

УДК 544.431.7+547.332

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 5. УПРУГОСТЬ ПАРОВ И РЕАКЦИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2024 г. Г. М. Назин¹, А. И. Казаков^{1*}, Т. С. Ларикова¹,
А. В. Набатова¹, Н. Н. Волкова¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023;
после доработки 16.03.2023;
принята в печать 20.03.2023

Манометрическим методом определена упругость паров 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) в интервале температур 140–160 °С. Установлена корреляционная зависимость $\log P_{\text{упр}}$ от $1/T$, которая позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значение $P_{\text{упр}}$ в интервале температур 100–200 °С. Кинетика реакции в газовой фазе измерена при температурах 200–230 °С и $m/V = 10^{-3}–10^{-4}$ г/см³. Обнаружено, что в этих условиях параллельно с обычной мономолекулярной реакцией изомеризации в аци-форму идет цепной процесс прямого окисления FOX-7 посредством NO₂. Следствием этой реакции являются значительное понижение наблюдаемой энергии активации и появление зависимости скорости от условий проведения опытов. Представлена схема основных этапов цепной реакции и определены условия, необходимые для протекания этой реакции.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (FOX-7), упругость паров, реакция в газовой фазе, цепной механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X24050027

ВВЕДЕНИЕ

Разложение 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) сопровождается сублимацией вещества и быстрой реакцией в газовой фазе [1]. Этот эффект хорошо заметен при температурах порядка 200 °С и проявляется только на ранних стадиях разложения. Основная особенность реакции разложения FOX-7 заключается в том, что при его распаде в парах наряду с легкими газами образуются нелетучие соединения, которые осаждаются на поверхности кристаллов в виде пленки, препятствующей сублимации. Согласно [1], при 200 °С пленка образуется за время прогрева, давление насыщенных паров $P_{\text{упр}}$ составляет не более 20 Торр, и при степени заполнения сосуда веществом $m/V = 10^{-3}$ г/см³ за счет газофазной реакции распадается 10% вещества. Чтобы оценить роль этой реакции в других условиях, необходимо найти зависимость $P_{\text{упр}}$ от температуры и определить кинетические параметры реакции разложения в газовой фазе.

Измерению $P_{\text{упр}}$ препятствуют два фактора – наличие в образце адсорбированных газов и об-

разование пленки. В работе [1] показано, что кристаллы FOX-7 размером 0.1–1.0 мм хорошо адсорбируют атмосферные газы (в том числе пары воды), полностью удалить которые из кристалла не удается даже при выдержке в течение 15 мин в вакууме 0.1 Торр при 110 °С. В закрытых сосудах при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ при нагревании до 200 °С давление вышедших адсорбированных газов ($P_{\text{алс}}$) обычно составляет 50–100 Торр. При охлаждении до комнатной температуры вместе с конденсацией паров вещества происходит частичная адсорбция примесных газов. Разделить эти процессы невозможно. Если же предварительное откачивание провести при 180–200 °С, то $P_{\text{алс}}$ значительно уменьшается, однако в этом случае при последующем нагревании сами пары почти полностью перестают выходить в объем сосуда. Это может быть связано с тем, что удаление адсорбированных газов (особенно воды) с поверхности кристалла значительно облегчает конденсацию твердых продуктов, и пленка образуется так быстро, что пары вещества не успевают заполнить сосуд до равновесного давления $P_{\text{упр}}$.

Высокая адсорбционная способность FOX-7 связана, по-видимому, со слоистой структурой кристаллов [2]. Расстояние между слоями составляет 35 нм, и в межслойное пространство легко входят все атмосферные газы, включая пары воды. Последняя может удерживаться в кристалле водородными связями, поэтому она с трудом удаляется при откачивании и, закупоривая микропоры, препятствует выходу других газов.

Измерить $P_{\text{упр}}$ для образцов, из которых нельзя удалить адсорбированные газы откачиванием при комнатной температуре, невозможно. Единственный выход заключается в том, чтобы найти образец с низким содержанием адсорбированных газов, так чтобы $P_{\text{адс}}$ отсутствовало или было хотя бы сопоставимым с $P_{\text{упр}}$. В последнем случае, используя то обстоятельство, что $P_{\text{упр}}$ от m/V не зависит, а $P_{\text{адс}}$ уменьшается обратно пропорционально m/V , можно, сильно уменьшив степень заполнения сосуда, снизить $P_{\text{адс}}$ до величины, пренебрежимо малой по сравнению с $P_{\text{упр}}$.

Что касается реакции разложения то, как показано в работе [1], при 200 °С и $m/V \sim 10^{-3}$ г/см³ эта реакция идет по уравнению 1-го порядка; константа скорости равна $2.9 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и практически не зависит от присутствия посторонних газов. При других температурах опыты не проводились.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Упругость паров

Измерение $P_{\text{упр}}$, так же как и последующее кинетическое исследование реакции разложения в газовой фазе, выполнено манометрическим методом. Использовались обычные реакционные сосуды, имеющие серповидные мембраны с высокой чувствительностью [3], и жидкостной термостат, заполненный силиконовым маслом с рабочей температурой до 250 °С.

Сначала, следуя упомянутым выше рекомендациям, был проведен поиск образца, имеющего низкое значение $P_{\text{адс}}$ после предварительного откачивания при комнатной температуре в течение 15 мин. Лучший результат показал образец с размером частиц менее 10 мкм. В сосуде объемом $V = 3.7$ см³ и массой $m = 20$ мг при 160 °С над этим образцом создается давление, составляющее 4 Торр, а в сосуде с $V = 50$ см³ — только 2 Торр. Отношение m/V изменяется в 13.5 раз. Таким образом, давление $P_{\text{адс}}$ в большом сосуде состав-

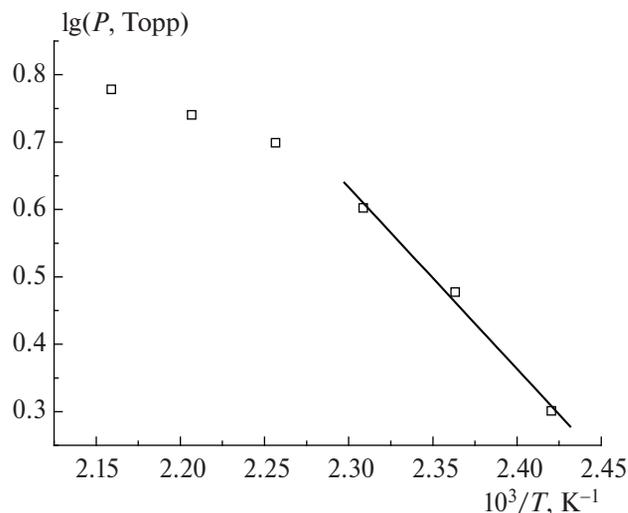


Рис. 1. Зависимость наблюдаемого давления паров FOX-7 от температуры.

ляет 0.15 Торр, а $P_{\text{упр}}$ — 1.85 Торр, и с ошибкой меньше 10% можно принять, что $P_{\text{упр}}$ при 160 °С равно 2 Торр. В этих условиях и было проведено измерение давления паров при температурах 140–190 °С. Процедура измерения: подготовленный сосуд опускали в термостат, нагретый до заданной температуры. Спустя 5 мин (это время прогрева сосуда, включая мембрану, которая не имеет прямого контакта с теплоносителем) измеряли давление, охлаждали сосуд до 20 °С, температуру термостата поднимали на 10 град, и повторяли измерение. Давление при комнатной температуре во всех случаях падало до нуля. Погрешность измерения давления составляет 0.5 Торр. В пределах этой точности результаты измерения давления в большом сосуде хорошо воспроизводятся. Полученные данные показаны на рис. 1. Как видно из этого рисунка, ожидаемая линейная зависимость $\lg P$ от $1/T$ соблюдается только в интервале 140–160 °С. Выше этой температуры выход паров в объем сосуда резко ограничивается. Единственной причиной этого может быть образование на поверхности образца пленки продуктов распада. Отсюда можно заключить, что уже при 160 °С скорость реакции достаточна для того, чтобы продукты разложения, накопившиеся за время измерения, могли закрыть пленкой всю поверхность образца.

Корреляционная зависимость $\lg P_{\text{упр}}$ от $1/T$, проведенная по точкам, соответствующим температурам 140, 150 и 160 °С, имеет вид

$$\lg(P_{\text{упр}}, \text{Торр}) = (6.8 \pm 0.5) - (2700 \pm 200)/T. \quad (1)$$

Таблица 1. Давление паров FOX-7 при разных температурах

T, °C	P, Торр	
	Эксперимент	Расчет по (1)
230	–	27.0
220	–	21.0
200	–	12.3
190	6.0	9.3
180	5.5	6.9
170	5.0	5.1
160	4.0	3.7
150	3.0	2.6
140	2.0	1.8
100	–	0.4
80	–	0.1

Сравнение опытного и рассчитанного по уравнению (1) давления паров при разных температурах приведено в табл. 1.

Следует отметить, что из-за небольшого температурного интервала, в котором была измерена $P_{\text{упр}}$, и возможного влияния на сублимацию пленки продуктов газофазного распада уже при 160 °C уравнение (1) следует рассматривать как приближенное. Тем не менее значения $P_{\text{упр}}$, рассчитанные по уравнению (1), должны быть близки к реальным.

Зная упругость паров при 160 °C, можно сделать приближенную оценку времени образования пленки ($\tau_{\text{пл}}$) в условиях измерения $P_{\text{упр}}$. Объем образца массой $m = 20$ мг при насыпной плотности 1.0 г/см³ равен $2 \cdot 10^{-2}$ см³. При кубической форме образца его поверхность равна 0.44 см². При диаметре молекулы 10 Å на этой поверхности умещается $7 \cdot 10^{-11}$ молей вещества. В то же время в газовой фазе в объеме 50 см³ при 160 °C и $P = 4$ Торр будет находиться $7 \cdot 10^{-6}$ молей, т.е. в 10^5 раз больше, чем на поверхности образца. Чтобы продукты разложения могли закрыть поверхность образца в 10 слоев, глубина реакции должна составлять 0.01%. Константу скорости в газовой фазе (k_r) можно оценить, приравняв ее к константе скорости реакции в растворе (k_p), которая была получена в работе [4]:

$$k_p, \text{ c}^{-1} = 10^{11.9} \exp\left(\frac{-149 \cdot 10^3}{RT}\right), \quad (2)$$

$$R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

В [4] показано, что разложение FOX-7 в разбавленных растворах в наименьшей степени под-

вержено действию побочных факторов. Первая стадия, представляющая собой идущую по согласованному механизму изомеризацию FOX-7 в ациформу, является лимитирующей, и ее скорость не зависит от полярности растворителя [4]. Для реакций такого типа k_r должна быть близка k_p . Таким образом, из (2) получаем, что при 160 °C и $k_r \approx k_p = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ время разложения на 0.01% составляет около 2 мин. Эта величина примерно соответствует времени образования пленки при измерении $P_{\text{упр}}$. Расчет сделан исходя из предположения о кубической форме образца с гладкой поверхностью. Любое изменение формы и неоднородность поверхности будут приводить к увеличению $\tau_{\text{пл}}$. Однако принятое в расчете завышенное требование к толщине пленки может компенсировать этот эффект.

Подобного рода расчеты можно сделать для приблизительной оценки $\tau_{\text{пл}}$ при разных температурах и других значениях m/V . Представляет также интерес оценить, за какое время может образоваться пленка не только на внешней, но и на внутренней поверхности образца, т.е. на поверхности всех кристаллов, из которых состоит образец. Отметим, что для точного вычисления количества вещества в газовой фазе, особенно при больших значениях m/V , необходимо знать свободный объем сосуда (V_0), не занятый твердым веществом, $V_0 = V - m/\rho$, где ρ – плотность вещества (1.85 г/см³ для FOX-7). В качестве примера приведем расчет $\tau_{\text{пл}}$ на внешней и внутренней поверхности образца при $m/V = 1$ г/см³ (160 °C, $V = 50$ см³, $m = 50$ г, длина ребра куба $L = 3.68$ см, размер кристаллов $l = 0.01$ см, $P_{\text{упр}} = 4$ Торр, объем навески – 27 см³, $V_0 = 23$ см). При указанных размерах площадь внешней поверхности ($S_{\text{вн}}$) твердого образца составит 81 см², т.е. увеличится по сравнению с $S_{\text{вн}} = 0.44$ см², характерной для $m/V = 4 \cdot 10^{-4}$ г/см³, в 185 раз. Соответственно, $\tau_{\text{пл}}$ возрастет при этом с 2 мин примерно до 400 мин. Площадь внутренней поверхности ($S_{\text{внут}}$) связана с $S_{\text{вн}}$ простым соотношением: $S_{\text{внут}}/S_{\text{вн}} = L/l$, где L и l – средние размеры образца и кристаллов. При указанных значениях $S_{\text{вн}}$, L и l имеем $S_{\text{внут}}/S_{\text{вн}} = 368$. Примерно во столько же раз должно возрасти $\tau_{\text{пл}}$ для покрытия внутренней поверхности. С учетом времени образования пленки на внешней поверхности, для покрытия пленкой всех кристаллов, лежащих внутри образца, потребуется не менее 100 дней.

Кинетика реакции

Примеры кинетических кривых разложения в координатах $(P - P_0) - t$ при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ приведены на рис. 2, где P_0 – давление газов, выделившихся к моменту прогрева сосуда, т.е. через 5 мин после погружения сосуда в термостат. Из рис. 2 видно, что при 200 °С реакция практически до конца описывается уравнением 1-го порядка. Однако при 220 °С и особенно при 230 °С первому порядку соответствуют только начальные участки кинетических кривых. Отклонение является следствием влияния реакции в твердой фазе, которая при этих температурах идет с сильным ускорением. При температурах выше 230 °С и $m/V = 10^{-3}$ г/см³ газовая и твердофазная реакции сливаются в один процесс. После начального скачка давления идет реакция 1-го порядка, в ходе которой происходит полное разложение вещества с выделением 5 молей газообразных продуктов. По-видимому, пленка продуктов в этих условиях вообще не образуется, и разложение в газовой фазе идет при непрерывной сублимации вещества.

Условия проведения опытов, значения начального скачка давления P_0 и констант скорости 1-го порядка приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что при 200 °С значение P_0 не превышает величины $P_{\text{упр}}$, рассчитанной по формуле (1). Однако при 220 °С и особенно при 230 °С величина P_0 становится уже очень большой – 105 и 445 Торр соответственно. Такое давление намного превышает ожидаемые значения $P_{\text{упр}}$ и $P_{\text{алс}}$, и поэтому

Таблица 2. Условия опытов и константы скорости реакции в газовой фазе

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$m, \text{мг}$	$V, \text{см}^3$	$m/V \cdot 10^4, \text{г/см}^3$	$P_0, \text{Торр}$	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
1	190	10,3	10	10	8	0.96
2	200	6.3	6.3	10	10	2.1
3	200	53	54	9.8	12	3.5
4	200	58	58	10	12	3.2
5	200	1.1	9.1	1.2	5	3.9
6	200	1.4	50	0.28	2	4.6
7*	214.4	9.7	7.5	13	–	3.5
8*	214.4	6.1	7.5	8.1	–	3.8
9*	214.4	11.2	7.5	15	–	3.5
10*	214.4	3.9	7.5	5.2	–	5.4
11	220	6.3	6.4	9.8	105	7.3
12	230	7.0	6.9	11	445	17

* Калориметрический метод.

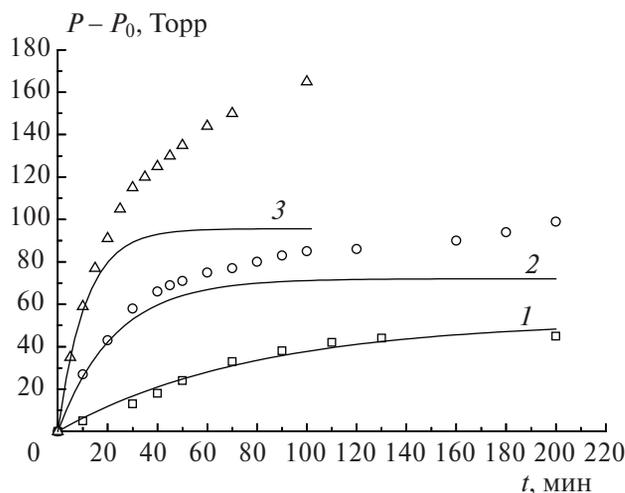


Рис. 2. Примеры кинетических кривых при разложении FOX-7 в паровой фазе при температурах 200 (1), 220 (2) и 230 °С (3). Точки – эксперимент, сплошные линии – описание эксперимента по уравнению реакции 1-го порядка.

можно полагать, что оно создается продуктами разложения, которые образуются за время прогрева. Быстрый распад за время прогрева родственен описанному в работе [1] явлению вспышки сильно измельченных кристаллов FOX-7 при нагревании их до 200 °С. Причина этих явлений одинаковая: при осаждении продуктов из газовой фазы выделяется теплота конденсации, происходит локальный разогрев поверхности, который стимулирует сублимацию и скорость реакции.

Из опытов, проведенных при 200 °С, следует, что константа скорости не сильно, но вполне заметно возрастает при уменьшении m/V , а также при увеличении объема сосуда при постоянном значении m/V . Аррениусовская зависимость, проведенная по точкам, соответствующим $m/V = 10^{-3}$ г/см³ при $V \approx 7$ см³, имеет вид

$$k_t, \text{с}^{-1} = 10^{11.2 \pm 0.7} \exp\left[-(135.5 \pm 6.1) \cdot 10^3 / RT\right],$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град.} \quad (3)$$

Энергия активации для k_t при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ на 14 кДж/моль меньше, чем для k_p . По-видимому, при $m/V < 10^{-3}$ г/см³ эта разница будет увеличиваться. Значение k_t , вычисленное по уравнению (3), при 200 °С и $m/V = 10^{-3}$ г/см³ в 6 раз больше, чем величина k_p в растворе, найденная по формуле (2), и с уменьшением температуры эта разница будет расти. В то же время, как было

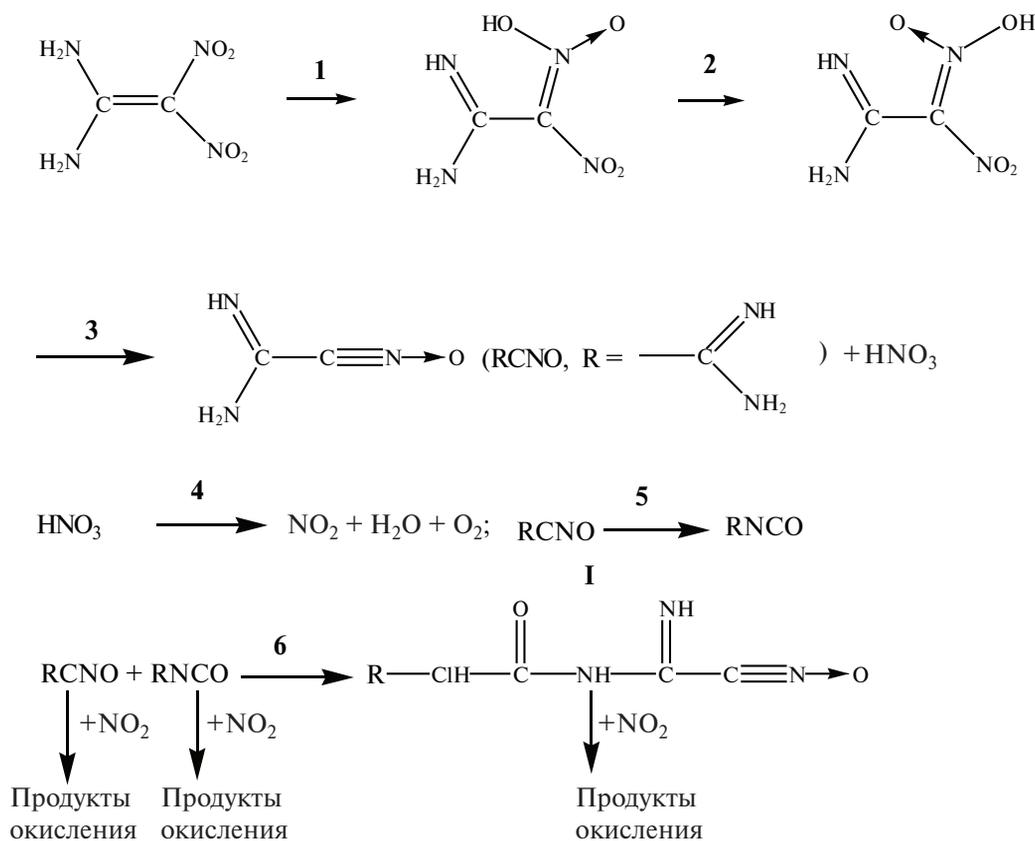


Рис. 3. Схема реакций при разложении FOX-7 в конденсированной фазе.

показано выше, переход реакции разложения FOX-7 из раствора в газовую фазу не должен сопровождаться значительным изменением константы скорости и энергии активации реакции разложения. Это различие, наряду с зависимостью k_r от m/V , дает повод предположить, что в газовой фазе одновременно с обычной мономолекулярной изомеризацией FOX-7 в ациформу идет более быстрый побочный процесс. Само строение FOX-7 подсказывает, что этим процессом может быть окислительное расщепление FOX-7 под действием NO_2 . Известно (см., например, [6]), что NO_2 очень легко, уже при комнатной температуре, присоединяется к олефинам с образованием нитрозонов $>\text{C}(\text{ONO})(\text{NO}_2)\text{C}<$. Эта реакция идет в две стадии и имеет свободнорадикальный механизм. Кроме того, установлено, что скорость присоединения NO_2 к диеновым соединениям на 5 порядков превышает скорость реакции с этиленом. При нагревании нитрозонов происходит расщепление связи $\text{C}-\text{C}$ с окислением атомов углерода до CO и образованием свободных C -радикалов.

Предложенный в работе [1] механизм разложения FOX-7 в конденсированной фазе, основные

стадии которого воспроизведены на рис. 3, предполагает, что основное тепловыделение при разложении дают как раз реакции окисления посредством NO_2 таких ненасыщенных продуктов распада, как нитрилоксид $\text{RC}=\text{N} \rightarrow \text{O}$, изоцианат $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ и соединение I. При разложении в растворе или в твердом состоянии все эти вещества находятся в смеси с FOX-7 в одной фазе и, будучи более реакционноспособными, чем FOX-7, защищают его от реакции с NO_2 .

Применительно к распаду в парах эта схема требует корректировки. Дело в том, что в газовой фазе показанные на схеме реакции (1–3, 5, 6) (рис. 3) протекают с большой скоростью, все активные продукты распада выводятся из газовой фазы в виде нелетучего соединения I или продуктов его дальнейшего превращения и не препятствуют реакции паров FOX-7 с NO_2 .

Механизмы окисления FOX-7 и продуктов его распада по существу являются одинаковыми. Разница заключается в том, что, реагируя с NO_2 , продукты распада только связывают его, а реакция NO_2 с FOX-7, который содержит две группы NO_2 , может протекать по цепному механизму. Из

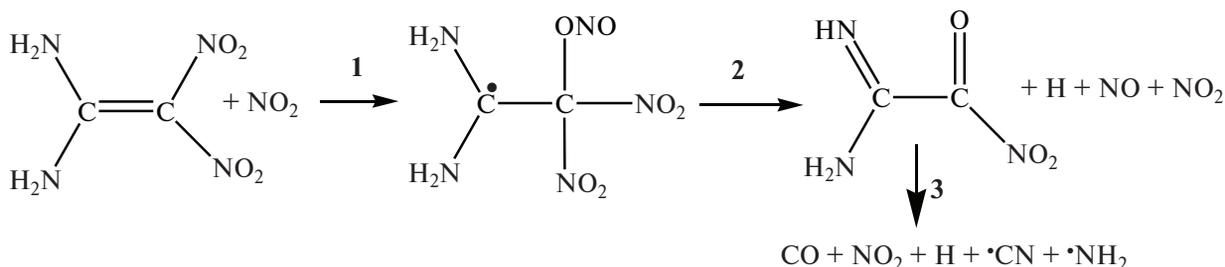


Рис. 4. Схема реакций при разложении FOX-7 в паровой фазе.

схемы, на которой представлен начальный этап реакции NO_2 с FOX-7, видно (рис. 4), что уже после второй и третьей стадии получается CO, восполняется израсходованная молекула NO_2 и образуется набор частиц, который состоит из NO, NO_2 , двух атомов H, радикалов $\cdot\text{CN}$ и $\cdot\text{NH}_2$. Из этих частиц легко можно получить конечные продукты разложения – H_2O , HCN, $(\text{CN})_2$, N_2O , NO, NH_3 . Все эти соединения обнаружены при качественном анализе продуктов газофазного распада FOX-7 масс-спектрометрическим методом [7]. Такие же соединения будут получаться и при окислении вторичных продуктов мономолекулярного распада FOX-7. По составу продуктов цепная и нецепная реакции неразличимы.

Своеобразие цепного разложения FOX-7 заключается в том, что сам FOX-7 является одновременно инициатором и субстратом реакции, а продукт его распада – NO_2 – выполняет роль активного центра. Рекомбинация или обрыв на стенке сосуда в случае NO_2 невозможны. Ингибитором мог бы быть более реакционноспособный нитрилоксид RCNO. Однако нитрилоксид очень быстро превращается в изоцианат и другие продукты, имеющие сопряженные связи, которые конденсируются на поверхности образца и выводятся из зоны реакции. Остается только предположить, что обрыв цепи происходит в результате гетерогенной реакции взаимодействия NO_2 с пленкой на поверхности образца. При уменьшении площади поверхности образца, на которую осаждается пленка, скорость обрыва цепи уменьшается, и поэтому скорость реакции возрастает. Это соответствует наблюдающемуся в эксперименте росту скорости при уменьшении m/V . Наоборот, можно ожидать, что при больших значениях m/V эффективность реакции ингибирования будет увеличиваться, роль цепной реакции станет незначительной и константа скорости газофазного распада будет описываться уравнением (2), а не (3). Таким образом, цепной распад может идти

только в отсутствие твердой фазы или при очень малых значениях m/V .

Отметим, что, согласно схеме реакций, представленной на рис. 3, носитель цепи NO_2 образуется не сразу из молекулы FOX-7, а через распад промежуточного продукта, которым является HNO_3 . Поэтому цепная реакция должна иметь период индукции. В экспериментах при температурах порядка 200°C этот период не фиксируется, по-видимому, из-за того, что его величина не превышает время прогрева. Образованию NO_2 предшествует образование нитрилоксида, изоцианата и всех остальных продуктов, которые осаждаются на поверхности твердого вещества. Цепной процесс начинается и идет уже в присутствии некоторого количества ингибитора. Возможно, что из-за сравнительно небольшой скорости гетерогенной реакции твердая фаза как ингибитор не отличается большой эффективностью, поэтому есть зависимость длины цепи от площади поверхности твердого образца.

Несмотря на то, что константа скорости k_t значительно превышает k_{TB} , газофазный распад не может оказать существенного влияния на стабильность FOX-7 при больших значениях m/V . Константа скорости разложения в твердой фазе, определенная в работе [8], имеет вид

$$k_{\text{TB}}, \text{c}^{-1} = 10^{11.3} \exp(-160 \cdot 10^3/RT),$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \quad (4)$$

При 160°C и $m/V = 0.5 \text{ г/см}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 25 \text{ г}$ имеем количество вещества в твердой фазе $m_{\text{TB}} = 0.17 \text{ М}$, а в газовой фазе $m_{\text{Г}} = 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; константа скорости $k_{\text{TB}} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, а вычисленная по уравнению (2) $k_{\text{Г}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Скорость реакции в твердой фазе $w_{\text{TB}} = m_{\text{TB}} k_{\text{TB}} \approx 10^{-9} \text{ моль/с}$. Соответственно, $w_{\text{Г}} = m_{\text{Г}} k_{\text{Г}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/с}$. Скорость реакции в парах почти на 3 порядка ниже, чем в твердой фазе. Эта разница будет уменьшаться с понижением температуры, но ни в каких условиях вклад газофазного распада в общую скорость разложения FOX-7 не превысит 1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Манометрическим методом измерена упругость паров FOX-7 в интервале температур 140–160 °С. Установлена корреляционная зависимость $\log(P_{\text{упр}}, \text{Торр}) = (6.8 \pm 0.5) - (2700 \pm 200)/T$, которая позволяет с удовлетворительной точностью оценивать значение $P_{\text{упр}}$ в интервале температур 100–200 °С. Реакция в газовой фазе исследована при температурах 200–230 °С и $m/V = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ г/см}^3$. В этих условиях свойственная FOX-7 мономолекулярная изомеризация в ациформу преобладает только на ранних стадиях процесса. Затем ее заменяет окислительное взаимодействие FOX-7 с NO_2 , которое идет по цепному механизму. При этом FOX-7 является одновременно инициатором и субстратом реакции, а NO_2 выполняет роль активного центра. Обрыв цепи происходит за счет гетерогенной реакции NO_2 с твердыми продуктами распада FOX-7, осаждающимися на поверхности кристаллов. Поэтому цепная реакция может проявляться только при небольших значениях m/V . Полученные данные позволяют приближенно оценивать давление паров FOX-7 при разных температурах, время образования пленки на внешней и внутренней поверхностях образца, скорость газофазной реакции в разных условиях и ее влияние на термическую стабильность твердого FOX-7.

Работа выполнена в рамках госзаданий (темы № АААА-А19-119101690058-9 и № АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21060121>
2. Bellamy A.J. // Struct. Bond. 2007. V. 125. P. 1.
https://doi.org/10.1007/430_2006_054
3. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966. С. 15.
4. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
5. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
6. Розловский А.И. Основы техники взрывобезопасности при работе с газами и парами. Изд. 2. М.: Химия, 1972.
7. Krisyk B.E., Sypko T.M., Zakharov V.V. et al. // J. Energetic Mater. 2021. V. 42. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/07370652.2021.2017076>
8. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21070050>

KINETICS OF DECOMPOSITION OF 1,1-DIAMINO-2,2-DINITROETHYLENE (FOX-7).

5. VAPOR PRESSURE AND REACTION IN THE GAS PHASE

G. M. Nazin¹, A. I. Kazakov^{1*}, T. S. Larikova¹, A. V. Nabatova¹, N. N. Volkova¹¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

The pressure of β -FOX-7 vapors in the temperature range 140–160 °C was determined by the manometric method. The correlation dependence of $\log P_{\text{vap}}$ on $1/T$ has been established, which makes it possible to estimate the value of P_{vap} with satisfactory accuracy in the temperature range of 100–200 °C. The kinetics of the reaction in the gas phase was measured at temperatures of 200–230 °C and $m/V = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. It was found that under these conditions, in parallel with the usual monomolecular isomerization reaction into aci-form, a chain process of direct oxidation of FOX-7 by NO_2 proceeds. The consequence of this reaction is a significant decrease in the activation energy observed and the appearance of rate dependence on the experimental conditions. The scheme of the main stages of the chain reaction is presented and the conditions necessary for the manifestation of this reaction are determined.

Keywords: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene, vapor pressure, reaction in the gas phase, chain mechanism.

REFERENCES

1. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Goncharov T.K., Kazakov A.I., Nabatova A.V., Shastin A.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 483.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121030283>
2. Bellamy A.J. // Struct. Bond. 2007. V. 125. P. 1.
https://doi.org/10.1007/430_2006_054
3. Andreev K.K. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives. Moscow: Nauka, 1966 [in Russian].
4. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Kazakov A.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 72.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
5. Galperin L.N., Kolesov Yu.R., Mashkinov L.B., Turner Yu.E. // Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry. Tbilisi: Metsniereba, 1973 [in Russian].
6. Rozlovsky A.I. Fundamentals of explosion safety techniques when working with gases and vapors. Moscow: Chemistry, 1972 [in Russian].
7. Krisyk B.E., Sypko T.M., Zakharov V.V. et al. // J. Energetic Mater. 2021. V. 42. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/07370652.2021.2017076>
8. Nazin G.M., Dubikhin V.V., Goncharov T.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 604.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040059>