад ПХА, а, согласно работе [11], ионы SO_4^{2-} оказывают ускоряющее действие. При интерпретации приведенных результатов авторы [10, 11] исходят из представления об участии анионных вакансий в элементарных стадиях процесса термического распада ПХА. Наряду с этим, однако, они придерживаются и различных взглядов по вопросу о лимитирующей стадии распада. В работе [10] такой стадией считался переход протона от NH_4^+ на ClO_4^- , а в [11] — переход электрона от ClO_4^- к NH_4^+ .

Работа проводилась с перхлоратом аммония марки «ч. д. а.» (польского производства), двукратно перекристаллизованным из бидистиллированной воды. Кристаллы, содержащие примеси, были получены сокристаллизацией раствора основного вещества с различными количествами примесей в виде солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4CNS . Методика описана в [4]. Содержание ионов в кристаллах определялось турбидиметрическим методом [12], для ионов HPO_4^{2-} применялся калориметрический метод, основанный на образовании молибденового голубого [13], а в случае ионов CNS^- использовали калориметрирование соединения под формой $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Процесс разложения порошкообразных проб с размерами зерен 0,60—0,07 мм исследовался двумя методами: манометрическим в присутствии всех газообразных продуктов распада [4] и дериватографическим — с помощью дериватографа марки MOM-Будапешт.

Результаты манометрических исследований представлены в координатах время (τ) — объем выделившихся газов (V) в $\text{см}^3/\text{г}$ при нормальных условиях. Во всех случаях степень заполнения сосуда $(m/V_1)^1$ составляла приблизительно 10^{-3} $\text{г}/\text{см}^3$, причем навеска ПХА не превышала 30 мг. Поскольку опыты проводились в замкнутом объеме, распад чистого ПХА не прекращался после достижения степени превращения 30% (см. [4]).

Все дериватограммы были сняты при одинаковых условиях: скорости нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорости тока азота $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Образцы помещались в платиновые тигли. Вес варьировался между 135 и 140 мг. Инертный разбавитель не применялся. Распад прослеживался до степени превращения, не превышавшей 35%.

¹ Здесь V — объем свободного сосуда, m — навеска вещества.

На рис. 1 представлены кривые разложения препаратов чистого и допированного различными количествами сульфатных ионов ПХА при температурах 239 и 252,5°С. В согласии с данными работы [1], установлено, что при температурах, близких к точке перехода, кубический перхлорат (кривая 1') разлагается медленнее, чем орторомбический (кривая 1). Кроме того, из рисунка видно, что ионы SO_4^{2-} замедляют процесс распада ПХА, причем ингибирующий эффект очень сильно зависит от полиморфной структуры кристаллов. Ниже точки перехода (кривые 2—4) это влияние не сказывается слишком сильно, выше этой точки (кривые 2', 4') оно проявляется настолько сильно, что почти полностью приостанавливает распад. Характерно, что в случае разложения орторомбических кристаллов ингибирующее действие примесных ионов выражается прежде всего в удлинении индукционного периода, который пропорционален концентрации примеси в кристалле.

На рис. 2 приведены сравнительные данные по влиянию ионов примеси SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} и CNS^- на распад обеих полиморфных форм ПХА. Все виды ионов практически полностью блокируют процесс разложения кубического перхлората (кривые 2'—4'), но их затормаживающее действие на распад орторомбического перхлората проявляется намного слабее (кривые 2—4). В последнем случае действие примесей усиливается в ряду HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CNS^- .

С точки зрения механизма протонного перехода увеличение числа анионных вакансий в кристаллах ПХА должно приводить к замедлению распада этого вещества [10]. Поскольку введение двухзарядных анионов в кристаллическую решетку ПХА в отличие от однозарядных связано с генерированием дополнительного числа анионных вакансий, следовало бы ожидать, что ионы SO_4^{2-} и HPO_4^{2-} будут ингибировать разложение ПХА сильнее, чем ионы CNS^- . Приведенные на рис. 2 результаты, однако, показывают как раз обратное. Отметим также, что роданидные ионы в отличие от остальных оказывают влияние не только на индукционный период, но и на участок ускорения распада и снижают максимальную скорость реакции примерно в два раза.

Влияние примесных ионов SO_4^{2-} и HPO_4^{2-} на распад кубического перхлората было исследовано при температуре 301°С (рис. 3). При этой, более отдаленной от точки перехода, температуре затормаживающее действие сульфатных ионов (кривая 2) сильно ослабевает, а гидросульфатные ионы (кривая 3) продол-

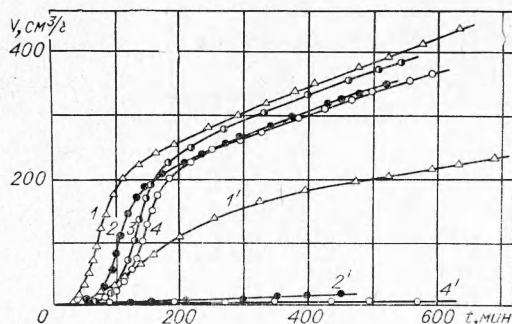


Рис. 1. Разложение ПХА при 239 (1—4) и 252,5°С (1', 2', 4') в присутствии различных количеств ионов SO_4^{2-} .

1, 1' — 0; 2, 2' — $1,3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $1,8 \cdot 10^{-2}$; 4, 4' — $2,3 \cdot 10^{-2}$ мол. %.

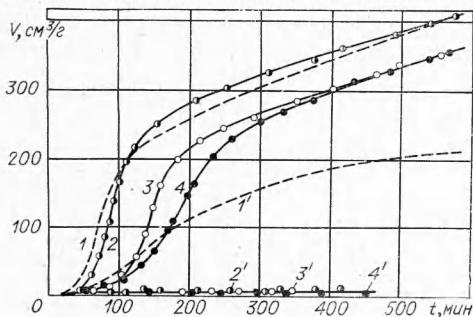


Рис. 2. Сравнение влияния примесных ионов на термический распад ПХА при 239 (1—4) и 252,5°С (1'—4').

1, 1' — без примесей; 2, 2' — $6,7 \cdot 10^{-2}$ % HPO_4^{2-} ; 3, 3' — $2,3 \cdot 10^{-2}$ % SO_4^{2-} ; 4, 4' — $1,7 \cdot 10^{-4}$ % CNS^- .

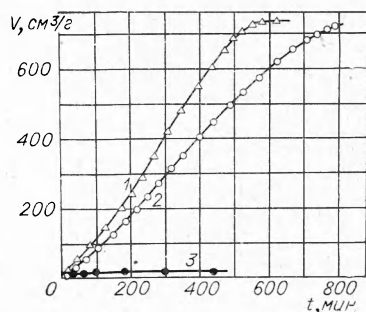


Рис. 3. Разложение ПХА в присутствии примесей.
1 — без примесей; 2 — $2,3 \cdot 10^{-2} \% \text{SO}_4^{2-}$;
3 — $6,7 \cdot 10^{-2} \% \text{HPO}_4^{2-}$.

ратурном интервале 200—300°С только последние две из упомянутых солей малостойкие [14], а $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ начинает распадаться со значительной скоростью при $t \sim 400^\circ\text{C}$ [15]. Согласно [16], однако, выделение газов при разложении сульфата аммония было зарегистрировано еще при 240—250°С.

Если на самом деле замедление распада допированных образцов ПХА вызывается выделившимся аммиаком, есть основания полагать, что подобным же образом будут влиять на распад и гетерофазные добавки солей аммония. В связи с этим были поставлены опыты по разложению механических смесей ПХА + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, взятых в весовом отношении 10:1, при температурах 239 и 252,5°С (рис. 4). Результаты проведенных опытов показали, что гетерофазная добавка сульфата аммония также ингибирует распад ПХА, причем, как и в случае с гомогенной добавкой (см. рис. 1), величина ингибирующего эффекта сильно возрастает при переходе перхлората из орторомбической в кубическую модификацию. Сравнение рис. 1 и 4 показывает, однако, некоторое различие в характере тормозящего действия двух типов добавок на распад орторомбических кристаллов ПХА. В то время как ингибирующий эффект гомогенной добавки сводится прежде всего к удлинению индукционного периода реакции (см. рис. 1, 2—4), в случае гетерогенной добавки (см. рис. 4, 2) это действие проявляется в уменьшении скорости реакции последующих стадий. К тому же при достижении примерно 30% степени превращения распад ПХА практически прекращается¹.

Чтобы убедиться, что причиной каталитического эффекта гетерогенной добавки не является ее твердофазная реакция с ПХА, был проведен опыт, в котором примесь была отделена от основного вещества в припаянный к реакционному сосуду отросток. Как видно из рис. 4, 3', и в этих условиях сульфат аммония подавляет

яют проявляться как сильные ингибиторы процесса распада ПХА.

Показанное на рис. 1 и 2 резкое усиление ингибирующего эффекта примесей в результате полиморфного превращения ПХА оказалось весьма сходным с установленным в [6] изменением тормозящего действия небольших количеств паров аммиака на распад ПХА при его переходе из орторомбической в кубическую модификацию. Эта аналогия навела на мысль о том, что ингибирование процесса разложения ПХА гомогенными добавками $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4CNS вызвано, по всей вероятности, аммиаком, выделившимся при разложении примесных солей аммония. В темпе-

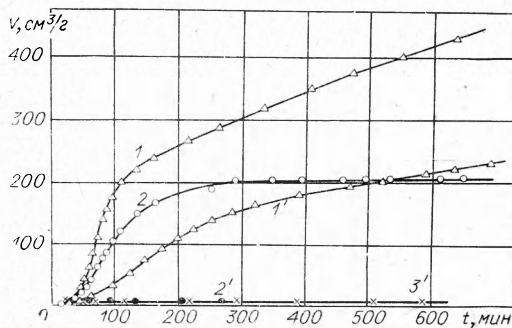


Рис. 4. Разложение ПХА в присутствии гетерофазной добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 239 (1, 2) и 252,5°С (1'—3').

1, 1' — без примесей; 2, 2', 3' — ПХА + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10:1); 3'' — получена, когда ПХА и добавка отделены друг от друга.

¹ Степень превращения 30% соответствует выделению около 220 см³/г газообразных продуктов [4].

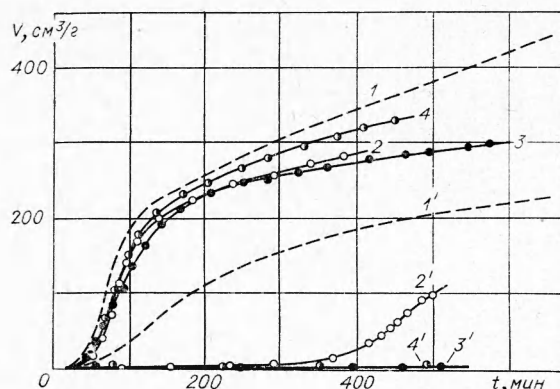


Рис. 5. Разложение ПХА в присутствии гомофазных и гетерофазных добавок K_2SO_4 при 239 (1—4) и 252,5° С (1'—4').

1,1' — без примесей; 2,2' — $5,8 \cdot 10^{-3} \% SO_4^{2-}$; 3,3', 4,4' — ПХА + K_2SO_4 (10 : 1).

процесс распада ПХА. Этот факт говорит о том, что в этих условиях единственным способом химического взаимодействия между двумя твердыми веществами является взаимная диффузия их продуктов распада через газовую фазу.

На рис. 5 показано разложение ПХА в присутствии гомофазной и гетерофазной добавок K_2SO_4 . Хотя сульфат калия по сравнению с сульфатом аммония термически гораздо устойчивее и кроме того возможность выделения аммиака в его присутствии вообще исключена, влияние этих двух солей на термическое разложение ПХА весьма схоже. Интересно также, что ингибирующее действие K_2SO_4 проявляется в том случае, когда его кристаллы не соприкасаются с кристаллами основного вещества (см. рис. 5, 4, 4'). Тем не менее в некоторых из опытов сульфат калия оказывает более слабое тормозящее действие на распад ПХА, чем сульфат аммония. Так, например, в отличие от последнего гетерофазная добавка K_2SO_4 не приводит к остановке распада орторомбического ПХА вслед за достижением степени превращения около 30% (см. рис. 5, 3, 4).

Влияние примесей на термическое разложение ПХА было исследовано также и дериватографическим методом. На рис. 6 приведены дериватограммы термолитического разложения чистого и допированного ионами SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CNS^- перхлората аммония. Как видно из кривых ДТА, присутствие ионов примеси в кристаллах ПХА приводит, с одной стороны, к заметному смещению в сторону более высоких температур начальной температуры экзотермы¹, а с другой — к снижению максимума этой экзотермы. Аналогичные изменения происходят и с характеристиками пика на кривых ДТГ. На основании совместной оценки кривых ДТА и ДТГ можно прийти к выводу, что ингибирующее действие анионов на низкотемпературный распад ПХА усиливается в ряду SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CNS^- . Из сравнения наклона начальных участков экзотермы и пика кривых ДТГ для различных препаратов видно, что в высокотемпературной области реакции примесные ионы ускоряют процесс распада, т. е. знак их каталитического эффекта изменяется.

¹ На кривых ДТА для чистого ПХА наблюдаются два экзотермических пика [17, 18], которые приписываются двум областям распада этого вещества: низкотемпературной (ниже 320° С) и высокотемпературной (выше 350° С). На полученных нами дериватограммах экзотерма не прослежена до конца.

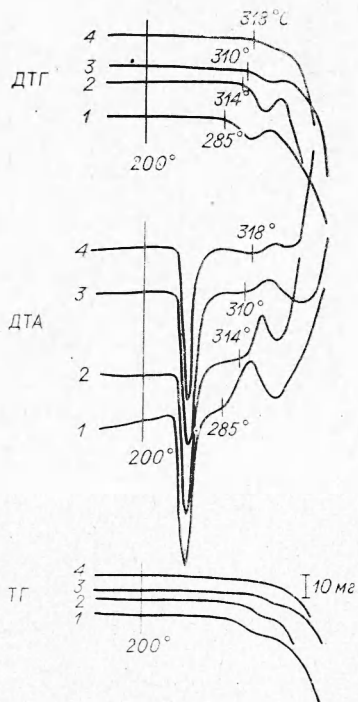


Рис. 6. Дериватограммы термолиза ПХА в присутствии гомогенных добавок.

1—0; 2— $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ SO}_4^{2-}$; 3— $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ HPO}_4^{2-}$; 4— $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ мол. \% CNS}^-$.

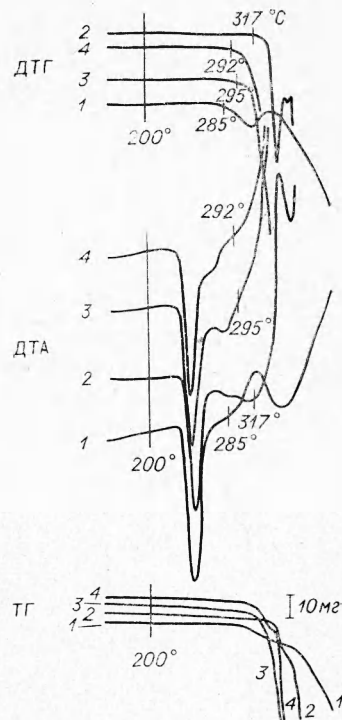


Рис. 7. Дериватограммы термолиза механических смесей ПХА. 1—без примесей; 2—ПХА+ K_2SO_4 (10:1); 3—ПХА+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10:1); 4—ПХА+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10:0,4).

Заметим, однако, что наблюдаемое при изотермических условиях (см. рис. 1, 2) резкое усиление тормозящего действия примесных ионов в результате модификационного превращения остается незаметным на дериватографических кривых. Несомненно, это связано с тем, что в температурной области ниже примерно $270\text{--}280^\circ\text{C}$ процессу изотермического распада предшествует индукционный период и скорость реакции все еще относительно мала для того, чтобы изменения энтальпии и веса разлагающегося вещества были зарегистрированы дериватографом.

Дериватограммы механических смесей ПХА+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ПХА+ K_2SO_4 (рис. 7) значительно отличаются от дериватограмм для препаратов, содержащих гомогенные добавки. На кривых ДТА вслед за глубокой эндотермой полиморфного превращения ПХА появляется более слабая эндотерма, которая в области низких температур, по всей видимости, перекрывается с первой эндотермой, а на участке высоких температур накладывается на начальный отрезок весьма интенсивного экзотермического пика. Поскольку ранее было установлено [18—20], что целый ряд гетерофазных добавок неорганических солей (в первую очередь перхлоратов) способен вызвать плавление ПХА, вполне логично было допустить, что такой же процесс может иметь место и в случае смесей ПХА с сульфатами аммония и калия.

Для проверки истинности этого предположения была проведена серия опытов, для рассмотрения образования расплава в ходе нагревания смесей. Пробы помещались в открытые ампулы и нагревались в термостате 15—20 мин при определенной температуре. Затем ампулы быстро вынимались из термостата и кристаллы рассматривались под

лупой. В случае смеси ПХА + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ заметное частичное плавление кристаллов имело место при 290°C . Полное плавление происходило при температуре примерно 325°C . В случае смеси ПХА + K_2SO_4 частичное плавление начиналось при $t \sim 310^\circ\text{C}$ и вплоть до 340°C все еще нельзя было установить полного ожигения кристаллов.

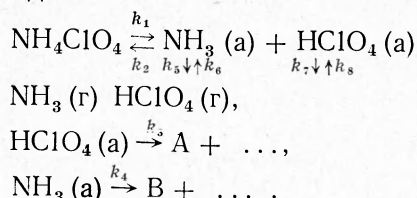
Плавление смесей ПХА с сульфатами аммония и калия можно объяснить образованием эвтектики. Если судить по ходу кривых ДТА, можно допустить, что эвтектическая температура этих смесей расположена немного выше точки модификационного перехода ПХА. Ввиду того, что в жидком состоянии вещества разлагаются гораздо быстрее, чем в твердом, следовало бы ожидать ускорения распада механических смесей ПХА еще в самом начале процесса плавления. Ход кривых ТГ и ДТГ (см. рис. 7) в области эндотермы «плавления», однако, показывает отсутствие заметного изменения веса пробы. На кривых ДТА и ДТГ указана температура, при которой начинается резкая потеря веса. Видно, что эта температура на $10\text{--}30^\circ$ выше, чем в случае чистого ПХА, что свидетельствует о наличии некоторого ингибирующего эффекта гетерогенных добавок, несмотря на вызванное ими ожигение ПХА. С ростом температуры, когда, по-видимому, происходит усиленное плавление смеси, распад сильно ускоряется и скорость реакции в этом случае многократно обгоняет скорость распада чистого ПХА.

В связи с предположением о близости эвтектической точки смесей к точке полиморфного превращения, возникает вопрос о том, не связано ли сильное возрастание ингибирующего действия гетерогенных добавок при изотермических опытах (см. рис. 4, 5) не с самим переходом ПХА от орторомбической в кубическую модификацию, а с образованием расплава, покрывающего пленкой кристаллы перхлората. Однако результаты работы [2] показали, что расположение кристаллов ПХА под слоем инертной органической жидкости приводит к некоторому ускорению его распада в начальной стадии и очень резкому его замедлению после достижения степени превращения около 30%. Нужно напомнить, что в наших опытах (см. рис. 4, 5) ингибирующее действие гетерогенных добавок проявляется еще в начальных стадиях распада. Кроме того, гетерогенная добавка оказывает свое действие и в том случае, когда она не находится в непосредственном контакте с ПХА, т. е. когда исключена возможность образования расплава.

Таким образом, следует принять, что наличие незначительных количеств расплава в температурной области вблизи от точки модификационного перехода не оказывает существенного влияния на распад твердого ПХА.

В последнее время на основании значительного количества опытных данных принято считать, что первичным актом процесса разложения ПХА является переход протона из NH_4^+ к ClO_4^- , в результате чего образуются NH_3 и HClO_4 [10, 21]. Конечные продукты распада ПХА получаются путем окисления NH_3 или NH_4^+ активными промежуточными продуктами распада хлорной кислоты, причем, согласно [9], это окисление протекает преимущественно на внутренних поверхностях кристаллов (например, на междублоковых границах, в ядре дислокаций и т. д.). Было показано, что разложение HClO_4 катализируется рядом окислов металлов [22—24]. Кроме того, было установлено, что скорость разложения HClO_4 на поверхности ПХА на несколько порядков выше скорости распада этой кислоты в газовой фазе [25]. Доказательству гетерогенной природы процесса разложения хлорной кислоты служит и установленный в работе [26] факт, что некоторые окислы металлов способны ускорять термический распад ПХА и в том случае, когда они отделены физически от основного вещества, так что катализатор облегчает только распад диффундирующей через газовую фазу HClO_4 .

Мы считаем, что полученные в настоящей работе результаты о резком изменении ингибирующего действия добавок на распад ПХА вследствие его полиморфного перехода могут быть удовлетворительно объяснены в рамках механизма протонного перехода, если допустить, во-первых, что кристаллическая поверхность ПХА катализирует разложение адсорбированных молекул HClO_4 и, во-вторых, что каталитическая активность поверхности уменьшается в результате перехода ПХА из орторомбической в кубическую модификацию. Исходя из этих предположений, приходим к модели низкотемпературного термического распада ПХА, которая отличается от предложенной в работе [21] модели предположением о том, что константа скорости разложения адсорбированных молекул HClO_4 (k_3) терпит резкое изменение в точке фазового перехода ПХА



Здесь А — промежуточный продукт разложения HClO_4 , а В — один из конечных продуктов распада ПХА.

В работе [27] проведен кинетический анализ аналогичной модели реакций распада ПХА, в которой, однако, принимается, что распад HClO_4 и окисление NH_3 происходит в газовой фазе. Когда разложение ПХА протекает в условиях отвода газообразных продуктов, следует пренебречь стадиями 6 и 8 в показанной выше модели реакции. В таком случае квазистационарное решение системы кинетических уравнений $\left(\frac{d[\text{NH}_3]_a}{dt} = \frac{d[\text{HClO}_4]_a}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = 0\right)$ приводит к следующему уравнению скорости образования конечного продукта реакции В:

$$W_1 = \frac{d[B]}{dt} = (k_3 + k_7) \frac{k_3 k_5}{2k_2 k_7} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{4k_1 k_2 k_7}{k_5 (k_3 + k_7)^2}} \right].$$

В случае, когда

$$\frac{4k_1 k_2 k_7}{k_5 (k_3 + k_7)^2} \gg 1, \quad (1)$$

получаем, что

$$W_1 = k_3 \sqrt{\frac{k_1 k_5}{k_2 k_7}}. \quad (2)$$

Если принять, что

$$\frac{4k_1 k_2 k_7}{k_5 (k_3 + k_7)^2} \ll 1 \quad (3)$$

и кроме того, что $k_3 \gg k_5$, k_7 (так как, если $k_3 \ll k_5$, k_7 , будет иметь место сублимация, а не распад ПХА), получим, что $W_1 = k_1$, т. е. лимитирующей стадией распада ПХА является переход протона от NH_4^+ к ClO_4^- .

Если термическое разложение ПХА проводится в замкнутом объеме, то необходимо учесть стадии 6 и 8, и решение полученной системы кинетических уравнений в квазистационарном случае $\left(\frac{d[\text{NH}_3]_a}{dt} = \frac{d[\text{HClO}_4]_a}{dt} = \frac{d[\text{NH}_3]_g}{dt} = \frac{d[\text{HClO}_4]_g}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = 0\right)$ будет иметь вид:

$$W_{II} = \frac{k_3^2 k_5 k_8}{2a k_2 k_6 k_7} \left(-1 + \sqrt{\frac{4a k_1 k_2 k_6 k_7}{k_3^2 k_5 k_8}} \right),$$

где а — константа, выражающая отношение концентрации молекул NH_3 и HClO_4 в газовой фазе.

Если допустить, что

$$\frac{4ak_1k_2k_6k_7}{k_3^2k_5k_8} \gg 1, \quad (4)$$

то получим

$$W_{II} = k_3 \sqrt{\frac{k_1k_5k_8}{ak_2k_6k_7}}. \quad (5)$$

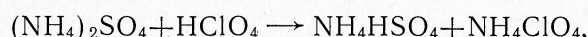
В случае, когда

$$\frac{4ak_1k_2k_6k_7}{k_3^2k_5k_8} \ll 1, \quad (6)$$

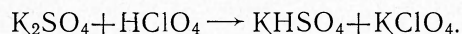
получим $W_{II} = k_1$.

Таким образом следует, что если справедливы неравенства (3) и (6), то скорости распада ПХА в замкнутом объеме и в вакууме должны быть одинаковыми. Так как это противоречит экспериментальным данным, нужно принять, что для распада ПХА в силе остаются неравенства (1) и (4), а скорость должна выражаться уравнениями (2) и (5).

Поскольку введено предположение, что при переходе ПХА из орторомбической в кубическую модификацию константа скорости (k_3) резко уменьшается, а остальные константы такому изменению не подвергаются, то из уравнений (2) и (5) вытекает, что при температурах, близких к точке перехода, кубический перхлорат будет разлагаться медленнее, чем орторомбический (см. рис. 1, I, I'). Уменьшение скорости распада HClO_4 в результате модификационного перехода ПХА, кроме того, будет способствовать протеканию процесса обратного перехода протона от HClO_4 к NH_3 и тем самым будет приводить к усилению тормозящего действия аммиака (см. [6]). Таким же путем можно объяснить и наблюдаемое в настоящей работе усиление ингибирующего действия добавок аммониевых солей на распад ПХА при его полиморфном превращении, если допустить, что разложение добавок сопровождается выделением аммиака. Наряду с этим существует и другая возможность для объяснения ингибирующего действия добавок на распад ПХА. Так, например, если предположить, что сульфат аммония вступает в химическое взаимодействие с хлорной кислотой



то очевидно, что из-за израсходования HClO_4 в этой реакции окисление образующегося по реакции (1) аммиака (см. описанную выше модель распада ПХА) будет затруднено и в системе появится избыток этого газа. Аналогичное взаимодействие могло бы иметь место и в случае с добавкой сульфата калия:



Как известно, соли NH_4HSO_4 , KHSO_4 и KClO_4 термически более стойкие, чем ПХА.

Отметим, что аналогичный эффект влияния подобных по химической природе добавок на скорость горения ПХА обнаружен в работе [28]. Автор этой работы также связывает наблюдаемый эффект уменьшения скорости горения с накоплением неокисленного аммиака в зоне реакции. Таким образом, наши результаты можно рассматривать как еще один аргумент в пользу общности первичных стадий горения и термолиза ПХА.

Мы предполагаем, что и при частичном образовании расплава ПХА (в присутствии добавки) разложение хлорной кислоты происходит на кристаллической поверхности перхлората, по-видимому, вследствие

того, что активирующая энергия гетерогенно-каталитического разложения HClO_4 меньше, чем в случае ее гомогенного распада в жидкой фазе. С повышением температуры (выше 300°C) скорость гомогенного разложения HClO_4 в жидкой фазе сильно возрастает, а вместе с тем ускоряется и разложение расплавленного ПХА (см. рис. 6 и 7).

Вопрос о том, почему каталитическая активность поверхности ПХА изменяется при его полиморфном переходе, пока остается открытым. В работе [5], однако, было допущено, что это, возможно, связано с изменением соотношения между параметром кристаллической решетки ПХА, с одной стороны, и расстоянием между теми атомами в молекуле HClO_4 , где происходит разрыв связи, с другой.

Подведем краткие итоги проведенной работы.

Манометрическим и дериватографическим методами исследовано влияние гомофазных добавок $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4CNS и гетерофазных добавок $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 на скорость термического разложения перхлората аммония. Установлено, что в температурной области ниже 300°C все добавки замедляют процесс термического распада ПХА, причем гетерофазные добавки подавляют разложение и в случае, когда они отделены физически от основного вещества. Показано, что тормозящее действие добавок резко усиливается при переходе ПХА из орторомбической в кубическую модификацию. Присутствие добавки вызывает плавление ПХА, в связи с чем при температурах выше 300°C наблюдается сильное ускорение реакции. Для объяснения полученных результатов было допущено в рамках механизма протонного перехода, что разложение HClO_4 катализируется поверхностью кристаллов ПХА и что каталитическая активность этой поверхности сильно изменяется в результате полиморфного перехода.

Поступила в редакцию
24/V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. L. L. Birumshaw, B. H. Newman. Proc. Roy. Soc., 1954, A227, 115; 1955, A227, 228.
2. К. К. Андреев, Сун Цюань-цай. Тр. МХТИ им. Менделеева, 1967, 53, 99.
3. А. В. Раевский, Г. Б. Манелис. Докл. АН СССР, 1963, 151, 886.
4. Б. И. Кайдымов, Д. П. Драганова, М. Г. Иванова. Кинетика и катализ, 1973, 14, 4, 9061.
5. Б. И. Кайдымов, В. З. Васильева, Годинш. Соф. Унив., химия, 1971, 64, 331.
6. В. И. Кайдымов, V. S. Gavazova. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, (в печати).
7. P. W. M. Jacobs, F. E. Lovatt. Wee Lam Ng. Canad. J. Chem., 1972, 50, 3154.
8. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов, А. В. Раевский. ФГВ, 1970, 6, 1, 3.
9. В. В. Болдырев, Ю. П. Савинцев и др. Кинетика и катализ, 1970, 11, 5, 1131.
10. В. В. Болдырев. Докл. АН СССР, 1968, 181, 6, 1406.
11. J. N. Mausock, V. R. Pai, Verneker. Proc. Roy. Soc., 1968, A307, 303.
12. И. В. Танаев, Н. А. Руднев. Ж. анал. хим., 1950, 5, 82.
13. D. F. Voltz, Editor. Colorimetric Determination of Nonmetals, N. Y., 1958.
14. Gmelins Handbuch Anorg. Ch., 23 (VIII), 377; 423.
15. W. D. Halsted. J. Appl. Chem., 1970, 20, 129.
16. D. Balarev. Koll. Z., 1934, 68, 33.
17. R. L. Stone. Anal. Chem., 1960, 32, 1958.
18. A. E. Simchen, L. Inbar-Rozem. Izr. J. Chem., 1968, 6, 6, 937.
19. F. Solymosi, M. Ranics. Combust. Flame, 1966, 10, 4, 398.
20. F. Solymosi, K. Fonagy. 11-th Symposium (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania, 1967.
21. П. В. М. Джейкобс, А. Рассел-Джонс. Ракетная техника и космонавтика, 1967, 5, 4, 274.
22. F. Solymosi, L. Gera, S. Börcsök. 13-th Symposium (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania, 1971.
23. F. Solymosi, L. Gera. J. Phys. Chem., 1971, 75, 4, 491.

24. R. Gilbert, P. W. M. Jacobs. *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 17, 2827.
25. В. А. Коробан, Б. С. Светлов, В. М. Чугункин. *Горение и взрыв*. М., «Наука», 1972.
26. А. В. Болдырева, Б. Н. Безруков, В. В. Болдырев. *Кинетика и катализ*, 1967, **8**, 299.
27. О. П. Коробейничев. *Кинетика и катализ*, 1968, **9**, 5, 1169.
28. A. P. Glaskova. *Combust. Flame*, 1969, **13**, 1, 55.

УДК 536.46

ГОРЕНИЕ ПОРИСТЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ И ПОРОХОВ

*В. Ф. Дубовицкий, В. Г. Коростелев, А. И. Коротков, Ю. В. Фролов,
А. Н. Фирсов, К. Г. Шкадинский, С. В. Хомик*
(Москва)

Конвективное горение — широко распространенный вид быстропротекающих химических процессов. Характерная его особенность — в том, что теплопередача из зоны горения к конденсированному веществу происходит не по обычному механизму кондуктивной теплопроводности, а в результате опережающей фронт химической реакции фильтрации высокотемпературных продуктов горения или предварительно разогретого в зоне реакции газофазного реагента, т. е. конвекцией.

Режимы конвективной теплопередачи широко используются в различных областях теплофизики и теплотехники, в химии и т. д. [1, 2]. Но несмотря на столь широкое использование и большой интерес, проявляемый к теории конвективного горения, его режимы и закономерности изучены весьма слабо, в основном качественно. Исследования в этой области были начаты А. Ф. Беляевым и К. К. Андреевым и в дальнейшем продолжены их учениками и последователями [2—11]. Основное внимание в этих работах было уделено условиям перехода нормального послыного горения пористых систем к ускоренному режиму конвективного горения и детонации. Логическим продолжением этих работ явились исследования условий горения в щелевых зарядах [5]. Но очень многие стороны этого явления оставались и остаются далеко не изученными.

Задача данной работы состоит в дальнейшем изучении процесса развития конвективного горения пористых гетерогенных конденсированных систем и порохов на образцах ограниченной длины с различными граничными условиями и на базе этого — разработка математической модели их горения [11].

Задача о конвективном горении пористых систем, как показывает анализ, может быть разбита на две части: а) собственно горение пористых систем при конвективном механизме теплопередачи, б) диспергирование частиц из зоны горения и их дореагирование в объеме. Между этими процессами, как правило, существует тесная связь.

Если условия применения пористых систем таковы, что догорание продуктов диспергирования существенно влияет на температуру или давление в зоне горения, что, например, имеет место при сжигании в жесткой оболочке (малый замкнутый или полужамкнутый объем), то процесс [3—5] является неустойчивым и развивается до скоростей в сотни-тысячи метров в секунду — вплоть до детонации. При этом развитие конвективного горения тесным образом зависит от режима дис-