

ХИМИЯ

А. Ф. БЕЛЯЕВ и Н. А. ЮЗЕФОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ХАРАКТЕР ТЕПЛОЙ ВСПЫШКИ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 II 1940)

В работе одного из авторов (1) уже указывалось, что летучесть должна оказывать фундаментальное влияние на характер воспламенения и горения взрывчатого вещества. Настоящая работа ставила своей целью определение упругости пара некоторых взрывчатых веществ при сравнительно высоких температурах и, в частности, определение температур кипения при атмосферном давлении. Понятие «температура кипения взрывчатого вещества при атмосферном давлении» кажется несколько необычным, тем не менее, как будет показано дальше, для многих взрывчатых веществ это понятие вполне реально.

Определение температуры кипения при атмосферном давлении в некоторых случаях возможно непосредственно (2), однако в большинстве случаев во взрывчатом веществе при высоких температурах имеет место сильное разложение. В связи с этим нами, как правило, определялись температуры кипения при пониженном давлении или, что то же, упругости пара при температурах более низких, чем температуры вспышки. Имея для каждого взрывчатого вещества ряд таким образом определенных температур кипения при разных давлениях, можно путем экстраполяции вычислить температуру кипения при атмосферном давлении.

Аналогичным образом можно рассчитать температуру кипения из имеющихся в литературе весьма скудных данных об упругости пара некоторых взрывчатых веществ при низких температурах (0—100°).

В таблице на стр. 132: T_k' —температура кипения при давлении 760 мм, измеренная непосредственно; T_k'' —температура кипения при $p=760$ мм, вычисленная из наших данных; T_k''' —температура кипения при $p=760$ мм, вычисленная из данных по упругости пара при низких давлениях (3); T_k^* —наиболее вероятное значение температуры кипения при атмосферном давлении с указанием возможной ошибки. В следующих двух столбцах даны температуры кипения при давлениях 50 мм рт. ст. и 2 мм рт. ст.; λ —теплота испарения в кал/моль, вычисленная по формуле $\lambda = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{p_1}{p_2}$,

где T_1 и T_2 —абсолютные температуры, а p_1 и p_2 —соответствующие этим температурам давления; в круглых скобках указаны значения температур, для которых вычислено значение λ ; T_e —температура вспышки.

Помимо веществ, указанных в таблице, мы пытались также определить упругость пара в случае тетрила, гексогена и динитронафталина. Однако

Сводная таблица

№ п/п.	Вещество	T'_k , °C	T''_k , °C	T'''_k , °C	T^*_k , °C	T_k , °C	T_k , °C	λ	T_v , °C
		$p=760$ мм	$p=760$ мм	$p=760$ мм	$p=760$ мм	$p=50$ мм	$p=2$ мм		
1	Метил-нитрат . .	66	—	—	66	5	—	(0—48) 4 000	—
2	Нитрогликоль . .	199	195	185 ⁽³⁾	197±3	125	70	(82,5—117) 6 500	195—200
3	Тротил	—	302	—	300±10	245—250	190	(206—222) 10 700	295—300
4	Пикриновая ки- слота	—	325	—	325±10	255	195	(196,5—233) 6 900	300—310
5	Тринитробензол	—	315	—	315±10	250	175	(179—215) 7 600	—
6	Пентаэритрит- тет ранитрат (тэн)	—	202	—	200±10	180	160	(159—164,5) 17 300	215
7	Нитроглицерин .	—	242	250 ⁽³⁾	245±5	180	125	(126—143,5) 7 100	200

для этих веществ наш метод оказался непригодным. Приблизительно можно считать, что упругость пара тетрила и гексогена при температурах 170—200°, повидимому, выше упругости пара тэна. Динитронафталин обладает примерно той же упругостью пара, как тротил или пикриновая кислота.

Несмотря на то, что количество веществ, для которых было произведено измерение упругости пара, относительно мало и не велика точность измерений для отдельных взрывчатых веществ, все же из приведенной таблицы можно сделать ряд интересных выводов.

Прежде всего отметим, что в случае нитрогликоля, тротила, пикриновой кислоты и тэна температура кипения практически совпадает с температурой вспышки. В случае этих веществ, повидимому, появлению вспышки предшествует образование значительных количеств паров, дальнейший разогрев которых приводит к воспламенению.

Характер вспышки этих веществ—более или менее быстрое горение. Существенно иную картину мы имеем в случае нитроглицерина, тепловая вспышка которого, как правило (за исключением некоторых особых случаев), происходит в виде резкого бризантного взрыва. Это обстоятельство естественно связать с тем, что температура кипения нитроглицерина много выше температуры вспышки. При разогреве нитроглицерина до температуры вспышки испарение мало и реакция развивается в конденсированной фазе, приводя к детонации ⁽¹⁾. (Не следует, однако, из этого делать вывода, что температура кипения нитроглицерина при атмосферном давлении является фикцией, не имеющей физического значения. Даже в этом случае, при быстром разогреве небольших объемов, учитывая существование периода задержки вспышки, возможно вскипание и образование значительного количества паров до вспышки.)

Из данных таблицы очевидно также влияние летучести на воспламенение и установление стационарного режима горения. Метил-нитрат, имеющий очень низкую температуру кипения, очень легко вспыхивает и горит; нитрогликоль поджечь более трудно, и, наконец, в случае веществ, кипящих свыше 300°С (тротил, пикриновая кислота), установление стационарного режима горения весьма затруднительно. Эта непосредственная зависимость воспламеняемости от летучести имеет место

только в случае простых, исследованных нами, веществ. Мы предполагаем, что в случае смесей, в частности, коллоидных, воспламеняемость тоже должна зависеть от летучести компонентов, но эта зависимость должна быть более сложной.

Ряд исследователей⁽⁴⁾, изучая поведение взрывчатых веществ в вакууме, установил, что некоторые взрывчатые вещества, преимущественно иницирующие, в вакууме детонируют, другие же, в том числе тротил, тэн, пикриновая кислота, не детонируют и не горят.

Мюраур⁽⁵⁾ связывает это обстоятельство с тем, что в случае веществ первой группы (иницирующие) имеет место распространение реакции путем разветвляющихся цепей, которые отсутствуют во второй группе веществ. Не обсуждая вопроса о правильности этого положения вообще, остановимся на приложении его к случаю воспламенения в вакууме. Из приведенной выше таблицы видно, что даже не в вакууме, а при давлении 2 мм рт. ст. максимальный возможный разогрев конденсированной фазы составляет у пикриновой кислоты 195° С (температура вспышки 310° С), у тротила 190° С (температура вспышки 300° С), у тэна 160° С (температура вспышки 215° С), у нитрогликоля 70° С (температура вспышки 200° С), у нитроглицерина 125° С (температура вспышки 200° С). Более интенсивный подвод тепла при этом давлении приводит лишь к более интенсивному кипению, температура же взрывчатого вещества не повышается, что мы неоднократно и наблюдали. Таким образом отсутствие воспламенения, в случае поджигания этих веществ в вакууме, связано с тем обстоятельством, что их в конденсированном состоянии просто нельзя достаточно разогреть, а газовая фаза, в которой могло бы возникнуть горение, практически отсутствует. Мюраур приводит еще ряд веществ второй группы, которые не горят и не детонируют в вакууме. В отношении этих веществ (тетрил, гексоген, азид натрия, азид бария и т. д.) мы не можем точно указать значения их упругости пара.

Все же мы думаем, что главной причиной отсутствия горения или детонации в вакууме у большинства веществ второй группы является то, что эти вещества, в противоположность веществам первой группы, обладают заметной летучестью, которая в условиях вакуума препятствует необходимому разогреву.

Эта работа, так же как и работа одного из авторов о горении кипящих взрывчатых веществ⁽²⁾, показывает, что летучесть, упругость паров, температура кипения при атмосферном давлении являются весьма важными константами взрывчатых веществ, определяющими в значительной степени поведение взрывчатых веществ при их поджигании, горении, тепловой вспышке.

Институт химической физики
Академия Наук СССР
Ленинград

Поступило
20 II 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Беляев, ЖФХ, 12, 93—99 (1938). ² А. Беляев, ДАН, XXIV, № 3, 253—255 (1939). ³ Т. Brandner, Ind. Eng. Chem., 30, 681—684 (1938).
⁴ Burlot, C. R., 20 Nov. 1223 (1933); Muraour et Schumacher, C. R., 1161 (1934). ⁵ Muraour, Mém. Art. Franç., 3f, 595 (1938); Muraour, Trans. Far. Soc., 34, 989—992 (1938).