

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. БЕЛЯЕВ

ПРОСТОЙ ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 4 IX 1940)

В работе автора совместно с Юзефович⁽¹⁾ показано, что летучесть взрывчатых веществ, в частности, их температура кипения при атмосферном давлении является важной константой, в значительной мере определяющей поведение большинства вторичных взрывчатых веществ при их поджигании, горении и тепловой вспышке. Выявилась необходимость широкого изучения летучести взрывчатых веществ при высоких температурах. Обычные методы измерения температур кипения [включая и тот, который был применен автором с Юзефович⁽¹⁾] являются по отношению к взрывчатым веществам малопригодными, так как за относительно долгое время нагревания, требуемое этими методами, во взрывчатом веществе возникает значительное разложение.

В настоящей работе автор предлагает следующий приближенный метод определения температуры кипения.

Если на металлический блок, нагретый до определенной температуры, поместить 1—2 мг летучего вещества, то это вещество через определенное время испарится. Опытным путем было установлено, что в случае весьма различных веществ (вода, гликоль, глицерин, толуол) при температуре блока, равной температуре кипения данного вещества, и при навеске 1—2 мг время улетучивания навески равно 4—5 сек. Возьмем теперь 1—2 мг вещества с неизвестной температурой кипения и будем наблюдать время улетучивания при разных температурах блока. Та температура, при которой улетучивание будет происходить за 4—5 сек., очевидно, и даст приближенное значение температуры кипения данного вещества. Конечно, этот метод неточен и может дать значительную ошибку, однако по отношению к взрывчатым веществам нужно иметь в виду, что, во-первых, температуры кипения большинства взрывчатых веществ неизвестны, при этом положении даже приближенная оценка может принести пользу; во-вторых, при проведении опыта мы имеем дело с ничтожным количеством взрывчатого вещества, прогрев, плавление и улетучивание которого происходят весьма быстро, и разложение, затрудняющее определение температуры кипения обычными методами, незначительно. Кроме того, предлагаемый метод весьма прост.

Как легко показать, по времени испарения можно определять не только температуру кипения, но и порядок величины теплоты испарения.

В самом деле, скорость улетучивания должна быть пропорциональной упругости пара. В свою очередь упругость пара

$$p = ce^{-\frac{\lambda}{RT}},$$

где λ —теплота испарения; следовательно,

$$\log \tau \cong \frac{\lambda \log e}{R} \cdot \frac{1}{T} + B, \quad (1)$$

где τ —время улетучивания капли.

Было экспериментально установлено, что, действительно, между логарифмом времени улетучивания и обратной абсолютной температурой существует линейная зависимость, что и позволяет вычислить теплоту испарения λ . Этот метод расчета был проверен на воде и дал, для интервала температур 60—90°, среднее значение 10 300 кал/моль, довольно близкое к точному для 75° (9 900 кал/моль). В прилагаемой таблице сопоставлены результаты, полученные обычным путем⁽¹⁾, с результатами из времени испарения. В таблице T_k — t -ры кипения, полученные обычным динамическим методом; T'_k — t -ры кипения, определенные по времени испарения; λ —теплоты испарения, вычисленные из данных, полученных динамическим методом [в статье автора с Юзефович⁽¹⁾, вследствие систематической ошибки при подсчете, даны неправильные, слишком низкие значения теплот испарения λ]; λ' —теплоты испарения—из данных по времени испарения. Цифры в скобках под значениями теплот испарения указывают, к какому интервалу температур (в °C) относятся эти значения.

	Вещество	T_k °C	T'_k °C	λ кал/моль	λ' кал/моль
1	Метил-нитрат	66,5	—	9 000 (0—48)	—
2	Нитрогликоль	199	200	14 500 (82,5—117)	14 000 (150—200)
3	Нитроглицерин	245	—	18 000 (126—143,5)	—
4	Тротил	300	315	22 000 (206—222)	19 000 (240—300)
5	Пикриновая кислота	325	325	25 000 (196,5—233)	19 000 (280—330)
6	Тетрил	—	255	—	27 000 (210—250)
7	Тринитробензол	315	300	19 500 (179—215)	18 000 (250—300)
8	Тэн	210	225	43 000 (159—164,5)	35 000 (182—222)
9	Гексоген	—	275	—	35 000 (242—282)
10	Динитротолуол	—	280	—	17 000 (235—275)
11	Мононитротолуол	—	210	—	~ 10 000 (170—210)
12	Тринитрокрезол	—	305	—	18 000 (240—300)
13	Тринитроанизол	—	310	—	15 000 (230—310)
14	Тринитроанилин	—	330	—	—
15	Тринитротрихлорбензол	—	270	—	13 000 (210—260)
16	Динитронафталин	—	~300	—	—

Из данных таблицы видно, что оба метода дают для температур кипения близкие значения: для тротила, тэна и тринитробензола данные по времени испарения, повидимому, ближе к истинным значениям. Удовлетворительным следует считать также согласие между теплотами испарения. Как правило, из времени улетучивания получаются несколько меньшие значения теплот испарения, что отчасти следует приписать тому, что λ , определенное из времени улетучивания, относится к более высоким температурам, а с увеличением температуры, как известно, теплота испарения уменьшается. Следует принять, что возможная ошибка при применении приближенного метода не превышает 5% для температуры кипения и 10% для теплоты испарения при том условии, что применяются стандартные навески.

Предлагаемый метод определения температур кипения основан на скорости «исчезания» навески вещества, причем предполагается, что это исчезание вызвано испарением. Если исчезание навески вызвано другими причинами, то полученная «температура кипения» будет, понятно, фиктивной. Однако, помимо испарения, можно представить еще только одну возможность—разложение. Мы исследовали в аналогичных условиях поведение нелетучих взрывчатых веществ: гремучей ртути и пироксилина. В обоих случаях навески вещества лежали в течение нескольких минут без заметного «исчезания», изменяясь несколько в цвете, до тех пор пока не происходила их вспышка. В наших условиях (1—2 мг на нагретом металлическом блоке) вспышка происходила у гремучей ртути при 175° и у пироксилина при 225—230°. В случае веществ, летучих даже при температурах на 50—80° ниже их температур кипения (следовательно, для большинства вторичных взрывчатых веществ на 50—80° ниже их температуры вспышки), 1—2 мг исчезают, самое большее, за несколько минут. При температуре кипения, как уже указывалось выше, время улетучивания равно 4—5 сек. Если температура блока на 40—70° выше температуры кипения, происходит весьма быстрое улетучивание (1—1,5 сек.), зачастую сопровождающееся шипением и образованием заметного облачка паров, без появления пламени. Из всего изложенного видно, что в данных условиях поведение веществ летучих резко отличается от поведения веществ нелетучих и «исчезание» вследствие разложения легко можно отличить от «исчезания», вызванного испарением. Следовательно, описанный выше метод можно рекомендовать для приближенного определения температуры кипения и теплоты испарения летучих взрывчатых веществ.

Институт химической физики
Академии Наук СССР
Ленинград

Поступило
7 IX 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Беляев и Н. Юзефович, ДАН, XXVII, 131—133 (1940).

* Если пироксилин долго держать при температуре, очень близкой к температуре вспышки при наших условиях, то в нем постепенно возникает разложение с образованием жидкой фазы, летучесть которой, при данных температурах, не велика.