

Ф. БОУДЕН  
А. ИОФФЕ

**Б**ЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ  
В ТВЕРДЫХ  
ВЕЩЕСТВАХ

# Fast Reactions in Solids

F. P. BOWDEN

and

A. D. YOFFE

London

Butterworths Scientific Publications

1958



Ф. БОУДЕН,  
А. ИОФФЕ

# Быстрые реакции В Твердых веществах

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. техн. наук Г. Н. БЕСПАЛОВА

и

канд. техн. наук Б. Н. КОНДРИКОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

акад. И. В. ОБРЕИМОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1962



## О Т И З Д А Т Е Л Ъ С Т В А

В книге Ф. Боудена и А. Иоффе «Быстрые реакции в твердых веществах» рассматриваются вопросы, касающиеся взрыва в конденсированной фазе и быстрых реакций, протекающих в кристаллах. В ней обобщаются исследования, явившиеся продолжением и дальнейшим развитием работ, которые освещались в первой монографии авторов «Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах», изданной в русском переводе в 1955 г.

В основном здесь рассматривается механизм взрыва частицы твердого взрывчатого вещества при действии тепловых, световых и механических импульсов, а также ядерного излучения. В книге приводятся доказательства того, что основной вид взрыва — это тепловой взрыв, причем началом взрыва является возникновение очага разогрева. Изложение основано главным образом на экспериментальных работах самих авторов и их сотрудников. Эти работы проводились при использовании современных методов и средств научных исследований — электронной микроскопии, высокоскоростной киносъемки и различных методов ядерной физики. Успешному проведению работы в немалой степени способствовали наблюдательность и изобретательность экспериментаторов.

Несомненным достоинством книги является знакомство авторов с работами советских ученых.

Книга представляет большой интерес для широкого круга специалистов и позволит ознакомиться с различными методами и результатами исследований, а также с толкованием ряда явлений, сопровождающих инициирование и развитие взрыва.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мы очень высоко расцениваем представившуюся возможность написать короткое предисловие к переводу нашей монографии на русский язык. Изучение быстрого разложения твердых веществ весьма интересно как в теоретическом, так и в практическом отношении, и наши представления о реакциях вещества в твердом состоянии постоянно расширяются. Насколько было возможно, мы постарались включить в монографию результаты других исследователей, работающих в этой области. Однако основное внимание было уделено исследованиям, проведенным в Кембридже, а наиболее полное отражение в книге нашли собственные идеи ее авторов. Советские исследователи внесли значительный вклад в эту область науки и техники, но мы, по-видимому, недостаточно хорошо знакомы с их работами, особенно с последними из них. Это обусловлено главным образом трудностью языка, и мы надеемся, что перевод русских и английских книг позволит восполнить пробелы в наших знаниях и представлениях.

*Ф. Боуден, А. Иоффе*



ПРЕДИСЛОВИЕ  
К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В предыдущей монографии «Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах» приведены некоторые результаты экспериментальных исследований, касающихся механизма инициирования взрыва в жидкости или в твердом веществе. Предлагаемая монография посвящена новым исследованиям в этой области, в частности изучению механизма разложения кристаллов взрывчатых веществ при действии тепла, света, удара или ядерного излучения. Разложение может начаться медленно, а затем его скорость может очень сильно возрасти. Изучение таких процессов сопряжено с известными экспериментальными трудностями, но за последние годы были найдены новые, более совершенные средства, с помощью которых их можно преодолеть.

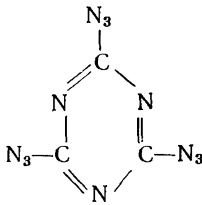
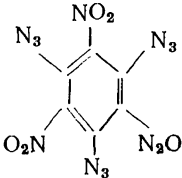
В этой книге описаны главным образом экспериментальные исследования, причем в основном — работы самих авторов и их сотрудников. Ранние стадии разложения изучались с помощью электронного микроскопа высокой разрешающей способности и электронографии, быстрые реакции — с помощью высокоскоростной съемки и электронной аппаратуры. Совершенно очевидно, что наши знания в области физики и химии разложения твердых веществ еще далеко не полны. В частности, это относится к развитию и распространению быстрых реакций, так как

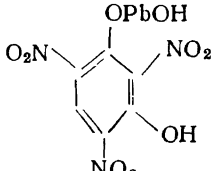
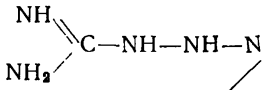
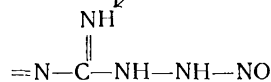
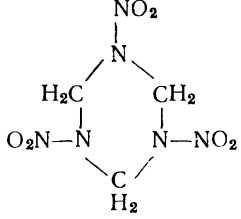
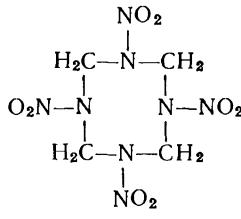
экспериментальные трудности при их изучении особенно велики. Тем не менее затронутые в этой книге проблемы представляют несомненный общий интерес с точки зрения изучения свойств вещества, находящегося в твердом состоянии. В настоящее время, когда желательно точно регулировать процесс горения взрывчатых веществ, они приобретают и некоторое практическое значение. Многочисленные проблемы, оставшиеся нерешенными, для своего экспериментального решения требуют известного мастерства и изобретательности. Следует надеяться, что предлагаемая книга в какой-то степени будет стимулировать исследования такого рода.

*Ф. Боуден, А. Иоффе*



## Наименования и формулы некоторых соединений

Наименование	Формула	Температура плавления, °C
<b>I. Иницирующие взрывчатые вещества</b>		
Азид кадмия	$Cd(N_3)_2$	Взрывается
Азид меди	$CuN_3$ или $Cu_2(N_3)_2$	Плавится при $\sim 205$ , а затем взрывается
Азид свинца	$Pb(N_3)_2$	Взрывается
Азид ртути (II)	$Hg(N_3)_2$	Плавится при $\sim 195$ и взрывается при $\sim 460$
Азид ртути (I)	$Hg_2(N_3)_2$	Плавится при $\sim 210$ , а затем взрывается
Азид калия	$KN_3$	350
Азид серебра	$AgN_3$	251; взрывается вы- ше температуры плавления
Азид таллия	$TlN_3$	334
Циануртриазид		94
Тринитротриазидобензол		131
Нитрид серебра	$Ag_3N$	Взрывается
Ацетиленид меди	$Cu_2C_2$	»
Ацетиленид се- ребра	$Ag_2C_2$	»

Наименование	Формула	Температура плавления, °С
Гремучая ртуть Фульминат серебра	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$ $\text{AgCNO}$	Взрывается Взрывается немного выше температуры плавления (~230)
Стифнат свинца	Вероятная формула 	Взрывается
Йодистый азот	$\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ 	»
Тетразен		»
<b>II. Вторичные взрывчатые вещества</b>		
Гексоген (циклотриметилтринитрамин)		202
Октоген (циклотетраметилтетранитрамин)		̸, ~ 279

Наименование	Формула	Температура плавления, °С
Нитроглицерин (глицеринтринитрат)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	13,2—13,5
Тэн (тетранитрат пентаэритрита)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{O}_2\text{NOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	140,5—141
Тетрил (2, 4, 6-тринитрофенилметилнитрамин)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \end{array}$	129,4
Тротил (тринитротолуол)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \end{array}$	α, 80,8



# Введение

За последние несколько лет наши представления о свойствах вещества в твердом состоянии значительно расширились. Обзор большинства физических аспектов этой проблемы дается Моттом и Гарни [1], Зейтцем [2] и Коттреллом [3]. Приложение этих современных представлений к химическим превращениям, происходящим в кристалле, началось сравнительно недавно. Работы, касающиеся химии твердого состояния, опубликованы в сборнике под редакцией Гарнера [4]. Было изучено разложение кристаллов самых различных типов, начиная от чисто ионных до молекулярных кристаллов, между молекулами которых действуют вандерваальсовы силы. Разложение молекулярных кристаллов обычно происходит в несколько стадий, причем начальная стадия может включать образование в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов. Механизм реакции можно установить по составу продуктов разложения, скоростям реакций и спектрам поглощения. Разложение ионных кристаллов представляет собой более сложный процесс. На одной из стадий реакции обычно происходит перенос электронов. Однако скорость реакции может зависеть от ряда факторов, например от образования зародышей реакции на поверхности кристалла или внутри него, наличия примесей, дефектов кристаллической решетки и дислокаций [4]. Откровенно говоря, мы еще не имеем полного представления о механизме процессов, происходящих при разложении даже простейших неорганических соединений.

Разложение многих веществ изучалось манометрическим методом по изменению давления газообразных про-

дуктов реакции во времени. Полученные кривые давление — время использовались для классификации реакций, протекающих при разложении твердых веществ. Однако вполне очевидно, что одного этого метода для изучения разложения твердых веществ недостаточно. Желательно знать также, какие продукты образуются при реакции и каким образом при разложении твердого вещества разрушается его кристаллическая решетка. Кроме того, необходимо иметь количественные данные о перемещении электронов, ионов и атомов или радикалов в решетке и о стадиях, определяющих скорость разложения. Это трудная задача, и лишь недавно были разработаны такие физические методы, с помощью которых оказалось возможным получить необходимые данные. В этом отношении хорошим примером являются исследования Митчелла и его сотрудников ([4], гл. 13) по разложению бромистого серебра. Другим методом исследования является электронная микроскопия (в проходящем и отраженном «свете») в сочетании с электронографией и рентгенографией.

Скорость разложения некоторых твердых веществ очень сильно зависит от условий проведения опыта. Это особенно справедливо для взрывчатых веществ (ВВ), которые разлагаются с выделением большого количества тепла. Время разложения кристалла может изменяться в широких пределах: от долей микросекунды до нескольких часов и более. В нашей лаборатории основное внимание было сосредоточено на быстрых реакциях в твердых ВВ. К быстрым мы относим те реакции, которые заканчиваются за время меньше миллисекунды. Такая классификация, разумеется, совершенно произвольна, но все же ей пользуются, так как методы исследования медленных и быстрых реакций неодинаковы.

Очевидно, что некоторые выводы, сделанные при изучении медленного разложения, справедливы и для быстрых реакций твердых веществ. Некоторые из полученных результатов в общих чертах будут рассмотрены в гл. 2. Например, считается, что при разложении кристаллы твердых веществ раскалываются по кристаллографическим плоскостям. Это явление можно наблюдать с помощью отражательного электронного микроскопа и растрового отражательного электронного микроскопа. Разрушение кристаллической решетки при разложении такого соединения,

как азид серебра, с образованием конечного продукта (серебра) исследовалось с помощью электронного микроскопа и электронографии.

### БЫСТРЫЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

При действии относительно слабого инициатора в ходе развития детонации в твердом веществе могут быть обнаружены следующие стадии (или некоторые из них):

- а) инициирование реакции в определенной области твердого вещества;
- б) развитие реакции разложения в этой области и превращение ее в очаг горения;
- в) ускорение горения и резкий переход его в детонацию с малой скоростью;
- г) распространение детонации с малой скоростью;
- д) распространение детонации с большой скоростью.

Несомненно, наиболее изучены первая стадия — инициирование реакции и образование очага разогрева, из которого развивается горение или взрыв. В связи с этим основная часть монографии посвящена именно начальным стадиям.

Инициировать быструю реакцию в твердом веществе можно несколькими путями.

Инициирование взрыва нагреванием. Это самый простой способ инициирования взрыва. Взрыв может возникнуть в том случае, если скорость тепловыделения при реакции будет превышать скорость отвода тепла [5]. Зная механизм разложения, а также теплоту реакции, энергию активации и теплопроводность, можно определить величину небольших зародышей разложения, или очагов разогрева, необходимых для перехода реакции во взрыв. Тепловой взрыв рассматривается в гл. 3. Некоторые выводы теории теплового взрыва используются при рассмотрении инициирования взрыва другими путями, например светом и ударом (см. гл. 5 и 6).

Рассматривая соединения, расположенные в порядке увеличения их способности к взрыву, можно заметить, что вещества, имеющие почти одинаковое строение, обладают различной способностью к взрыву: одни из них взрываются, другие даже при высоких температурах разлагаются с измеримой скоростью. Это лучше всего видно на примере неор-

ганических азидов; например, азид серебра — довольно мощное взрывчатое вещество, в то время как азид калия вообще не взрывается. Взаимосвязь между строением некоторых неорганических азидов и их устойчивостью рассматривается в гл. 4. Однако для дальнейшего успешного разрешения этой проблемы необходимо более точно знать строение ряда твердых веществ.

**Инициирование взрыва ударом.** Чувствительность ВВ к удару — хорошо известное явление. Взрыв может быть инициирован ударом или трением, и условия, определяющие возникновение взрыва, довольно хорошо изучены. Этот вопрос рассматривался в монографии [6]. Было показано, что механизм инициирования взрыва является тепловым. Это означает, что механическая энергия удара или трения прежде всего должна превратиться в тепловую, чтобы в массе вещества образовался очаг разогрева определенной величины и определенной температуры. Очаги разогрева могут образоваться в результате адиабатического сжатия и нагревания газовых включений или твердых поверхностей при трении. Получено мало данных, свидетельствующих о непосредственном, или «трибохимическом», разрушении молекул при ударе или трении. Результаты последних исследований в этой области приводятся в гл. 5. Кроме того, рассматривается воспламенение ВВ мельчайшими летящими частицами, ультразвуковыми колебаниями и при сложении слабых ударных волн.

**Инициирование взрыва светом.** Существует ряд твердых веществ, которые при облучении светом определенной длины волны претерпевают медленное фотохимическое превращение. Если интенсивность света достаточно велика, то эти вещества могут взрываться. Воспламенение некоторых чувствительных ВВ при действии света рассматривается в гл. 6. Механизм процесса, приводящего к взрыву, еще не вполне установлен. По-видимому, при действии света на некоторые соединения, например на азид серебра, начальной стадией является фотохимическое разложение, в результате которого от молекулы азидата серебра отрывается электрон. Однако фактически переход фотохимического разложения во взрыв определяется скоростью, с которой выделяется тепло на последующих стадиях реакции, приводящих к образованию конечных продуктов. В этом



случае можно применить условия, установленные для теплового взрыва. С другой стороны, при освещении некоторых веществ, например стифната свинца или органических нитратов, начальная стадия разложения, по-видимому, такая же, как и при термическом разложении, т. е. световая энергия инициирования превращается в тепло.

Инициирование взрыва ионизирующим излучением. При действии ионизирующего излучения и ядерных частиц в твердых веществах могут происходить как физические, так и химические превращения. Некоторое время тому назад было обнаружено, что йодистый азот может взрываться при облучении  $\alpha$ -частицами. В недавней работе сделано предположение, что  $\alpha$ -частицы удаляют аммиак с поверхности твердого вещества, оставляя неустойчивое соединение  $NJ_3$ , которое может разлагаться с выделением тепла. Из этой области разложения затем может развиться обычный тепловой взрыв. Как это ни удивительно, но до сих пор йодистый азот — единственное вещество, которое взрывается под действием ядерных частиц. Однако развитие ядерной техники позволяет получать потоки частиц очень большой энергии, и можно ожидать, что с их помощью будут получены интересные результаты. Некоторые результаты исследований разложения твердых ВВ при действии на них ионизирующего излучения приведены в гл. 7.

Спонтанные взрывы. Одним из непонятных явлений, наблюдавшихся при работе с кристаллами ВВ, является взрыв кристаллов  $\beta$ -азида свинца,  $\beta$ -азида ртути и  $\alpha$ -азида свинца при их выделении из раствора. Лишь некоторые попытки, предпринятые с целью определения факторов, которые могут вызвать взрыв, оказались успешными. Предполагалось, что взрыв может произойти в результате снятия внутренних напряжений в кристалле или выделения тепла на начальной стадии роста кристаллов, но все эти объяснения нельзя признать достаточно удовлетворительными. В последнее время были достигнуты некоторые успехи, и стало возможным устанавливать условия роста кристаллов, за которым обычно следует взрыв. Взрывы происходят на очень ранних стадиях роста кристаллов, вероятно, в растворах, свободных от пыли и других центров кристаллизации. Эти опыты описаны в гл. 8.

## РАЗВИТИЕ РЕАКЦИИ ДО ВЗРЫВА

Если во взрывчатом веществе возникают очаги разогрева достаточно большого размера, то развитие реакции может привести сначала к возникновению горения, а затем и к детонации с малой (1000—2000 *м/сек*) скоростью. Факторы, которые могут влиять на скорость горения кристаллов ВВ, установлены довольно хорошо. Скорость горения, например, зависит от толщины слоя ВВ, оболочки, плотности, температуры, давления окружающего газа и мощности начального импульса. Кроме того, скорость горения или взрыва зависит от характера процесса разложения и скорости отвода тепла. Некоторые из этих факторов рассматриваются в гл. 9.

С другой стороны, не все процессы, происходящие при детонации, вполне понятны. Существующая теория детонации с малой скоростью (от 1000 до 2000 *м/сек*) разработана не окончательно. По-видимому, условия, способствующие распространению детонации с малой скоростью, и условия, определяющие инициирование взрыва ударом, одни и те же. Важными факторами, которые следует рассмотреть, являются образование очагов разогрева при сжатии газовых включений и в результате нагревания за счет трения частиц впереди фронта пламени, а также разламывание и измельчение неразложившегося вещества вблизи реакционной зоны.

Для механизма детонации, распространяющейся с большой скоростью (более 5000 *м/сек*), не было предложено соответствующей теории. Для расчета скоростей детонации довольно успешно применялась гидродинамическая теория детонации [7—9]. К сожалению, она не дает никаких сведений относительно механизма реакций, определяющих распространение детонации.

Экспериментальное исследование этого явления, хотя и представляет интерес, сопряжено с чрезвычайно большими трудностями. Для этой цели необходимы измерительные приборы, способные регистрировать отрезки времени длительностью намного меньше микросекунды, а также приборы, с помощью которых можно было бы исследовать реакции, происходящие в реакционной зоне, толщина которой составляет лишь 0,1 *мм*. Поэтому не удивительно, что

успехи, достигнутые до сих пор в этой области, столь незначительны. Однако в настоящее время в распоряжении исследователей имеются мощные электронные, рентгеновские и другие установки усовершенствованных конструкций, которые должны сыграть важную роль при проведении таких исследований. Например, были сконструированы кинокамеры, которые могут регистрировать быстрые процессы (более  $10^6$  кадр/сек) при двухсот- и трехсоткратном увеличении. Для изучения горения и взрыва монокристаллов некоторых иницирующих ВВ применялась высокоскоростная микрокиносъемка. Таким же путем будет изучаться и детонация монокристаллов. Полученные результаты можно будет применить к распространению детонации в тонких слоях и больших количествах ВВ.

Многие вопросы еще остаются нерешенными, так что в этой монографии не объясняется полностью поведение неустойчивых соединений. Однако в ней делается попытка указать направление, в котором следовало бы проводить дальнейшие исследования, чтобы получить более полное представление об устойчивости твердых веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mott N. F., Gurney R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, 1940.
2. Seitz F., *The Modern Theory of Solids*, McGraw Hill, 1940.
3. Cottrell A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford University Press, 1953.
4. Garner W. E., Ed., *Chemistry of Solid State*, Butterworths Scientific Publications, 1955; Гарнер В. Е., *Химия твердого состояния*, Издательство иностранной литературы, 1961.
5. Франк-Каменецкий Д. А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, М. — Л., 1947.
6. Bowden F. P., Yoffe A. D., *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, 1952; Боуден Ф., Иоффе А., *Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах*, Издательство иностранной литературы, 1955.
7. Eyring H., Powell R. E., Duffey G. H., Parlin R. V., *Chem. Revs.*, 45, 69 (1949).
8. Taylor J., *Detonation in Condensed Explosives*, Oxford University Press, 1952.
9. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С., *Теория детонации*, Гостехиздат, 1955.

## Медленное разложение кристаллов

В этой монографии рассматриваются главным образом соединения, разлагающиеся с образованием газообразных продуктов. Разложение многих неорганических веществ может быть представлено следующей схемой:

Твердое вещество А  $\rightarrow$  Твердое вещество В + Газ.

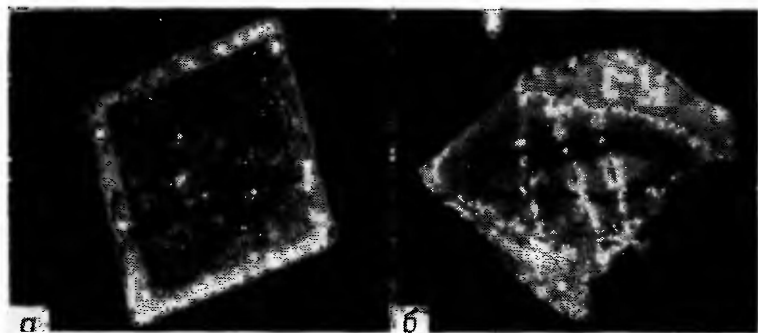
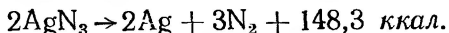
Один из методов изучения кинетики такой реакции состоит в измерении давления газообразных продуктов разложения как функции времени. По форме получаемых кривых можно установить, происходит ли реакция на поверхности или на границе раздела, а также определить, какую роль играют зародыши разложения. Этот вопрос уже рассматривался [1]. Однако очевидно, что такой метод не дает полного представления о движении ионов и атомов в твердом веществе при разложении. Эти сведения можно получить с помощью таких методов исследования, как электронография, рентгенография и электронная микроскопия. В этом аспекте изучалось разложение неорганических азидов; некоторые из полученных результатов излагаются в настоящей главе. Работа еще не завершена, поэтому привести детальный механизм разложения этих твердых веществ пока невозможно. Однако было показано, что такой подход к изучению явления правилен и дает возможность получить полезные сведения.

Разложение вещества можно вызвать различными путями: нагреванием, действием света или ионизирующего излучения. Твердые неорганические и металлоорганические соединения могут быстро разлагаться при температуре ниже температуры плавления. Однако молекулы органи-

ческих веществ удерживаются в кристаллической решетке вандерваальсовыми и другими сравнительно слабыми силами. Это означает, что вещество обычно начинает плавиться раньше, чем можно заметить его разложение [2]. С другой стороны, кристаллы таких веществ, как, например, органические нитраты, могут разлагаться под действием света и ионизирующего излучения. Такие реакции будут рассмотрены в последующих главах.

### РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

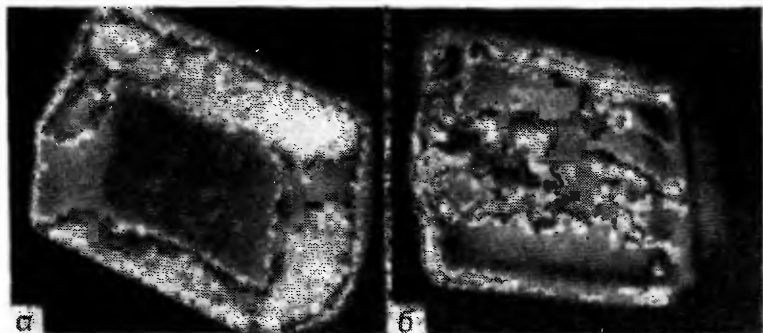
Разложение «совершенных» кристаллов неорганических азидов, например азида серебра, начинается на поверхности кристалла. Кристалл быстро покрывается тонкой пленкой серебра, образующегося по реакции



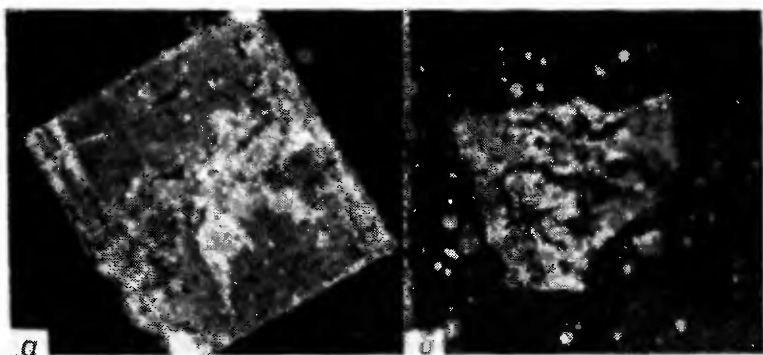
Ф и г. 1. Кристалл азида кадмия перед нагреванием (а) и после нагревания при 317° с правильно распространяющимися трещинами и разломами (б).  $\times 440$ .

Реальные кристаллы содержат множество дефектов, и реакция может начинаться на них [3,4]. Фактически серебро будет образовываться всюду, где есть для этого место, т. е. на внешних и внутренних поверхностях и на дислокациях. Во многих случаях при разложении происходит

растрескивание кристалла [5]. Например, на фиг. 1—3 можно видеть, как ведут себя при нагревании кристаллы азидов кадмия, свинца и серебра. При разложении азида

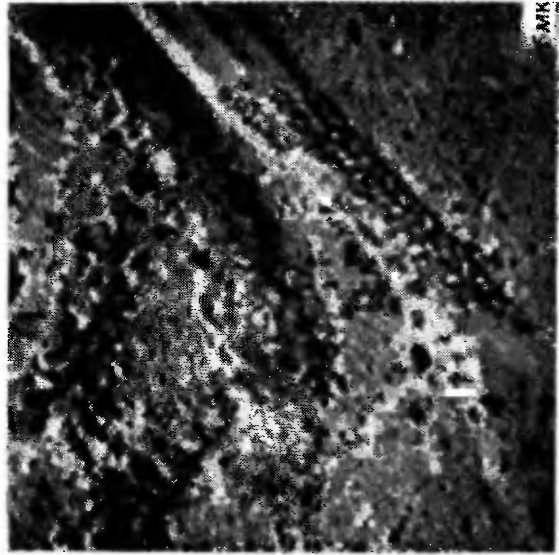


Ф и г. 2. Кристалл  $\alpha$ -азида свинца перед нагреванием (а) и после нагревания при  $325^\circ$  с трещинами, разломившийся на куски (б).  $\times 620$ .

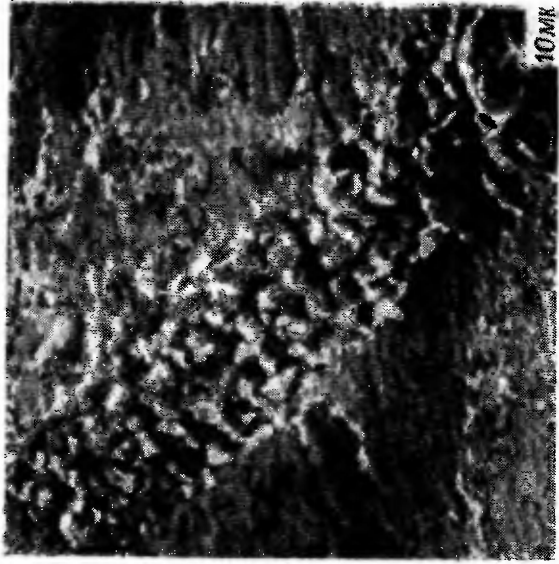


Ф и г. 3. Кристалл азида серебра донагревания (а) ( $\times 105$ ) и после нагревания при  $370^\circ$  (б).  $\times 80$ .  
При нагревании кристалл плавится и дробится на большие куски и капли.

кадмия появляется оранжевое окрашивание. Кристаллы растрескиваются и разламываются по кристаллографическим плоскостям.



Ф и г. 4. Частично разложившаяся иглолка  
азида серебра толщиной около 1 мк.  
Разложение началось с нижнего конца кристалла:  
в результате он раскололся на кусочки диаметром  
около 0,3 мк.



Ф и г. 5. Иглолка азида серебра, разрушенная  
в результате кристаллографического фазового  
превращения при 180°.  
Частицы имеют угловатую форму.

С помощью растрового электронного микроскопа с бегущим лучом, усовершенствованного Смитом и Оутли [6], можно получить более подробные сведения. Боуден и Макослан [7, 8] применили его для того, чтобы проследить разрушение кристаллов многих соединений. В одном из опытов они изучали превращения иголки азида серебра при нагревании. На фиг. 4 показана одна из стадий разложения. Можно видеть, что кристалл распался на небольшие частицы диаметром около 0,3 мк, имеющие форму обкатанной гальки. Объем этих частиц составляет приблизительно половину первоначального объема кристалла. Это указывает на неполноту разложения, так как при полном разложении азид серебра до серебра объем должен уменьшиться примерно до  $1/3$  первоначального объема.

Растрескивание кристаллов некоторых веществ может происходить при фазовом превращении внутри твердого вещества при высокой температуре. Это наблюдается при нагревании азид серебра выше  $180^\circ$  (фиг. 5) [9]. Однако обычное поведение кристаллов согласуется с предположением о том, что реакция может происходить преимущественно на тонкой сетке дислокаций, которые существуют в исходном кристалле [3,4]. Образование азота приводит к раскалыванию кристалла на частицы, которые продолжают разрушаться до тех пор, пока не останется одно серебро. Это означает, что кристалл может разрушаться не только с поверхности, но и внутри. В результате такого разрушения поверхность кристалла увеличивается, и скорость реакции может значительно возрасти. Такое разрушение кристалла особенно важную роль играет при взрыве и детонации (см. гл. 3, 5 и 9)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Одной из основных причин разрушения кристаллов ВВ при быстром нагревании является установленное К. К. Андреевым растрескивание их под действием теплового удара [см. *Научные доклады высшей школы*, № 2, 244 (1959)]. В целом ряде случаев — при горении и переходе его во взрыв (гл. 9), при действии света (гл. 6) и т. д. — этот механизм разрушения кристаллов может оказаться более вероятным, чем те, о которых говорят авторы книги. — *Прим. перев.*

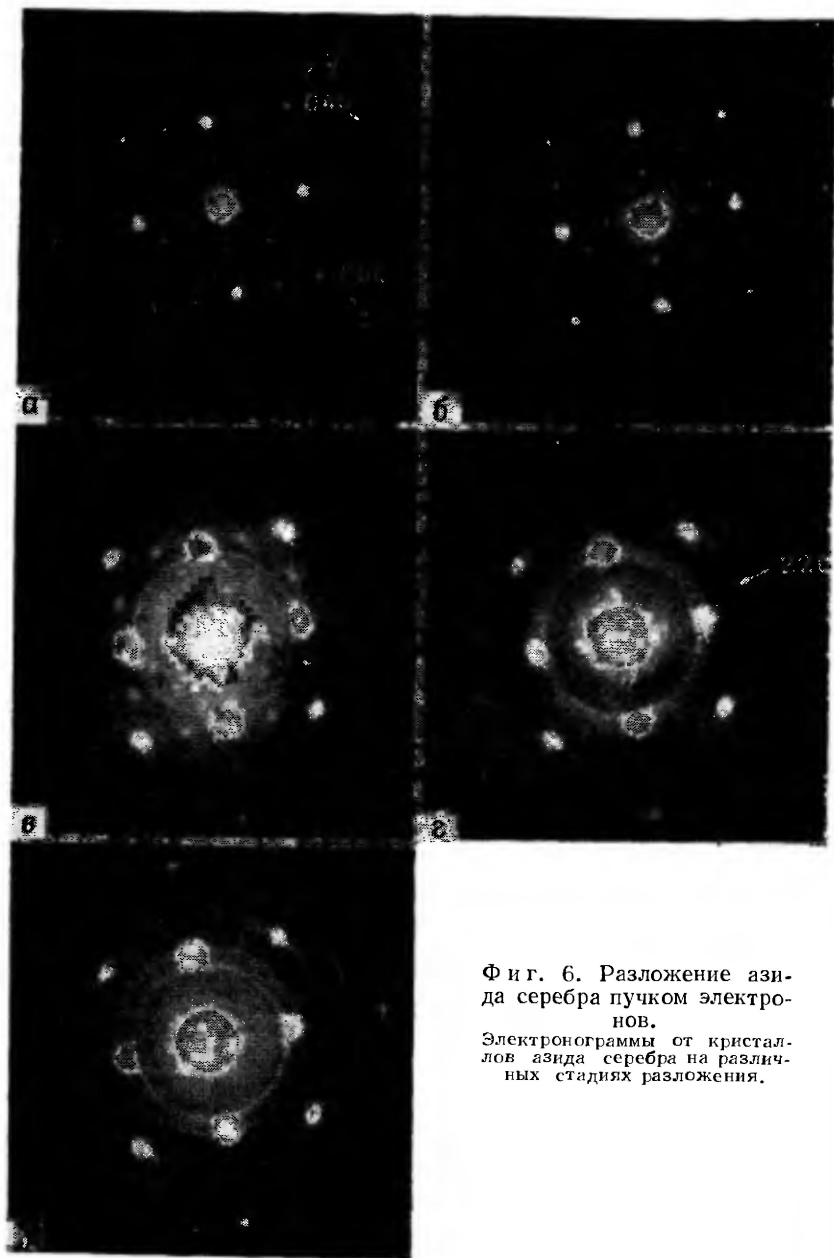


## РАЗЛОЖЕНИЕ АЗИДА СЕРЕБРА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКОМ ЭЛЕКТРОНОВ. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

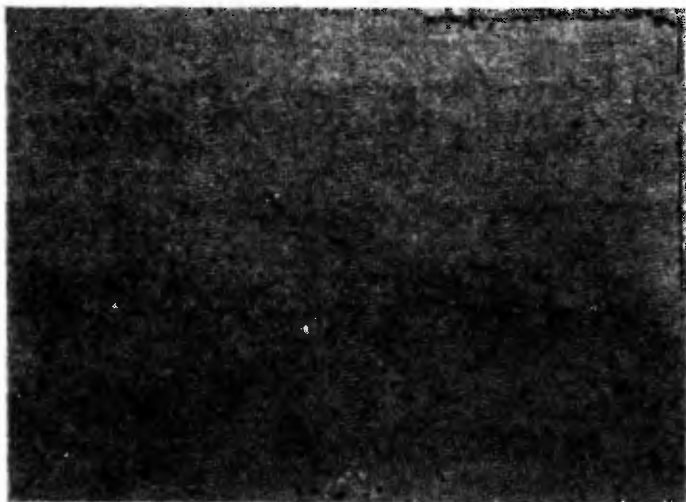
Азид серебра может разлагаться при облучении его потоком электронов. Источником электронов служит электронный луч электронно-дифракционной камеры. Таким путем Соукилли [10] удалось проследить различные стадии разложения монокристалла азид серебра. Точный механизм разложения под действием потока электронов не вполне ясен. Азид серебра разлагается главным образом вследствие нагревания (см. гл. 7), но несомненно, что реакция инициируется также в результате первичного воздействия быстрых электронов. Разложение азид серебра рассматривается потому, что это соединение исследовано более детально. Многие другие соединения, например галогениды серебра, карбонат свинца и окись меди, были исследованы лишь в общих чертах [11—20].

На фиг. 6, *a* приведена электронограмма азид серебра. Поскольку небольшие кристаллы азид серебра (приблизительно  $10 \times 10 \times 0,1 \text{ мк}$ ) под действием потока электронов в электронографе разлагаются, электронограмма в процессе облучения электронами изменяется до тех пор, пока дифракционная картина не будет соответствовать серебру. Таким образом можно проследить, как происходит разрушение решетки азид серебра во времени. Однако этот метод не дает сведений относительно перемещения азидных групп или атомов азота.

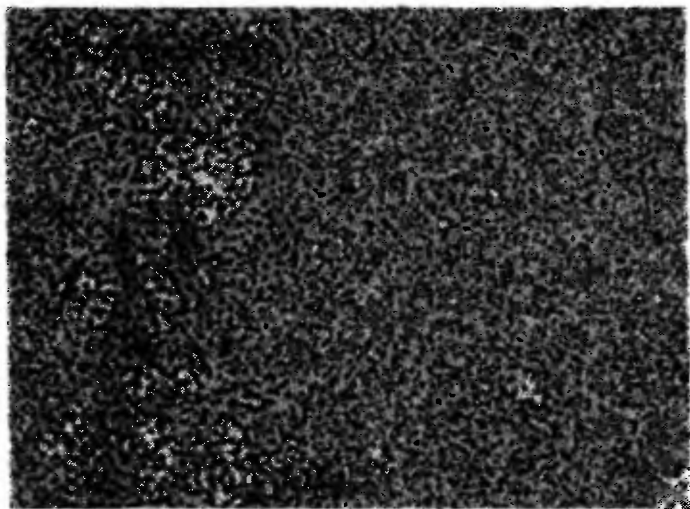
Основные особенности электронограмм заключаются в следующем. На фиг. 6, *a* приведена точечная электронограмма монокристалла азид серебра в начале опыта. Уже на этой стадии можно заметить признаки разложения. По этой фотографии можно судить также об ориентации кристалла. На фиг. 6, *b* яркость пятен несколько изменилась, а на оригинале этой фотографии имеется едва заметное кольцо (111). На фиг. 6, *c* изменение яркости пятен становится более отчетливым, причем яркость некоторых из них теперь довольно велика. Расположение пятен не изменилось. Яркость колец, соответствующих серебру, возросла, и теперь можно заметить несколько колец. На следующей стадии (фиг. 6, *г*) многие слабые рефлексы уже исчезли. Кристалли-



Фиг. 6. Разложение азид-  
да серебра пучком электро-  
нов.  
Электрограммы от кристал-  
лов азид-да серебра на различ-  
ных стадиях разложения.

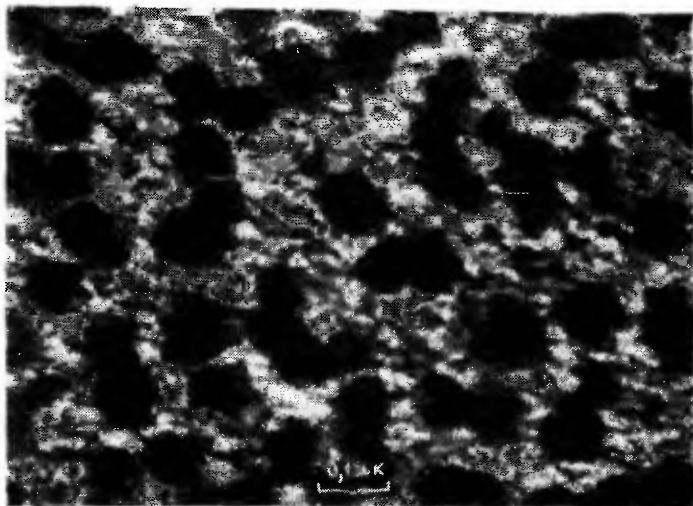


Ф и г. 7. Электронная микрофотография кристалла азиды серебра, электронограмма которого изображена на фиг. 6, а. Зародыши чуть заметны.



Ф и г. 8. Электронная микрофотография той же части кристалла на стадии, соответствующей фиг. 6, д. Размер зародышей изменяется незначительно, но контрастность изображения — очень сильно.

ческая решетка, дающая яркие рефлекссы, разрушается, так как пятна несколько раздвигаются. Особенно легко заметить исчезновение и перемещение именно тех рефлекссов,



Фиг. 9. Увеличенный участок фиг. 8, на котором видны зародыши и сетка серебра.

которые находятся внутри третьего кольца (220), соответствующего серебру. Разрушение решетки продолжалось до тех пор, пока наконец на последней стадии пятна не перешли на кольца серебра (фиг. 6, *д*). Немногие слабые рефлекссы, имевшиеся на фиг. 6, *г*, исчезли. Разложение закончилось, осталось только серебро; оно существует в двух формах: со случайной ориентацией кристаллов, что соответствует кольцам, и со строгой ориентацией кристаллов, что соответствует ярким участкам на этих кольцах.

#### ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ СЕРЕБРА В КРИСТАЛЛАХ АЗИДА СЕРЕБРА

При разложении азиды серебра под действием потока электронов образуются зародыши серебра. В присутствии зародышей реакция происходит предпочтительно на гра-

нице раздела металл — азид, так как энергия активации такого процесса может быть меньше энергии активации поверхностной реакции [21]. Поэтому представляется интересным изучить образование, развитие и форму зародышей. Этот вопрос теоретически рассматривали Джекобс и Томпкинс [22]. Соукилл [10], Макослан [8] и Кемп [23] исследовали развитие зародышей металла непосредственно с помощью электронного микроскопа.

Выше указывалось, что при разложении азиды серебра образуются две формы: одна со случайной, другая со строгой ориентацией. Зародыши серебра, соответствующие электронограммам, приведенным выше, показаны на фиг. 7 и 8. На фиг. 9 можно видеть две различные разновидности серебра: одна обладает сетчатой структурой, другая представляет собой большие монокристаллы.

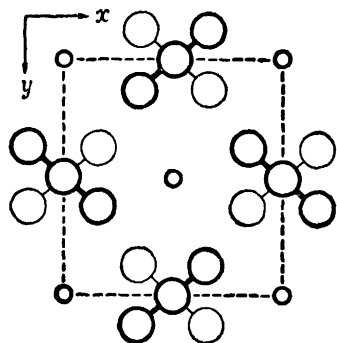
Применив метод темного поля электронной микроскопии, Кемп [23] смог установить, что сетчатая структура дает точечную электронограмму и что серебро ориентировано относительно кристаллической решетки азиды. С другой стороны, монокристаллы серебра не имеют определенной ориентации относительно кристаллической решетки азиды серебра, в результате чего на электронограмме появляются кольца, соответствующие серебру. Таким образом, сетчатая структура дает ориентированную форму и «зародыши» случайной ориентации.

### Превращение азиды серебра в серебро

Кристаллы азиды серебра имеют объемноцентрированную ромбическую структуру с параметрами  $a_0 = 5,59$ ,  $b_0 = 5,91$  и  $c_0 = 6,01$  Å (см. гл. 4). Каждая ячейка содержит четыре молекулы  $\text{AgN}_3$ . На фиг. 10 изображена проекция атомов серебра и азота на плоскость (001). Луч шел по направлению к плоскости (100) пластинчатого кристалла.

Из электронограмм разлагающегося азиды видно, что решетка азиды серебра не сразу спадается в решетку серебра. На фиг. 11, *a* и *b* приведены проекции атомов серебра на рассматриваемую поверхность, а именно на грань (100) кристалла азиды и на грань куба металлического серебра. Мы должны установить, как происходит переход от *a* к *b*. Непосредственный переход от *a* к *b* был бы слишком резким,

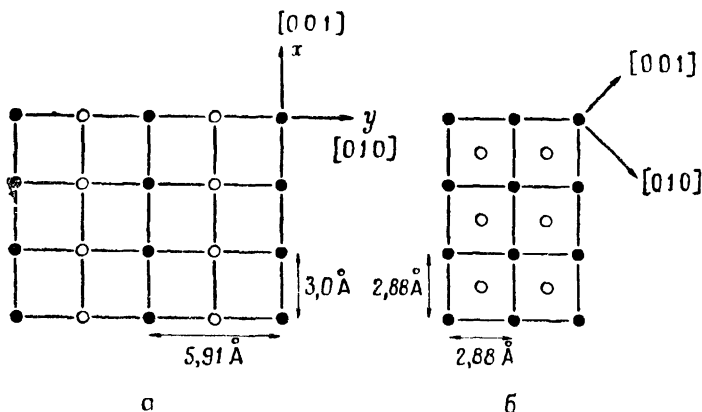
и действительно этого не наблюдается. На фиг. 6, *г* показано, как происходит такое превращение. Электронограмма имеет



Фиг. 10. Проекция атомов серебра и азота в азиде серебра на плоскость (001) [34].

○ Ag при  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ; ● N при 0;  
○ N при  $\frac{1}{2}$ .

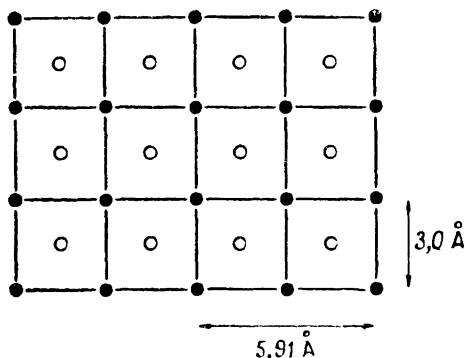
такой же характер, как и изображенная на фиг. 6, *д*, за исключением того, что пятна расположены внутри колец серебра, а не на них. Электронограмма, представленная на



Фиг. 11. Проекция атомов серебра в азиде серебра на плоскость (100) до разложения (а) и после разложения (б).

	Плоскости Ag при	
а	{	● 0 и 5,59 Å
		○ 2,79 Å
б	{	● 0 и 4,078 Å
		○ 2,039 Å

фиг. 6, *д*, соответствует обычной гранецентрированной кубической решетке серебра с параметром  $4,078 \text{ \AA}$ ; поэтому электронограмма фиг. 6, *г* соответствует гранецентрированной кубической решетке с несколько большим параметром. Действительно, измерение центров пятен на фиг. 6, *г* дало параметр, равный  $4,21 \text{ \AA}$ . На фиг. 6, *в* основные рефлексы по яркости близки к рефлексам, показанным на фиг. 6, *г*,

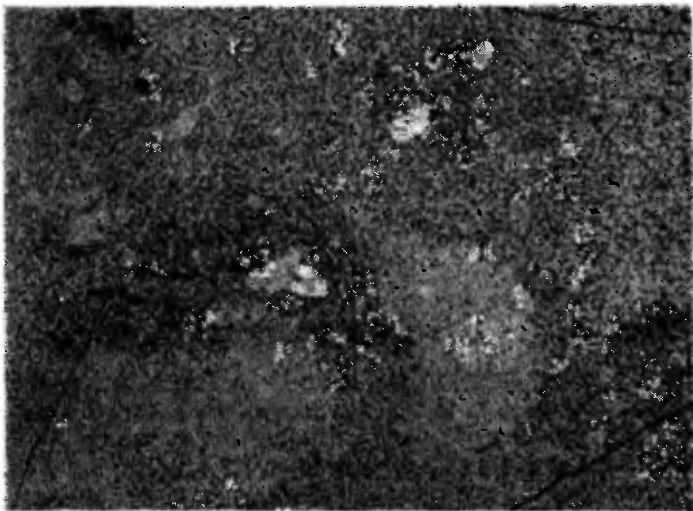


Ф и г. 12. Промежуточная стадия разложения.  
Ср. с фиг. 11, *б*.

хотя их положение такое же, как и в исходном азиде. Это явление Соукилл объясняет следующим образом. Он полагает, что атомы серебра диффундируют и занимают определенные места кристаллической решетки, после чего в самой решетке происходит некоторое вторичное перемещение атомов, но размеры решетки не изменяются. Поэтому изменяется только яркость рефлексов, а не их расположение. Таким образом, можно получить картину, изображенную на фиг. 12. Затем происходит спадание решетки серебра и превращение ее в гранецентрированную кубическую решетку с параметром больше  $4,078 \text{ \AA}$ . Эта решетка продолжает спадаться до тех пор, пока параметр не станет равным  $4,078 \text{ \AA}$  и не образуется обычное металлическое серебро. Переход кристаллической решетки в этом случае происходит не скачкообразно, как это было показано на фиг. 11 при непосредственном переходе от *а* к *б*, и конечные изменения размеров невелики.

Результаты работ Соукилла и Кемпа показывают, что при облучении азида серебра электронным пучком обра-

зуется ориентированное серебро, кристаллическая структура которого имеет непосредственную связь со структурой решетки азида. Кроме того, на поверхности, вероятно на дефектах, образуются кристаллы серебра со случайной ориентацией. В процессе разложения эти кристаллы врастают в кристалл азида серебра, чем и обусловлено увеличение контрастности в ходе разложения, заметное на электронограммах фиг. 7 и 8.

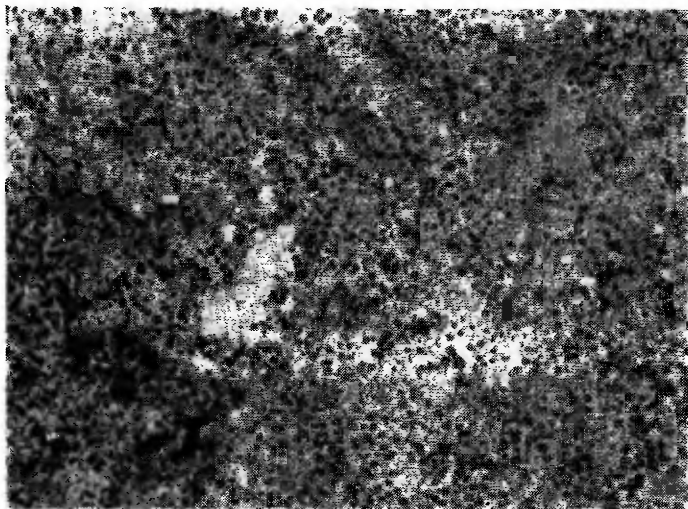


Фиг. 13. Реплика, снятая с кристалла азида серебра после нагревания его в течение 10 мин при  $135^{\circ}$ .  $\times 14\,000$ .

**Термическое и фотохимическое разложение азида серебра.** Интересно установить, имеется ли что-либо общее между зародышами серебра, образующимися при разложении под действием потока электронов и при термическом и фотохимическом разложении. Для решения этого вопроса были применены три экспериментальных метода. Первый метод — электронография кристаллов азида серебра очень медленными электронами, которые не могут вызвать разложения [23]. Кристаллы азида серебра нагревали и по изменению электронограмм следили за образованием



серебра. Второй метод, разработанный Маклареном [24], состоял в определении спектра поглощения (в видимой и ультрафиолетовой частях спектра) частично разложившихся кристаллов азида. Изменение спектра поглощения можно объяснить присутствием частиц серебра. При обработке результатов опытов использовалась теория рассеяния света Майя (см. Соукилл [9]).



Ф и г. 14. Реплика фиг. 13 при более сильном увеличении.  
× 60 000.

Третий метод, использовавшийся Макосланом [8] и Кемпом [23], состоял в нагревании кристаллов азида серебра при низких температурах (около  $90^\circ$  и выше) и определении вида образовавшегося серебра с помощью электронного микроскопа с применением углеродных реплик. В этом случае на поверхность частично разложившегося кристалла испарением наносили углерод для укрепления пленки серебра, после чего неразложившийся азид серебра растворяли. Углеродная пленка исследовалась с помощью электронного микроскопа на просвет. Таким путем было установлено, что диаметр частичек серебра, находя-

щихся на поверхности кристалла, колеблется от нескольких ангстрем (разрешающая способность микроскопа) до нескольких тысяч (см. фиг. 13 и 14). Эти зародыши серебра беспорядочно располагаются относительно кристаллической решетки азида. Можно предположить, что образование зародышей происходит по диффузионному механизму, сходному с тем, который описал Митчелл [4] для галогенидов серебра. Однако очевидно, что механизм образования серебра в этом случае отличается от механизма разложения под действием электронного пучка. Кристалл, облучаемый потоком электронов, не только нагревается, но и находится в области с высокой электронной плотностью, так что происходит непосредственное электронное возбуждение ионов азидов и радикалов. Этот вопрос будет выяснен при проведении дальнейших исследований.

При исследовании термического разложения азидов серебра Макослан обнаружил и другое интересное явление: серебро, образующееся на поверхности монокристаллов азидов, обладает большой подвижностью. Серебро может агрегировать, обнаруживая эпитаксию<sup>1</sup>, как это обычно наблюдается при нанесении металла на неметаллическую поверхность испарением или при химическом разложении. Этот вывод имеет большое значение при интерпретации кривых давления — время в случае разложения, происходящего по схеме

Твердое вещество А  $\rightarrow$  Твердое вещество В + Газ,

которая упоминалась в начале главы. Эти реакции описаны математически с учетом предположений об образовании зародышей и протекании реакций на поверхности раздела. При выводе формул, описывающих кривые давление — время, следует учитывать зависимость формы и размеров зародышей от времени и температуры.

Ивенс [25] разработал другой метод, который дает возможность проследить образование зародышей на поверхности кристаллов азидов серебра. Он регистрировал изменение отражательной способности первоначально белой таблетки азидов серебра в процессе фотохимического разложения. С помощью этого метода можно определить скорость

<sup>1</sup> Эпитаксия — ориентированное нарастание кристалла одного вещества на поверхность кристалла другого вещества. — *Прим. ред.*

увеличения поверхности зародышей серебра. Ивенс обнаружил, что скорость образования поверхности серебра пропорциональна площади, на которой еще не произошло разложение, т. е. количеству света, поглощаемого азидом серебра. Этот метод рекомендуется применять для изучения более поздних стадий разложения.

### МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

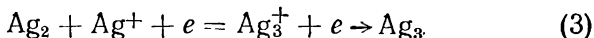
Точный механизм термического разложения неорганических азидов пока еще не установлен и является спорным, но он может быть представлен в общих чертах. Согласно Бартлетту, Томпкинсу и Янгу [26], стадией, определяющей скорость разложения азида серебра, является термическое возбуждение электрона и переход его в полосу проводимости твердого вещества. Другими словами, электрон отрывается от иона азиды в твердом веществе; при этом образуется нейтральный азидный радикал:



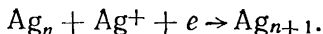
Следующей стадией, вероятно, является экзотермическая реакция двух азидных радикалов на поверхности кристалла [27]:



Металлическое серебро будет образовываться при захвате электрона положительно заряженной металлической частицей [4]:



или в более общей форме

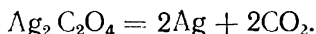


Никаких попыток более подробно исследовать природу или концентрацию электронных ловушек в твердом веществе предпринято не было. Серебро образуется главным образом на поверхности и, возможно, внутри кристалла на дефектах и дислокациях по диффузионному механизму. Что происходит с азидными радикалами, образующимися внутри кристалла, — не ясно. Азидный радикал слишком велик, чтобы свободно диффундировать через кристаллическую

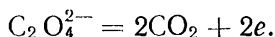
решетку. Тем не менее в результате переноса электронов радикалы могут достичь поверхности кристалла. Азот выделяется только с поверхности кристалла. Опыты Митчелла [4] и его сотрудников помогли нам в значительной степени понять механизм разложения солей серебра. В ходе дальнейших исследований должны выясниться некоторые вопросы, упоминавшиеся выше.

### РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТА СЕРЕБРА

Разложение многих неорганических азидов с образованием азота связано с реакцией двух азидных радикалов. Однако вовсе не обязательно, чтобы при разложении некоторых веществ реагировали два радикала. Примером этого служит разложение оксалата серебра, а также ацетиленидов и хлоритов. Оксалат серебра разлагается по уравнению



Образовавшийся в этом случае оксалатный радикал самопроизвольно разлагается до двуокиси углерода:



По этой причине развитие быстрого взрывного разложения может отличаться от разложения азидов. Разложение оксалата серебра изучалось во многих работах, описанных Гарнером [21, 29]. Гриффитс [28] изучал его разложение рентгенографически. Оксалат серебра имеет моноклинную структуру, и каждая элементарная ячейка содержит две молекулы  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Решетка является слоистой. Монокристалл нагревали при температурах 100—140° (при 140° оксалат серебра взрывается). Сначала кристалл окрашивается в глубину в оранжево-красный цвет, при этом образуется серебро. Серебро образуется не только на поверхности, но и внутри кристалла. Первоначальная форма кристалла при разложении сохраняется. Результаты, полученные Гриффитсом, показали, что уже на ранней стадии разложения монокристалл разбивается на частички, слегка дезориентированные по отношению к исходному кристаллу. Неразложившийся оксалат серебра сохраняет свою структуру до тех пор, пока не закончится реакция; образовав-

шее серебро существует в форме кубических кристаллов, имеющих конечный размер около  $10^{-5}$  см. Некоторые кристаллы серебра принимают определенную ориентацию относительно решетки оксалата серебра, и соотношение ориентированного и неориентированного серебра остается постоянным в ходе всей реакции.

Действительный механизм разложения оксалата серебра также сложен. Гарнер пришел к выводу, что разложение происходит в две стадии: первая — диффузионное распространение реакции внутрь кристалла и вторая — образование на поверхности кристалла трехмерных зародышей реакции.

### ВЫВОДЫ

В этой главе особое внимание было обращено на важность применения физических методов при изучении реакций в твердом веществе. Хотя механизм разложения кристаллов неорганических соединений точно не известен, мы начинаем понимать, какую роль играют свободная поверхность, дефекты, дислокации, зародыши реакции и примеси.

Результаты работ, описанных в этой главе, служат доказательством того, что реакция может происходить не только на поверхности, но и на внутренних дефектах. Это ведет к растрескиванию и раскалыванию кристаллов по определенным направлениям. Разрушение кристаллов при разложении наблюдалось во многих исследованиях, например при разложении азидов [5, 7, 30], стифната свинца [7], оксалата серебра [28], гремучей ртути [26, 31] и пикрата калия [32].

В этой главе рассматривались лишь немногие соединения, например азиды. Механизмы разложения ковалентных органических и ионных неорганических твердых веществ различны. Ковалентные органические соединения обычно устойчивы при температурах ниже температуры плавления и разлагаются по радикальному механизму. Хотя происходящие при этом реакции сложны, стадии разложения аналогичны стадиям, имеющим место при разложении в жидкой и газовой фазах, которые уже рассматривались в ряде работ.

Очень важным вопросом является возможность применения результатов исследований медленного разложения

к быстрым взрывным реакциям, которые будут рассмотрены в последующих главах. Для удовлетворительного ответа на этот вопрос еще нет достаточного количества данных, поэтому необходимы дальнейшие исследования, особенно при температурах, близких к температурам плавления твердых веществ [33]. На основании имеющихся данных можно полагать, что при температурах, очень близких к температуре плавления, больших изменений физических свойств не происходит. Однако разрушение кристалла, наблюдаемое при медленном разложении, является очень важным фактом. Если такое разрушение происходит и при быстрых реакциях и имеются веские доказательства этого, то в результате увеличения поверхности вещества скорость горения может значительно возрасти.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Garner W. E., Ed., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, 1955; Гарнер В. Е., Химия твердого состояния, Издательство иностранной литературы, 1961.
2. Bawn C. E. H., см. [1], гл. 10.
3. Mitchell J. W., см. [1], гл. 13.
4. Mitchell J. W., *Rep. Progr. Phys.*, **20**, 433 (1957).
5. Bowden F. P., Singh K., *Proc. Roy. Soc.*, **227A**, 22 (1954).
6. Smith K. C. A., Oatley C. W., *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, 391 (1955).
7. Bowden F. P., McAuslan J. H., *Nature*, **178**, 408 (1956).
8. McAuslan J. H., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
9. Sawkill J., University of Cambridge, 1956 (неопубликованная работа); Duke (неопубликованная работа).
10. Sawkill J., *Proc. Roy. Soc.*, **229A**, 135 (1955).
11. Pashley D. W., *Phil. Mag.*, **43**, 1028 (1952).
12. Fischer R. B., *J. Appl. Phys.*, **25**, 894 (1954).
13. Watson J. H. L., *J. Appl. Phys.*, **19**, 713 (1948).
14. Hamm F. A., van Nounan E., *J. Appl. Phys.*, **19**, 1097 (1948).
15. Glemser O., Butenuth G., *Optik*, **10**, 42 (1953).
16. König H., *Z. Phys.*, **130**, 483 (1951).
17. Möllenstedt G., *Optik*, **10**, 72 (1953).
18. Kinder E., *Naturwiss.*, **34**, 23 (1947).
19. Hamm F. A., Comer J. J., *J. Appl. Phys.*, **24**, 1495 (1953).
20. McLennan D. E., *Canad. J. Phys.*, **29**, 122 (1951).
21. Garner W. E., см. [1], гл. 9.
22. Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., см. [1], гл. 7.
23. Camp M., University of Cambridge, 1957 (неопубликованная работа).

24. McLaren A. C., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957; *Proc. Phys. Soc.*, **70B**, 147 (1957).
25. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
26. Bartlett B. E., Tompkins F. C., Young D. A., *J. Chem. Soc.*, 3323 (1956); Initiation and Growth of Explosion in Solids, *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
27. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **235A**, 106 (1956); Waddington T. C., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1956.
28. Griffith R. L., *J. Chem. Phys.*, **14**, 408 (1946); **11**, 499 (1943).
29. Finch A., Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., *J. Chem. Soc.*, 2053 (1954).
30. Hawkes A. S., Winkler C. A., *Canad. J. Res.*, **25**, 548 (1947).
31. Suzuki A., C. A., **49**, 11281 (1955).
32. Robertson A. J. B., Third Symposium on Combustion, Baltimore, 1948.
33. Ubbelohde A. R., *Quart. Rev.*, **4**, 356 (1950).
34. Pfeiffer H. G., Ph. D. Thesis, CIT, 1948.

## БИБЛИОГРАФИЯ

1. Cook M. A., Abegg M. T., *Ind. Engng. Chem.*, **48**, 1090 (1956).
2. Lewis B., Pease R. N., Taylor H. S., Ed., High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, Combustion Processes, Oxford University Press, 1956, Vol. II, p. 525, 527; Льюис Б., Пиз Р., Тэйлор Х., Аэродинамика больших скоростей и реактивная техника, Процессы горения, Физматгиз, М., 1961.
3. Bartlett B. E., Young D. A. (будет опубликовано).
4. Garner W. E., Ed., Chemistry of the Solid State, Butterworths Scientific Publications, 1955; Гарнер В. Е., Химия твердого состояния, Издательство иностранной литературы, 1961.
5. Garner W. E., *Sci. Progr.*, **33**, 209 (1938—1939).
6. Medard M. L., *Mem. Artil. Fr.*, **28**, 415 (1954).
7. Андреев К. К., Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1957.
8. Андреев К. К., Беляев А. Ф., Теория взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1960.

## Тепловой взрыв

### БЫСТРОЕ ВЗРЫВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

В этой главе, а также в гл. 5, 6 и 9 мы рассмотрим быстрое взрывное разложение твердых веществ. Следует напомнить, что длительность процессов, происходящих при медленных и быстрых реакциях, различается очень сильно. Физические и химические процессы, которые при медленном разложении могут продолжаться минуты и часы, при взрыве заканчиваются за доли миллисекунды, а при детонации — за доли микросекунды. Это, безусловно, ограничивает возможности экспериментатора, так как для того, чтобы проследить за этими превращениями, обычно необходимы сложные электронные или фотографические приборы (см. гл. 9). Во многих случаях взрыв происходит только в расплавленном веществе, поэтому результаты исследования превращений твердого вещества нельзя применять к быстрым взрывным реакциям. Большинство работ, описанных в этой главе, фактически касаются расплавленных веществ.

Если температура вещества, разлагающегося с выделением тепла, достаточно высока, то после некоторого индукционного периода может произойти взрыв. В зависимости от природы вещества, температуры и ряда физических параметров (размеров кристалла, его теплопроводности и т. д.) длительность индукционного периода может изменяться от часов до микросекунд. В жидкости и твердом веществе взрыв может развиваться по цепному или по тепловому механизму. Однако можно думать, что при возникновении взрыва многих ВВ наиболее важное значение имеет тепловой механизм. Большое значение имеет теория тепло-



вого взрыва, развитая Франк-Каменецким [1], Райдилом и Робертсоном [2], Шамбре [3], Куком [4] и другими исследователями. Эксперименты дают веское доказательство того, что по тепловому механизму взрыв развивается не только при нагревании, но и при ударе (см. гл. 5). Более того, тепловой механизм применим даже к процессам детонации [5].

### ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Тепловой взрыв может возникнуть в том случае, если скорость выделения тепла при химической реакции будет превышать скорость теплоотвода в окружающую среду. В этих условиях реакция ускоряется настолько, что может произойти взрыв. Для ряда твердых веществ, например азидов, были получены надежные значения теплоты реакции [6]. Теория Франк-Каменецкого [1], первоначально разработанная применительно к газовой смеси, находящейся в сосуде, рассматривает тот случай, когда тепло отдается стенкам сосуда за счет теплопроводности внутри объема газа. Общее выражение для теплового потока внутри сосуда имеет следующий вид:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + Qnk, \quad (1)$$

Саморазогрев	Потери тепла за счет теплопроводности	Выделение тепла при химической реакции
--------------	---------------------------------------	--

где  $T$  — температура газа;  $C$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, который, как принимают, не зависит от температуры;  $Q$  — теплота реакции на 1 моль;  $n$  — число молекул в единице объема;  $k$  — константа скорости;  $\nabla^2$  — оператор Лапласа.

В условиях *стационарного состояния*, когда рассматривается только распределение температуры в сосуде, а не изменение ее во времени,  $\partial T / \partial t = 0$ . Условия, при которых стационарное состояние становится невозможным,

являются критическими условиями для возникновения взрыва. Тогда мы имеем

$$\lambda \nabla^2 T = -Qnk. \quad (2)$$

Для реакции первого порядка с энергией активации  $E$  и для  $k = A \exp(-E/RT)$

$$\lambda \nabla^2 T = -QnA \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\nabla^2 T = -\frac{Q}{\lambda} nA \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

Уравнение (4) было решено Франк-Каменецким, а затем усовершенствованным методом Шамбре [3]. Если  $T_0$  — температура стенок сосуда, то можно показать, что *увеличение температуры* ( $T - T_0$ ) *перед взрывом* определяется выражением

$$T - T_0 \approx \frac{RT_0^2}{E}. \quad (5)$$

Можно также показать, что при небольших разностях температур, когда  $T/T_0 \approx 1$  и  $RT_0^2/E \ll 1$ ,

$$-\frac{E}{RT} = -\frac{E}{RT_0} \frac{1}{1+(T-T_0)T_0} \approx -\frac{E}{RT_0} \left(1 - \frac{T-T_0}{T_0}\right). \quad (6)$$

При

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) \quad (7)$$

уравнение (4) принимает вид

$$\nabla^2 \theta = -\left[\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} nA \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right] \exp(\theta). \quad (8)$$

Поскольку при теоретическом рассмотрении принималась такая форма сосуда, при которой процесс теплопроводности зависит только от одной пространственной координаты, скажем  $x$ , оператор Лапласа можно сделать безразмерным, заменив пространственную координату  $x$  на

$$z = \frac{x}{r},$$

где  $r$  — определяющий геометрический размер сосуда (например, радиус сферического сосуда). Это приводит к уравнению

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} + \frac{l}{z} \frac{d\theta}{dz} = -\delta \exp(\theta), \quad (9)$$

где  $l$  для сосуда с бесконечными плоскопараллельными стенками равна 0, для цилиндрического сосуда, длина которого намного больше его радиуса, — 1, для сферического сосуда — 2, а

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 n A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right). \quad (10)$$

При симметричном нагревании граничными условиями являются следующие: 1) в центре сосуда, где  $z = 0$ ,  $d\theta/dz = 0$ ; 2) у стенок сосуда, где  $z = 1$ ,  $\theta = 0$ . Франк-Каменецкий и Шамбре дали решения уравнения (9) для трех случаев (плоскопараллельного, цилиндрического и сферического сосудов) и получили максимальное значение параметра  $\delta_{\text{крит.}}$ , для которого возможно решение уравнения (9). При  $\delta > \delta_{\text{крит.}}$  стационарное распределение температур невозможно, что и обеспечивает *критическое условие взрыва*. Распределение критической температуры  $\theta_{\text{крит.}}$  также можно вычислить, исходя из максимальной безразмерной температуры  $\theta_{\text{макс., крит.}}$ , выше которой происходит взрыв. Тогда по уравнению (7) можно вычислить действительную разность температур  $T - T_0$ . В табл. 1 даны значения  $\delta_{\text{крит.}}$  и  $\theta_{\text{крит.}}$ .

Из уравнения (10) очевидно, что теплота реакции  $Q$  и радиус  $r$  сосуда, в котором происходит реакция, являются дву-

Таблица 1

Критические значения параметров  $\delta$  и  $\theta$  для воспламенения  
(по Франк-Каменецкому и Шамбре)

Форма сосуда	$\delta_{\text{крит.}}$	$\theta_{\text{макс., крит.}}$
Сосуд с бесконечными плоскопараллельными стенками . . . . .	0,88	1,2
Цилиндр . . . . .	2,0	1,39
Сфера . . . . .	3,32	1,61

мя важными факторами, определяющими развитие реакции до взрыва.

Франк-Каменецкий вычислил также поправочный коэффициент, который следует вводить при расчете максимальной температуры перед взрывом, с учетом изменения концентрации реагирующих веществ в течение индукционного периода.

Робертсон [2, 9] применил теорию теплового взрыва к твердым веществам. В случае взрыва нитроцеллюлозы он получил достаточно хорошее совпадение теории с экспериментом. Однако в случае взрыва жидкостей при передаче тепла, помимо теплопроводности, важную роль играет конвекция, особенно если при разложении образуются пузырьки газа, которые перемешивают жидкость. Это ведет к увеличению значения  $\delta_{\text{крит.}}$ , выше которого происходит взрыв.

### Условия саморазогрева твердых веществ, охлаждаемых с поверхности

Соотношения, полученные выше, применимы к случаю, когда поверхность сосуда или пластинки вещества находится при заданной температуре, равной температуре окружающей среды. Однако температура поверхности не может быть совершенно одинаковой с температурой окружающей среды; разность температур определяется теплоотдачей поверхности. В случае твердых веществ, теплопро-

водность которых довольно велика по сравнению с теплопроводностью газов, эти поверхностные условия могут играть важную роль, особенно у образцов небольшого размера. Томас [10] установил критические условия для пластинок, цилиндров и сфер, вводя произвольный коэффициент охлаждения поверхности. Он применил метод Шамбре. Если  $H$  — коэффициент теплоотдачи от поверхности,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности вещества,  $x$  — расстояние по координате, измеренное от центра тела,  $r$  — полутолщина пластинки или радиус цилиндра или сферы,  $T_0$  — температура окружающей среды ( $^{\circ}\text{K}$ ), то для стационарных условий получается такое же уравнение, как и уравнение (4):

$$\nabla^2 T = -\frac{Q}{\lambda} nA \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

При симметричном нагревании граничными условиями являются

$$\frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0$$

и

$$H(T - T_0) + \lambda \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = r. \quad (11)$$

Если принять, что

$$\frac{x}{r} = z$$

и

$$\frac{E}{RT_0^2}(T - T_0) = \theta,$$

то

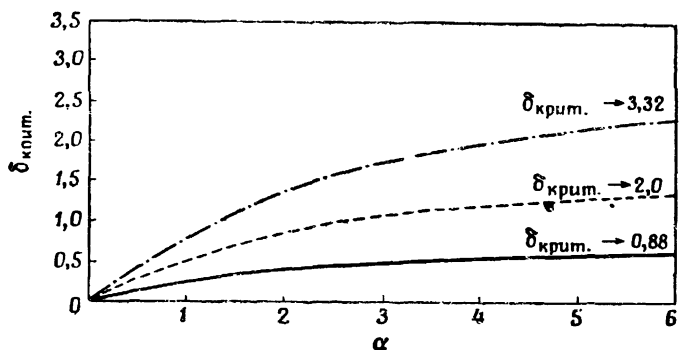
$$\frac{d\theta}{dz} = 0 \quad \text{при} \quad z = 0$$

и

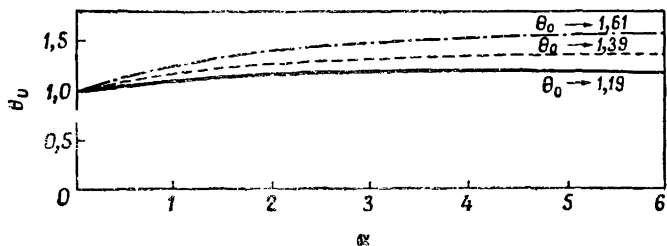
$$\alpha\theta + \frac{d\theta}{dz} = 0 \quad \text{при} \quad z = 1, \quad (12)$$

где

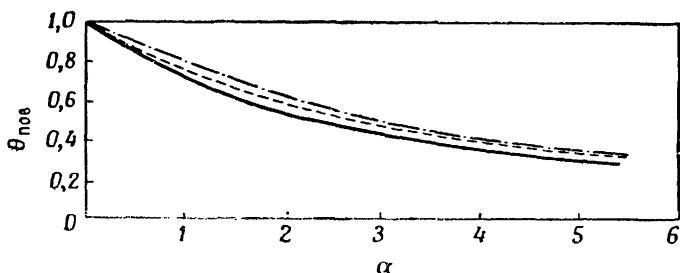
$$\alpha = \frac{Hr}{\lambda}. \quad (13)$$



Ф и г. 15. Зависимость  $\delta_{\text{крит.}}$  от  $\alpha$  для сферы, цилиндра и пластинки [10].  
 ··· — сфера; --- — цилиндр; — — — пластинка.



Ф и г. 16. Зависимость  $\theta_0$  от  $\alpha$  для сферы, цилиндра и пластинки [10].  
 ··· — сфера; --- — цилиндр; — — — пластинка.



Ф и г. 17. Зависимость  $\theta_{\text{пов}}$  от  $\alpha$  для сферы, цилиндра и пластинки [10].  
 ··· — сфера; --- — цилиндр; — — — пластинка.

По этим уравнениям Томас вычислил критическое значение  $\delta_{\text{крит.}}$ , при превышении которого процесс становится нестационарным и возникает взрыв.

На фиг. 15 приведены критические значения  $\delta_{\text{крит.}}$  для различных  $\alpha$  в случае пластинки, цилиндра и сферы. Можно также вычислить распределение температуры в веществе; в частности, были определены температуры в центре  $\theta_0$  и на поверхности  $\theta_{\text{пов.}}$  как функции  $\alpha$ . Эти результаты приведены на фиг. 16 и 17.

Хотя полученные результаты не являются количественными, так как нельзя получить значения  $H$ , графики показывают, что если коэффициент охлаждения мал, т. е. значение  $\alpha$  невелико, то критическое значение  $\delta_{\text{крит.}}$ , выше которого происходит взрыв, может быть намного меньше значений, полученных при условии равенства температур поверхности и окружающей среды и приведенных в табл. 1. В тех опытах, когда небольшие образцы ВВ нагреваются в воздухе или в жидкости, например керосине, следует учитывать коэффициент охлаждения поверхности (см. ниже). Кроме того, в тех случаях, когда кристалл вносится в металлическую гильзу, погруженную в жидкостную баню, тепловой поток, проходящий через поверхность нижней части кристалла к металлической гильзе, которая является относительно хорошим проводником, будет отличаться от теплового потока, проходящего через поверхность верхней части кристалла к горячему газу, где теплопроводность относительно мала. Критические значения  $\delta$  для этого случая вычислены Томасом.

Грей [11] построил трехмерный график зависимости между  $\theta$ ,  $z$  и  $H$ . Он указал на существование переходной области между большими значениями  $\alpha$ , соответствующими взрыву в газах, и малыми значениями  $\alpha$ , которым соответствует расчет взрыва Семенова [24], вероятно, применимый к таким веществам, как азид серебра и азид свинца.

### **Чувствительность к нагреванию различных взрывчатых веществ**

Недавно Кук [4] путем численного интегрирования с помощью быстродействующей вычислительной машины решил уравнение (1), в котором учтено изменение температуры во времени. Рассматривается тонкая пластинка взрыв-

чатого вещества, одна поверхность которой находится в контакте с баней постоянной температуры. Вычисляется время до взрыва  $t_e$ .

Пусть  $T_0$  — температура бани,  $T_1$  — начальная (однородная) температура пластинки, а две безразмерные переменные определяются выражениями

$$\tau = 10^{-14} \frac{RqA}{CE} t = \beta t, \quad (14)$$

$$\varphi = \frac{RT}{E} = \gamma T, \quad (15)$$

где  $q$  — количество тепла, выделяющееся при разложении 1 г вещества;  $C$  — удельная теплоемкость;  $E$  — энергия активации;  $A$  — фактор частоты. Тогда полученные результаты можно выразить следующим образом. При определенной величине  $\varphi$ , т. е. при определенной начальной температуре,

$$\lg \tau_e = \frac{A'}{\varphi_0} + B, \quad (16)$$

где  $A'$  и  $B$  — постоянные, а  $\tau_e$  соответствует условиям возникновения взрыва и обозначает безразмерное время до вспышки. При определенной  $\varphi_0$ , т. е. при определенной температуре бани.

$$\tau_e = -|C| \lg \varphi_1 + D, \quad (17)$$

где  $C$  и  $D$  — постоянные. При произвольной  $\varphi_0$  применимы следующие соотношения, в которых  $C$  и  $D$  являются функциями  $\varphi_0$ :

$$\lg |C| = \frac{A_1}{\varphi_0} + B_1, \quad (18)$$

$$\lg D = \frac{A_2}{\varphi_0} + B_2, \quad (19)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  — численно определяемые постоянные.

Для расчета времени до взрыва  $t_e$  при заданных  $T_0$  и  $T_1$  можно воспользоваться уравнениями (17)–(19) вместе с соответствующими физическими параметрами. Например,



для пластинки тетрила с начальной температурой  $15^\circ$ , помещенной в баню с температурой  $225^\circ$ , расчетное значение  $t_e$  составляет 53 сек. Кук сравнил также поведение различных ВВ, находящихся в одинаковых физических условиях. Он рассчитал время до взрыва для тэна, гексогена и тетрила для трех различных температур. В табл. 2 приведено время до вспышки (в порядке возрастания) для трех ВВ при начальной температуре  $T_1 = 15^\circ$ . При переходе от  $250$  к  $300^\circ$  порядок расположения ВВ изменяется. Хотя полученные значения задержки вспышки, возможно, не вполне точны, очевидно, что порядок расположения ВВ по увеличению чувствительности к тепловому воздействию для разных температур может быть неодинаковым.

Таблица 2

Времена до вспышки (в сек) для трех ВВ в порядке возрастания [4]

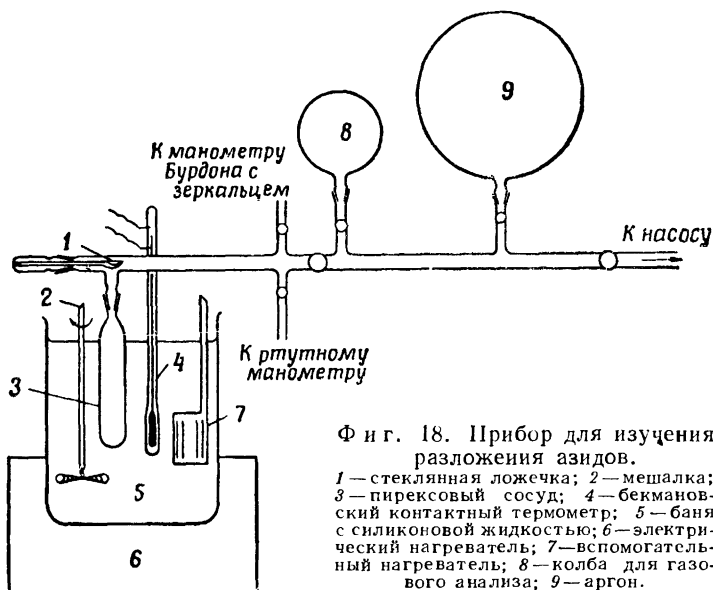
225°	250°	300°
Тэн	Тэн 1,4	Тэн 0,03
Тетрил	Тетрил 10	Гексоген 0,26
Гексоген	Гексоген 11	Тетрил 0,5

Кук рассмотрел также случай, в котором кратковременный импульс теплового излучения действует на стальную пластинку, покрывающую навеску твердого взрывчатого вещества. Излучение частично поглощается поверхностью стальной пластинки, и тепло через нее передается ВВ.

### ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ВВ

Взрыв небольших количеств ВВ обычно происходит после некоторого индукционного периода. Многие исследователи описали приборы для наблюдения за течением таких реакций. Райдил и Робертсон [2] применяли обогреваемый металлический сосуд и регистрировали изменение давления с помощью диафрагмы из нержавеющей стали, которая служила подвижной обкладкой электрического конденсатора. Конденсатор был присоединен к соответствующему электронному прибору и катодному осциллографу. Таким

путем можно было регистрировать изменения давления до  $10^{-2}$  мм рт. ст., происходящие в течение приблизительно 20 мксек. Длительность процессов, протекающих за секунды и более, можно измерять с помощью прибора, аналогичного прибору, описанному Иоффе [12], схема которого приведена на фиг. 18.



Фиг. 18. Прибор для изучения разложения азидов.

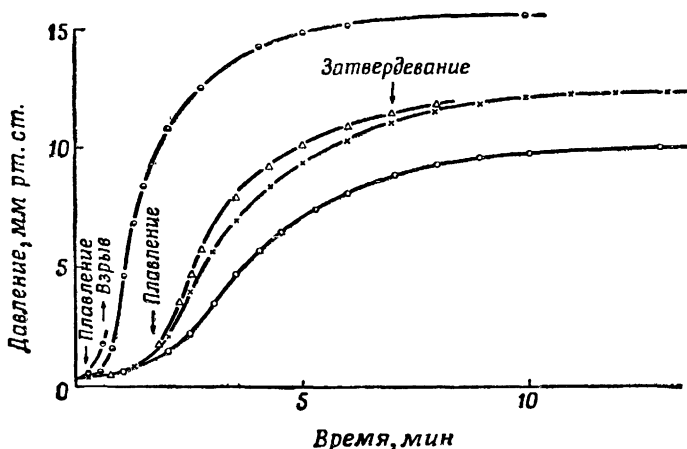
1 — стеклянная ложка; 2 — мешалка; 3 — пирексовый сосуд; 4 — бекмановский контактный термометр; 5 — баня с силиконовой жидкостью; 6 — электрический нагреватель; 7 — вспомогательный нагреватель; 8 — колба для газового анализа; 9 — аргон.

Полагают, что взрыв некоторых жидких и твердых ВВ, например нитроцеллюлозы, расплавленного гексогена, этилендинитрамина, тэна, азид свинца [13, 14, 15], оксалата серебра, оксалата ртути, фульмината серебра и гремучей ртути [16, 48, 49], происходит в результате саморазогрева. Предшествующий взрыву рост температуры при разложении расплавленных органических и неорганических азидов измерялся тонкими термопарами [12, 49]. Так, было показано, что расплавленный тринитротриазидобензол взрывается при  $135^\circ$  приблизительно через 36 сек. Поскольку реакция перед взрывом ускоряется, температура расплавленного азидов повышается на  $8-10^\circ$  (фиг. 19).

Эти экспериментальные данные согласуются с данными, вычисленными на основании условия саморазогрева (5):

$$T - T_0 \approx \frac{RT_0^2}{E}.$$

Ускорение разложения перед вспышкой наблюдалось довольно часто, например в опытах Робертсона [2] и Грукока [45] при взрыве небольших (около 2 мг) навесок  $\alpha$ -азид свинца при 304,5°.



Ф и г. 19. Влияние давления инертного газа (аргона) на скорость разложения тринитротриазидобензола.

Навеска азида 2,2 мг, температура 127°; разложение: ○ в вакууме; × при давлении аргона 90 мм рт. ст.; △ при давлении аргона 500 мм рт. ст. Навеска азида 3,2 мг, температура 125°; разложение: ● в вакууме; ⊙ при давлении аргона 100 мм рт. ст.

### ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

Температура вспышки расплавленных азидов серебра и таллия определяется теплопроводностью сосуда и нагревающей бани. Кроме того, взвешенные в жидкости кристаллы азид свинца могут изменять теплопроводность среды, в которой находятся кристаллы. Уббелоде и Вудворд [14] в качестве среды применяли жидкости с различными температурами кипения, например воду, бензол, хинолин, диэтиленгликоль, глицерин, дибутилфталат, бензилбензоат, найол и трикрезилфосфат. Прежде всего

их интересовал переход взрыва в детонацию (см. также гл. 5 и 9); в частности, они рассматривали, каким образом от частичек азидов свинца оттекает азот, образующийся при их разложении. Им удалось показать, что детонации не происходит, если кристаллы ВВ находятся в жидкости, температура кипения которой значительно превышает температуру опыта. Вместо этого происходит просто выгорание азидов свинца, такое же как при воспламенении ВВ типа гексогена. Вполне очевидно, что саморазогрев должен иметь значение не только на начальной стадии инициирования реакции, но и на стадии развития ее во взрыв. Хоукс и Уинклер [13] также изучали тепловой взрыв кристаллов азидов свинца, находящихся в жидкости, например в дибутилфталате. Они обнаружили, что минимальная температура вспышки повышается вследствие улучшения условий теплопередачи.

Кристаллы перманганата аммония, находящиеся в инертном масле, взрываются при температурах 70—110° только в том случае, если их вес больше 200 мг [14, стр. 246]. Биркумшоу и Тейлор считают, что масло нарушает контакт между кристаллами и тем самым уменьшает их саморазогрев.

### «КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР» И ТЕПЛОВЫЙ ВЗРЫВ

Условия возникновения взрыва кристалла уже рассматривались на стр. 43. Критический параметр, полученный Франк-Каменецким и другими исследователями,

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 n A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$$

показывает, что, кроме теплоты реакции и энергии активации, следует принимать во внимание и размер кристалла.

Некоторые исследователи получили численные значения этого критического размера. Боуден и Сингх [17] проводили опыты с кристаллами азидов кадмия,  $\alpha$ -азидов свинца и азидов серебра. Согласно результатам расчетов, время прогрева тонких кристаллов до температуры печи очень мало (см. стр. 66). Опыты показывают, что находящиеся при определенной температуре кристаллы,

толщина которых больше критической, всегда взрываются, а кристаллы, толщина которых меньше критической, при той же температуре медленно разлагаются. Ниже приведены результаты исследований некоторых индивидуальных соединений.

### Азид кадмия

Форма кристаллов азид кадмия особенно удобна для исследований такого рода, так как они образуются в виде тонких пластинок. Кристаллы примерно с одинаковой поверхностью, но разной толщины нагревались при определенной температуре. Опыты показали, что поведение этих кристаллов определяется их минимальным размером — толщиной. На фиг. 20, *a* приведена фотография нескольких кристаллов азид кадмия. В табл. 3 даны их размеры.

Таблица 3

Размеры кристаллов

Ряд	Номер кристалла	Средняя толщина, <i>мк</i>	Средняя ширина грани, <i>мк</i>
1	1	48	160
1	2	30	125
1	3	24	100
2	4	20	80
2	5	20	78
2	6	19	75

На фиг. 20, *б* приведена фотография тех же кристаллов после нагревания их при температуре 320° в течение 3 мин. Оказалось, что кристаллы толщиной больше 24 *мк* взрываются при 320°, а кристаллы толщиной меньше 24 *мк* медленно разлагаются без взрыва.

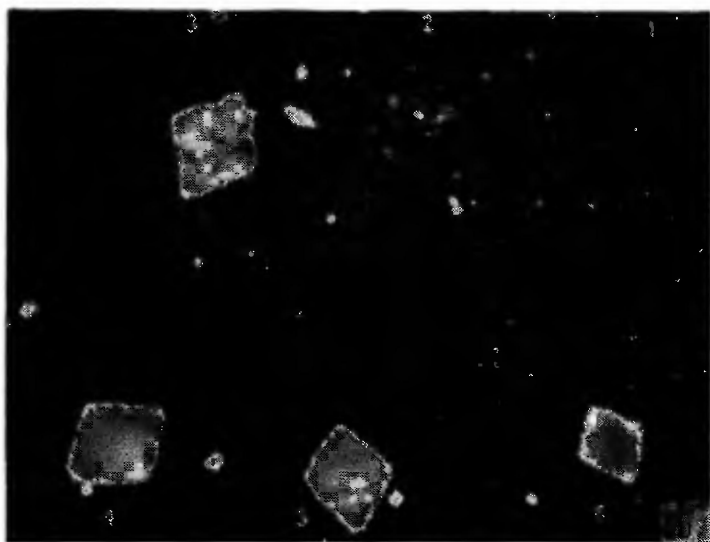
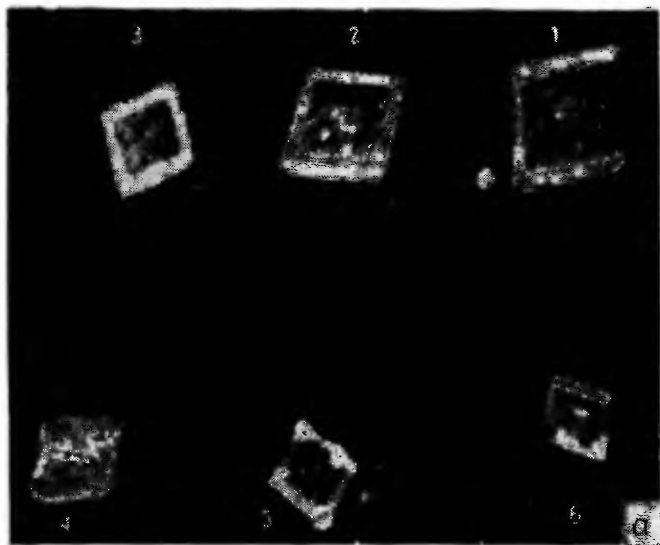
Таблица 4

Значения критической толщины кристаллов азид кадмия

Температура, °С	Критическая толщина, <i>мк</i>
320	24
325	20
330	17

Поведение кристаллов азид кадмия изучалось также при 325 и 330°.

В табл. 4 приведены значения критической толщины кристал-

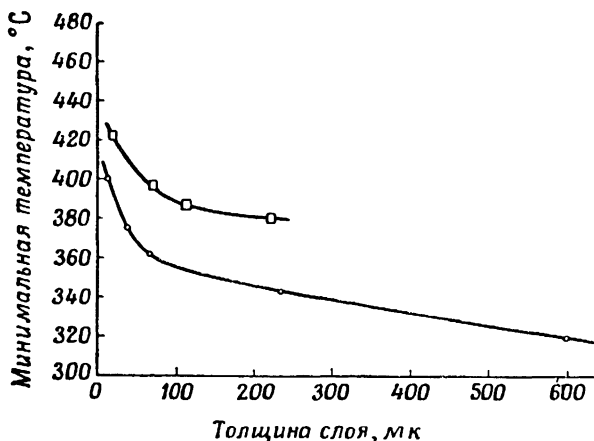


Ф и г. 20. Небольшие кристаллы азиды кадмия до нагревания (а) и после нагревания при  $320^{\circ}$  (б).  $\times 130$ .  
Большие кристаллы (1 и 2) взорвались. Мелкие кристаллы разложились.

лов азида кадмия для всех трех температур. Как видно из таблицы, критическая толщина с повышением температуры уменьшается.

### Азид свинца

Кристаллы  $\alpha$ -азид свинца [13, 17] ведут себя аналогичным образом. Было найдено, что кристаллы толщиной больше 46 мк взрываются при температуре 330° [14, стр. 246], тогда как кристаллы толщиной меньше 46 мк



Фиг. 21. Зависимость температуры, необходимой для возникновения взрыва азидов, от толщины слоя вещества.

□ азид серебра (кристаллы); ○ азид свинца (таблетки).

медленно разлагаются без взрыва. Критическая толщина таблеток азид свинца при различных температурах приведена на фиг. 21 [35]. Однако Грукок [53] считает, что критическая температура вспышки  $\alpha$ -азид свинца не зависит от размера кристалла.

### Азид серебра

Кристаллы азид серебра нагревали до определенной температуры. После индукционного периода наблюдался взрыв, но только в том случае, если размер кристалла был

больше предельного. В табл. 5 приведены значения предельного веса кристаллов, ниже которого взрыва не происходит. Перед взрывом кристаллы азида серебра расплавляются и превращаются в плоскую капельку. Диаметр капелек измеряли, а их толщину определяли в предположении, что расплавленное вещество представляет собой плоский диск. Безусловно, это грубое допущение, но порядок толщины, вероятно, правилен. В последней колонке табл. 5 приведена предельная толщина капелек азида серебра, при которой происходит взрыв.

Таблица 5

## Толщина капелек азида серебра

Температура печи, °С	Предельный вес, мг	Толщина, мк
395	0,13	26
385	0,30	52
375	1,0	110

## Пикрат калия

Очень малые количества пикрата калия взрываются при 340—350°. Райдил и Робертсон [2] обнаружили, что навески этого вещества меньше  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  г могут еще взрываться с задержкой в несколько секунд. Перед взрывом кристаллы ожигаются (при навесках больше 1 мг — частично). Визуальное наблюдение за кристаллами перед взрывом показывает, что их окраска перед расплавлением изменяется, одновременно они дробятся на небольшие частички, сохраняющие ту же внешнюю форму.

## Другие вещества

Критический размер, необходимый для возникновения взрыва, определяли и для многих других веществ. Сингх [47] обнаружил, что критическая толщина кристалла гремучей ртути, выше которой он взрывается при 170°, составляет  $22 \pm 3$  мк. Кристаллы меньшей толщины подвергаются лишь медленному термическому разложению. Саморазогрев и влияние размера кристаллов на возникно-



вание взрыва наблюдались также для оксалата ртути [48], черного пороха [18] и нитроглицерина [2]. Кроме азидов свинца, серебра и кадмия, изучались и другие азиды: азиды ртути (I), меди (I), стронция [49]. Было показано, что фульминат серебра также взрывается только тогда, когда размер его кристаллов превышает критический [49].

Можно считать, что при термическом разложении азидов скорость тепловыделения при экзотермической реакции пропорциональна общей поверхности раздела между металлическими зародышами и солью и будет изменяться с температурой по обычному экспоненциальному закону. В этом смысле тепло выделяется с поверхности. Обычно термическое разложение изучают при относительно низких температурах, когда зародыши образуются главным образом на поверхности частиц. Однако вполне вероятно, что при более высоких температурах зародыши будут образовываться по всей массе частицы, так что скорость реакции и скорость тепловыделения будут зависеть от объема. Однако теплотери будут зависеть прежде всего от величины макроскопической поверхности. Основанные на этих предположениях расчеты притока и потерь тепла показывают, что кристаллы меньше критического размера взрываться не будут и что в указанных условиях эта величина может быть порядка микрона. Более ранние опыты по инициированию взрыва ударом (см. гл. 5) показали, что размер очагов разогрева составляет  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  см и зависит от температуры, времени, в течение которого существует очаг разогрева, и природы ВВ.

К такому же заключению приводят опыты по нагреванию небольших кристаллов. Температура, до которой нагревались кристаллы ( $330$ — $395^\circ$ ), заметно ниже минимальных температур, развивающихся при трении и ударе ( $400$ — $550^\circ$ ) (см. гл. 5), так что при температурах  $300$ — $400^\circ$  предельный размер должен быть заметно больше  $10^{-5}$  см. Следует ожидать, что этот размер будет порядка нескольких микрон. При  $330^\circ$  размер очага разогрева для азидка кадмия оказался равным  $27$  мк, а для азидка свинца —  $46$  мк. Критический размер очага разогрева для азидка серебра — приблизительно того же порядка. Критический размер уменьшается с ростом температуры.

## ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД ПЕРЕД ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ

Индукционный период, предшествующий взрыву, зависит от ряда факторов, например от температуры и величины навески исследуемого вещества. Зависимость длительности индукционного периода от температуры вспышки получена на основании теорий как теплового, так и цепного взрыва (см., например, вывод в гл. 5).

Для ряда веществ (азид свинца, азид меди (I), гремучей ртути, стифната свинца и стифната бария) справедливо уравнение Уббелоде [19]

$$\lg \tau = B + \frac{E}{RT}, \quad (20)$$

где  $\tau$  — длительность индукционного периода;  $B$  — константа;  $T$  — температура, °К;  $E$  — энергия активации процесса, определяющего взрыв, ккал/моль. Уббелоде [19] приводит значения  $B$  и  $E$ , полученные различными исследователями. В настоящее время экспериментальные данные служат доказательством теплового механизма воспламенения, а индукционный период представляет время, необходимое для саморазогрева.

Уббелоде показал, что для азид свинца и ацетиленид серебра общий индукционный период  $\tau$  до взрыва при данной температуре практически одинаков независимо от того, как нагревали вещество до вспышки — сразу в течение всего времени  $\tau$  или сначала в течение времени  $\tau_1$ , затем разложение прерывали быстрым охлаждением и вновь нагревали в течение времени  $\tau_2$  с последующим охлаждением и т. д., т. е.

$$\tau \approx \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots \quad (21)$$

## СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ВЗРЫВ

### Твердые вещества

Физические и химические свойства твердых неорганических веществ [14, гл. 2, 3, 7] часто могут существенно изменяться при введении очень небольших количеств при-

месей. Обычно примеси вводятся при перекристаллизации вещества из расплава. Этот метод нельзя применять в случае таких соединений, как азиды, которые разлагаются ниже температуры плавления. В этих случаях следует применять особые методы введения посторонних анионов или катионов.

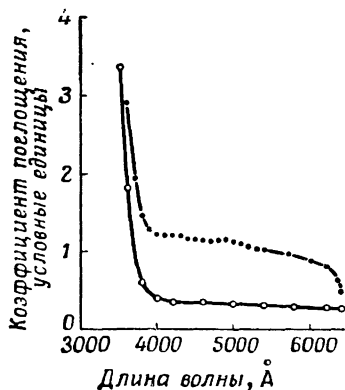
**Замещение изоэлектронными группами.** Замещать ионы азиды в неорганических азиды можно анионами такой же формы и такого же размера. Ион азиды представляет собой линейную трехатомную группу с 16 валентными электронами. Ион цианамиды  $CN_2^{2-}$  — изоэлектронен иону азиды, и можно ожидать, что он тоже линейен; однако он несет двойной заряд. Грей и Уоддингтон [20] описали попытки ввести ион цианамиды в азид серебра. Ион цианамиды должен заместить ионы азиды в кристаллической решетке. Они предположили, что такое замещение будет сопровождаться образованием щелевидных пустот между ионами серебра. Грей и Уоддингтон наблюдали заметное изменение характера разложения азиды серебра, осажденного из раствора с небольшой концентрацией ионов цианамиды. Скорость разложения при температурах около  $260^\circ$  увеличивается, и, таким образом, температуру вспышки можно понизить на  $70^\circ$ . Однако при объяснении этих результатов следует соблюдать осторожность. Цианамид серебра является неустойчивым соединением. Деб [51] показал, что он разлагается и воспламеняется при более низких температурах, чем азид серебра. Поэтому не вполне ясно, имели ли дело Грей и Уоддингтон с физической смесью или ионы цианамиды действительно заместили ионы азиды в кристаллической решетке азиды серебра.

В этом отношении более подходящим соединением является азид таллия. Дебу удалось приготовить кристаллы цианамиды таллия. Это соединение может кристаллизоваться из горячих водных растворов таким же образом, как и азид таллия. Сейчас проводится исследование приготовленных таким путем кристаллов азиды таллия [51].

**Сенсибилизация азидов сульфидами.** Грей и Уоддингтон [21] изучали также влияние сульфида таллия, введенного в расплавленный азид таллия, на температуру вспышки. Было обнаружено, что в тех условиях, когда чистый азид взрывался при нагревании до  $490^\circ$ , азид, сенсибили-

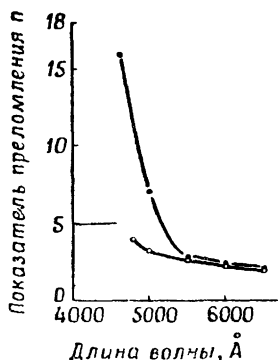
зированный сульфидом, взрывался при  $420^\circ$ . Медленное термическое разложение также ускорялось, хотя реакция по-прежнему была первого порядка. Константа скорости реакции  $k$  при  $370^\circ$  при введении 18% сульфида таллия увеличивалась от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $6 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Следы сульфида также способствуют разложению твердого азида серебра.

**Посторонние катионы в азидах.** Деб, Ивенс и Иоффе [22] для введения двухвалентных катионов в азиды применили



Фиг. 22. Спектры поглощения обычного и активного азида серебра.

● активный  $\text{AgN}_3$ ; ○ обычный  $\text{AgN}_3$ .



Фиг. 23. Изменение показателя преломления обычного и активного азида серебра в зависимости от длины волны.

● активный  $\text{AgN}_3$ ; ○ обычный  $\text{AgN}_3$ .

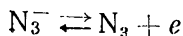
иной метод. При получении азида серебра они применяли радиоактивный изотоп серебра  $\text{Ag}^{110}$ . При испускании  $\beta$ -частицы этот изотоп серебра превращается в кадмий. С помощью изотопа  $\text{Ag}^{110}$  оказалось возможным через 270 суток получить азид серебра, содержащий приблизительно  $10^{-4}\%$  кадмия. По истечении этого периода кристаллы активного  $\text{AgN}_3$  имели красновато-коричневый цвет, в то время как кристаллы чистого азида серебра обычно бесцветны. Спектры поглощения обычного и активного азида серебра различны (фиг. 22). Кроме того, кристаллы активного азида серебра более чувствительны к действию света.

Рентгенограммы от монокристалла и порошка активного и обычного азида серебра заметно не отличаются друг от друга. Это можно объяснить слишком малой степенью превращения серебра в кадмий.

В связи с изменением спектров поглощения изменяется и зависимость показателя преломления от длины волны по сравнению с обычным  $\text{AgN}_3$  (фиг. 23). Кроме того, новая полоса поглощения явно подавляет фотоэлектрическую проводимость, которой обычно обладает  $\text{AgN}_3$  (см. гл. 6). При растворении кристалла активного азида  $\text{AgN}_3$  в водном растворе аммиака было обнаружено, что вся масса кристалла окрашена в красноватый цвет. После растворения всего азида оставалась очень тонкая металлическая сетка. В азиде кадмия ион кадмия обычно двухвалентен. Очевидно, что если в результате радиоактивного распада образуются молекулы  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ , то появится некоторый избыток ионов серебра ( $\text{Ag}^+$  обладает большой подвижностью при комнатной температуре). Ионы серебра будут иметь возможность получить необходимый отрицательный заряд, в результате чего произойдет выделение серебра в определенных местах кристаллической решетки. Это, вероятно, и обуславливает новые спектры поглощения.

Скорость детонации длинных иглоочек активного азида серебра измеряли с помощью металлических зондов и катодного осциллографа со спиральной разверткой. Средняя скорость детонации кристаллов диаметром около 0,3 мм для чистого азида серебра составляет 1500 м/сек, а для активного азида серебра — 2200 м/сек.

Такое увеличение скорости детонации активного азида серебра (на 50%) может быть вызвано присутствием молекул  $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$  или мелкодисперсного серебра. Последнюю причину считают наиболее вероятной, так как было показано, что обычный  $\text{AgN}_3$  можно сенсibilизировать к действию световой вспышки введением порошка золота в прессованные таблетки азида серебра (см. гл. 6). Согласно предположению Митчелла [7, 8], частички металла играют роль электронных ловушек. Это означает, что обратная реакция стадии



подавляется, а время существования азидных радикалов возрастает. Это приводит к увеличению степени разложения, происходящего по реакции



Таким образом, введение примеси азида кадмия вызывает значительное изменение свойств кристаллов азида серебра.

Аналогичные опыты проводились и с другими соединениями. Были получены кристаллы азида таллия, содержащие  $\text{Tl}^{204}$ . Этот изотоп при испускании  $\beta$ -частиц превращается в свинец. Спустя некоторое время бледно-желтые кристаллы азида таллия изменяются и темнеют вследствие образования свинца по всей массе кристалла. Другим интересным превращением, которое удалось проследить, является разложение азида натрия, содержащего изотоп  $\text{Na}^{22}$ . Этот изотоп испускает позитроны и превращается в неон, а в кристаллической решетке остается избыток азидных ионов и радикалов.

**Азид свинца, содержащий углерод.** Деб [51] изучал свойства кристаллов азида свинца, содержащих мельчайшие частички углерода, вероятно, в виде графита. Азид свинца, содержащий немного более 1% частичек углерода диаметром меньше 1 мк, взрывается при температуре примерно на 10—15° ниже, чем чистый азид свинца. Скорость детонации свободно насыпанного тонкого слоя этих кристаллов также выше, чем чистого азид свинца. Механизм такой сенсibilизации неясен. Чтобы выяснить, не разлагается ли азид быстрее вблизи частичек графита, необходимо провести опыты по термическому разложению. Чистый графит не может служить электронной ловушкой, так что простое объяснение, которое было дано для азид серебра, нельзя применить без изменения.

**Частичное разложение и сенсibilизация.** Предполагалось, что частички металла, например серебра, присутствующие в кристалле, могут служить центрами разложения азид серебра. Аналогичный результат получается и с частично разложившимися азидами. Например, о сенсibilизации азид свинца при нагревании кратко упоминалось выше (см. стр. 60). Уббелоде [19] нагревал азид свинца при определенной температуре в течение более короткого времени, чем это необходимо для возникновения детонации. Из срав-

нения времен до вспышки обычного и предварительно нагретого азид свинца было видно, что в результате предварительного нагревания азид свинца в большей или меньшей степени сенсibiliзируется. Облучение *гремучей ртути* также приводит к небольшой, но заметной сенсibiliзации, о чем свидетельствует сокращение индукционного периода до вспышки (табл. 6.)

Таблица 6

**Влияние предварительного нагревания на индукционный период до вспышки [19]**

Вещество	Температура, °С	Задержка вспышки, сек	
		среднее значение, одно нагревание	после нагревания в течение половины индукционного периода
Азид свинца . . . . .	333	20	10
Гремучая ртуть . . . . .	192,5	20,4	13,2
	186	30	15

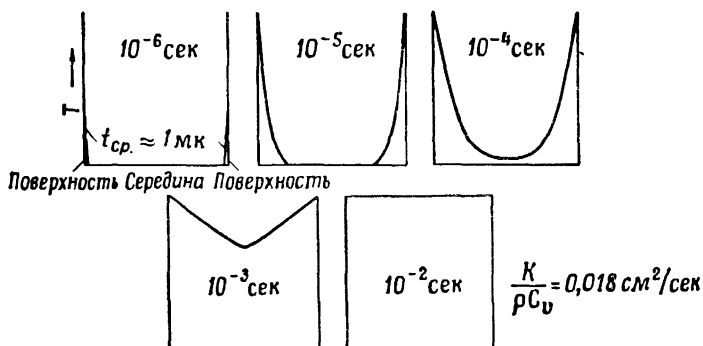
### Жидкости

Реакция может ускоряться до возникновения взрыва, если один из продуктов разложения является катализатором. Можно привести множество примеров, в которых в результате добавления продуктов разложения к жидкому взрывчатому веществу понижалась температура вспышки или сокращался индукционный период (см., например, работу Робертсона [23] по инициированию взрыва тротила). Рогинский [25] обнаружил, что добавление воды или  $\text{NO}_2$  к нитроглицерину значительно сокращает индукционный период, предшествующий взрыву. Однако, как отмечает Семенов [24], этот случай не является примером прямого катализа, так как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ , вероятно, вступают непосредственно в реакцию и вновь могут не образоваться.

### ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

До сих пор мы рассматривали взрыв веществ при температурах, близких к минимальной температуре вспышки, когда индукционный период относительно велик, т. е. по-

рядка нескольких секунд. В опытах при высоких температурах время прогрева кристалла до температуры печи или бани невелико по сравнению с индукционным периодом. Однако инициирование взрыва ударом (см. гл. 5) и распространение взрыва или горения происходят за значительно



Ф и г. 24. Распределение температур в сфере диаметром 100 мк, нагреваемой с поверхности [5].  
 $t_{\text{ср.}}$  — средняя толщина прогретого слоя

более короткие промежутки времени — от микросекунд до миллисекунд. В этом случае нельзя пренебрегать временем, необходимым для равномерного прогрева вещества. Эйринг и др. [5] теоретически определили распределение температуры в сферической частице как функцию времени при условии, что холодная сферическая частица погружена в нагретую баню. На фиг. 24 приведены профили температур для сферической частицы диаметром 100 мк. При расчете принималось, что температуропроводность  $\lambda V/C_v = 0,018 \text{ см}^2/\text{сек}$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $V$  — удельный объем и  $C_v$  — удельная теплоемкость. Очевидно, что при задержках вспышки порядка микросекунд частичка не может прогреться целиком, и температура внутри нее будет низкой, хотя температура поверхности может быть и высокой. В результате этого реакция начинается на горячей поверхности и распространяется слой за слоем в глубь частички до тех пор, пока не достигнет центра. Такой же вопрос рассматривали Иоганссон и Зельберг (см. гл. 5). Можно отчетливо представить себе, что взрывные



реакции такого типа происходят при воспламенении твердых веществ в результате адиабатического сжатия газа при горении и детонации. В ряде случаев процесс горения может усложняться за счет образования расплавленного слоя на поверхности твердого вещества. Этот случай характерен для горения таких веществ, как вторичные ВВ, температура вспышки которых намного выше температуры плавления.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

### Низкое давление

**Вторичные ВВ.** Возникновение взрыва при нагревании до высокой температуры таких ВВ, как тэн, этилендинитрамин, гексоген и т. д., и порохов, например кордита, зависит от давления газа над нагреваемым веществом, которое обычно находится в жидком состоянии. В глубоком вакууме или при низких давлениях инертного газа, например аргона, при температурах несколько выше обычной температуры вспышки происходит не воспламенение, а лишь быстрое разложение этих веществ. В связи с этим следует рассмотреть ряд факторов.

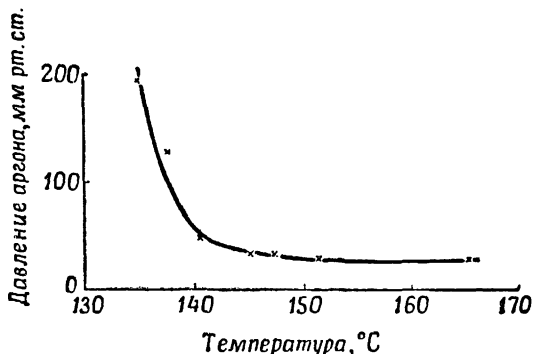
1. При низких давлениях существует возможность улетучивания и возгонки взрывчатого вещества в холодные части аппаратуры.

2. В ходе разложения жидкие вещества энергично пузырятся, и потери тепла за счет вынужденной конвекции в вакууме возрастают, в результате чего уменьшается саморазогрев жидкости.

3. При разложении нитроэфиров образуются реакционноспособные газы: альдегиды, двуокись азота, окись азота, водород и окись углерода. Эти газы способны вступать в реакцию с выделением тепла. В присутствии инертного газа эти реакции происходят вблизи поверхности разлагающейся жидкости с большой скоростью и тем самым способствуют саморазогреву.

**Азиды.** Аналогично ведут себя те неорганические и органические азиды, которые перед взрывом плавятся, например азид серебра, азид таллия, тринитротриазидобензол и циануртриазид [12]. Фиг. 25 показывает зависимость давления аргона, необходимого для возникновения взрыва

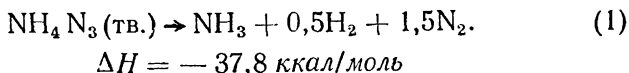
тринитротриазидобензола, от температуры. Азот является основным газообразным продуктом разложения этих азидов; это заставляет предполагать, что саморазогрев жидких азидов обусловлен скоплением горячих продуктов реакции вблизи поверхности. Продуктами реакции являются, вероятно, активный азот или возбужденные молекулы азота.



Ф и г. 25. Зависимость давления аргона, при котором медленное разложение тринитротриазидобензола переходит во взрыв, от температуры.  
Навеска 2,2 мг.

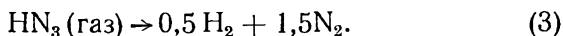
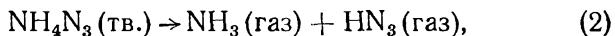
При взрыве твердого азида аммония образуются только газообразные продукты [26]. Небольшие таблетки (приблизительно 1 мг) азида аммония, которые бросали в нагретый сосуд при 330—450°, взрывались только при давлениях инертного газа выше определенного давления, приблизительно равного 50 мм рт. ст., при 350°. Однако взрыв не ограничивается таблеткой твердого вещества, а, видимо, происходит во всем объеме нагретого сосуда.

В газообразных продуктах взрыва были количественно определены водород и аммиак. Уравнение взрывной реакции можно представить следующим образом:



Такие продукты могут образоваться, если взрывная реакция протекает в две стадии: первая — сублимация, сопровождающаяся диссоциацией на газообразную азотисто-

водородную кислоту и аммиак [уравнение (2)], вторая — самопроизвольное воспламенение азотистоводородной кислоты в газовой фазе с образованием азота и водорода [уравнение (3)]:



Принимая двухстадийный механизм, легко можно объяснить влияние инертного газа. Когда температура низка и давление инертного газа мало или его совсем нет, продукты диссоциации образуются медленно, и имеется достаточно времени для их диффузии в более холодные части системы и рекомбинации. Когда температура высока и давление инертного газа велико, азотистоводородная кислота выделяется быстро, но диффундирует к холодным частям системы медленно. Ее концентрация увеличивается и достигает критического значения. При взрыве образуются только водород и азот, аммиак же не образуется. Можно думать, что таким же образом разлагаются и некоторые другие соли аммония.

### Высокое давление

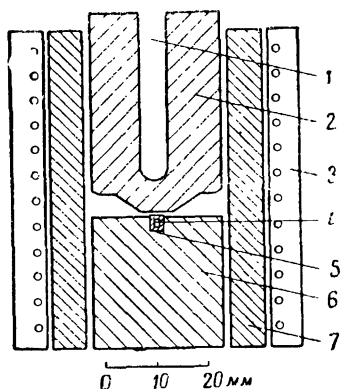
Влияние высоких давлений на взрыв представляет значительный интерес в связи с опытами по инициированию взрыва ударом. Было показано, что по своей природе инициирование взрыва жидких и твердых веществ ударом является тепловым (см. гл. 5). Необходимую для возникновения взрыва величину очагов разогрева рассчитывают, исходя из предположения, что кинетика реакций при высоких давлениях, развивающихся при ударе, и при атмосферном давлении одинакова. Поэтому необходимо знать, будет ли высокое давление оказывать какое-нибудь влияние на температуру вспышки. Опыты Рябинина [27] по термическому разложению и Боудена и др. [28] по определению температур вспышки показали, что при давлениях до 25 000 атм изменение скорости разложения с давлением очень невелико.

На фиг. 26 показан прибор, применявшийся Боуденом и его сотрудниками. Прибор нагревали до определенной температуры с известной скоростью, затем определяли время до завершения разложения или до взрыва вещества.

Ниже приведены некоторые результаты, полученные для ряда веществ.

**Циануртриазид.** Были взяты навески примерно по 1,5 мг кристаллов циануртриазида. На фиг. 27 показано изменение продолжительности термического разложения с температурой при гидростатических давлениях 140, 6000 и 22 500 атм. Можно видеть, что увеличение давления приводит к уменьшению скорости термического разложения. По наклону прямой кажущаяся энергия активации термического разложения вычислена равной приблизительно 55 ккал/моль.

При достаточно больших навесках циануртриазид взрывается. При навесках меньше 2 мг взрыва никогда не происходило, при навесках 3—4 мг взрыв происходил в 20% опытов, а при 4—5 мг — в 91%. При давлении 4300 атм средняя температура вспышки составляла 207°, а при 135 атм — только 191°. Таким образом, при больших давлениях требуется и более высокая температура для того, чтобы вызвать взрыв и термическое разложение циануртриазида.



Фиг. 26. Схема прибора для проведения опытов под высоким давлением.

1—гильза для термопары; 2—металлический поршень; 3—нагреватель; 4—взрывчатое вещество; 5—свинец; 6—твердая стальная наковальня; 7—латунный вкладыш.

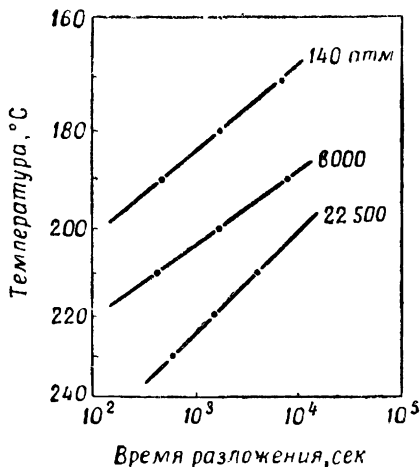
**Азид свинца.** Высокое давление в этом случае также уменьшало скорость термического разложения. Обычно азид свинца разлагался спокойно, но в нескольких случаях он все-таки взрывался. В этих случаях взрыв происходил вскоре после достижения необходимой температуры.

**Тетранитрат пентаэритрита (тэн).** Опыты показали, что тэн может или взрываться, или разлагаться без взрыва. Данные о влиянии давления на частоту взрывов и на температуру, при которой происходит взрыв тэна, полученные при нагревании под давлением, приведены в табл. 7.

Можно видеть, что при увеличении давления частота взрывов и температура, при которой происходит взрыв, увеличиваются.

Таблица 7  
Влияние высокого давления на термическое разложение тэна

Давление, атм	Частота взрывов, %	Температура вспышки, °С
110	10	176
190	33	189
230	85	185
3 200	100	192
19 400	100	208



Фиг. 27. Зависимость термического разложения циануртриазида от давления.

Результаты опытов показывают, что давление (вплоть до 22 500 атм) оказывает небольшое влияние на термическое и взрывное разложение трех исследованных веществ. Высокое давление вызывает определенное, хотя и слабое уменьшение скорости термического разложения.

Тот факт, что инициирование взрыва циануртриазида и азида свинца затрудняется при высоком давлении, конечно, можно предсказать на основании правила Ле-Шателье. Взрыв — это химическая реакция, которая протекает обычно с образованием продуктов, находящихся под высоким давлением, так что приложение соизмеримого с этим давлением внешнего давления будет уменьшать степень полноты реакции. Мюраур [29] вычислил давление газов, выделяющихся при разложении двух взрывчатых веществ в их собственных объемах, полагая, что газы идеальные. Он получил давление около 21 000 *атм* для азида свинца и около 13 000 *атм* для циануртриазида, т. е. значения того же порядка, что и прикладываемое давление в описанных опытах.

С другой стороны, при взрыве более мощных бризантных ВВ, подобных тэну, создаются более высокие давления (порядка 100 000 *атм*) в тех же самых условиях (Тейлор [30]), так что нельзя ожидать, чтобы приложенные давления, составляющие около  $\frac{1}{5}$  этой величины, оказывали очень большое влияние. Было обнаружено, что для тэна повышение давления способствует скорее возникновению взрыва, чем медленному разложению.

В дальнейшем было бы интересно изучить влияние чисто гидростатического давления на разложение кристаллов ВВ.

Результаты других исследований в этой области в общем согласуются с результатами, представленными выше [31—34]. Тамманн [31] утверждал, что повышение давления вплоть до 2500 *атм* не оказывает влияния на температуру разложения нитроглицерина. Бассе и Мюраур [32] применяли давления вплоть до 12 000 *атм* и показали, что некоторые чувствительные взрывчатые вещества разлагаются при более высоком давлении по сравнению с критическим без какого-либо механического эффекта. Бриджмен [33] изучал влияние гидростатического давления вплоть до 100 000 *атм* на некоторые бризантные ВВ; он изучал также одновременное влияние деформации сдвига и давления. В некоторых опытах взрывчатое вещество детонировало, но это приписывалось вторичным процессам. Он сделал вывод, что вплоть до рассматриваемых давлений детонацию нельзя инициировать одним механическим ударом и что для ее возникновения необходима также высокая температура.

Интересные результаты были получены Рябининым [27], который с помощью метода, аналогичного методу Бриджмена, достиг давления 35 000 атм. Он обнаружил, что очень высокие давления мало изменяют скорость термического разложения ВВ, причем эти изменения у различных соединений неодинаковы. С ростом давления скорость разложения стифната свинца возрастает, а скорость разложения гремучей ртути, азиды свинца, тэна и азиды бария уменьшается.

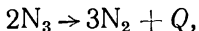
Считается, что повышение давления при разложении ВВ может играть двойную роль. При сравнительно низких давлениях, особенно в случае летучих веществ, горячие продукты удерживаются за счет давления вблизи зоны химической реакции. При этом неразложившееся вещество может получить большее количество тепла, в результате чего реакция будет ускоряться. Влияние более высоких давлений, порядка термохимического давления взрыва, определяется правилом Ле-Шателье, согласно которому степень полноты реакции с ростом давления может уменьшаться. Однако из результатов опытов ясно, что влияние давления сравнительно невелико, так что развивающиеся при ударе давления должны оказывать лишь незначительное влияние на процесс развития взрыва. Поэтому результаты, полученные при изучении термического разложения и при определении температуры вспышки при обычных давлениях, можно использовать для объяснения поведения взрывчатого вещества при ударе (см. гл. 5).

### ПЛАВЛЕНИЕ И ИСПАРЕНИЕ ПРИ ВЗРЫВЕ

Рассматривая взрыв твердых веществ, мы должны решить, действительно ли он происходит в твердой фазе или для его инициирования прежде всего необходимо образование расплавленной или газовой фазы. В случае ковалентных соединений, например органических нитратов, силы, удерживающие молекулы в твердом веществе, сравнительно слабы, поэтому температура плавления значительно ниже температуры вспышки. Опыты по воспламенению этих веществ при нагревании и под действием светового импульса показывают, что перед воспламенением образуется расплавленная фаза. Имеет значение также и газовая фаза,

находящаяся над расплавленным веществом, так как в этой фазе происходят высокотемпературные реакции и тепло от них возвращается жидкости.

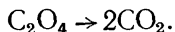
В случае неорганических соединений, кристаллическую решетку которых сдерживают электростатические силы, не все ясно. Для азидов экзотермической стадией, приводящей к взрыву, является реакция двух азидных радикалов



где  $Q = 232$  ккал.

Для развития взрыва азидные радикалы должны обладать высокой подвижностью, что более вероятно в расплавленной фазе. Тщательное исследование взрыва азидов проводилось с помощью бинокулярного микроскопа примерно со стократным увеличением. Было показано, что некоторые азиды перед взрывом плавятся [49]. К ним относятся азиды серебра, таллия, меди (I), ртути (I) и бария. Конечно, исследуемые кристаллы должны иметь очень небольшие размеры, чтобы можно было наблюдать плавление. Было показано, что небольшие кристаллы фульмината серебра перед взрывом также плавятся. Однако существует ряд веществ, для инициирования взрыва которых нет необходимости, чтобы два или несколько радикалов реагировали с образованием конечных продуктов; примером является разложение и взрыв оксалатов.

Образующийся радикал  $C_2O_4$  самопроизвольно разлагается на углекислый газ:



В этом случае (а также в случае ацетиленидов) не обязательно предполагать образование расплавленного слоя; взрыв этих веществ может происходить в твердой фазе.

Другим фактором, который следует принимать во внимание, является испарение твердого вещества. Оно действительно происходит, в частности при взрыве солей аммония. Мы уже рассмотрели взрыв азида аммония. В газовой фазе происходит и высокотемпературное разложение перхлората аммония [52]. Даже такие соединения, как азид таллия и ртути (I), легко возгоняются, поэтому следует принимать во внимание и их разложение в парах.



## ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМ РАЗРЯДОМ

Некоторые чувствительные вещества могут воспламениться при электрическом разряде. К ним относятся ацетиленид меди, стифнат свинца, азид свинца, гремучая ртуть и тетразен. Подробное описание этой работы, в том числе схемы цепи и аппаратуры, можно найти в оригинальных работах [36, 44]. Минимальная энергия искры, необходимая для воспламенения, может изменяться от 20 эрг (для ацетиленида меди) более чем до 100 000 эрг (для гремучей ртути). Присутствие примесей в кристаллах также оказывает влияние. Наиболее вероятным механизмом воспламенения считается тепловой механизм.

Уайт, Мур, Адамс и Самнер [38, 39, 50] обнаружили, что чувствительность ВВ к действию электрического разряда зависит главным образом от физических и электрических характеристик разрядной системы. Она зависит также от влажности и размера частиц. В опытах этих исследователей электрод приближается к металлической поверхности, на которой находится вещество. В зависимости от напряжения на обкладках конденсатора происходит либо газовый разряд, либо разряд в результате контакта с металлом. Они сделали три общих вывода:

1. При сопротивлении цепи, равном нулю, все вещества, за исключением стифната свинца и динитрорезорцината свинца, более чувствительны к контактному, чем к газовому разряду.

2. Стифнат свинца чрезвычайно чувствителен к газовому разряду, а азид свинца — к контактному разряду.

3. Чувствительность к газовому разряду повышается при увеличении длительности разряда в результате последовательного включения сопротивления.

### ВЫВОДЫ

Теория теплового взрыва успешно применялась при рассмотрении взрыва разнообразных жидких и твердых ВВ. Например, эту теорию применяли при расчетах критической величины очагов разложения, необходимой для возникновения взрыва, и при объяснении влияния жидких

разбавителей, добавляемых к твердым веществам. Однако точных данных относительно ряда физических характеристик, например теплопроводности и удельной теплоемкости, до сих пор нет. Поэтому в настоящее время тепловая теория может быть использована для получения только качественных данных.

Тепловой механизм можно применять также к воспламенению твердых ВВ при ударе (этот вопрос будет рассмотрен в гл. 5). При ударе взрыв развивается в условиях высокого давления. Опыты показали, что давление сравнительно мало влияет на частоту взрывов. Это означает, что в первом приближении выводы, сделанные на основании результатов исследования теплового взрыва при атмосферном давлении, можно распространить и на инициирование взрыва ударом.

Реакции, происходящие в твердых веществах при нагревании, можно сенсibilизировать путем введения небольших количеств примесей. Например, азиды сенсibilизируются или двухвалентными анионами (ионы цианамиды), или ядрами металлов. Было показано, что степень полноты реакции при наличии достаточного количества электронных ловушек может возрасти. Присутствие примесей влияет и на скорость детонации. Этот вывод не так легко можно было бы предвидеть. Возможно, что видоизмененную теорию теплового взрыва можно применять даже к зоне детонации.

Другой вопрос, затронутый в этой главе, — воспламенение твердых веществ электрическим разрядом. Статическое электричество может возникать при трении зерен и кристаллов, что при большой разности потенциалов может привести к электрическому разряду. Теория статической электризации не вполне ясна, хотя было дано объяснение этого явления, основанное на перемещении электронов и ионов. Было показано, что воспламенение твердых веществ при электрическом разряде с металлическим разрядником зависит от природы разряда, т. е. от того, какой происходит разряд: газовый или при контакте электродов с последующим образованием расплавленных капель металла. Оказывается, что теория теплового взрыва и в этом случае согласуется с фактами.

Механизм взрывных реакций может отличаться от механизма, принятого для медленного термического разложения. В частности, это справедливо для неорганических

твердых веществ. Оказывается, что быстрая реакция разложения таких веществ, как азиды, происходит только в расплавленной фазе, где скорость реакции азидных радикалов достаточно велика. Механизм реакций в жидкой фазе более прост. Вообще говоря, взрыв органических веществ также происходит в жидкой фазе. С другой стороны, быстрые реакции могут происходить в тех твердых веществах, при разложении которых диффузией радикалов можно пренебречь. Примерами таких реакций являются реакции разложения оксалатов, хлоритов и ацетиленидов. В том случае, если в критическом объеме выделяется достаточное количество тепла, может развиваться самораспространяющаяся реакция в твердом состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А., *ЖФХ*, **13**, 738 (1939); Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. — Л., 1947.
2. Rideal E. K., Robertson A. J. B., *Proc. Roy. Soc.*, **195A**, 135 (1948); Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, 1948.
3. Chambré P. L., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1795 (1952).
4. Cook G. B., Sixth Symposium (International) on Combustion, N. Y., 1956; *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
5. Eyring H., Powell R. E., Duffey G. H., Parlin R. B., *Chem. Revs.*, **45**, 69 (1949).
6. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **235A**, 106, 481 (1956).
7. Mitchell J. W., The Nature of Photographic Sensitivity, Darmstadt, 1957.
8. Mitchell J. W., Mott N. F., *Phil. Mag.*, **2**, 1149 (1957).
9. Robertson A. J. B., Third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, 1948, p. 545.
10. Thomas P. L., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 60 (1958).
11. Gray P. (частное сообщение, 1958; см. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 581 (1959)).
12. Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **208A**, 188 (1951).
13. Hawkes A. S., Winkler C. A., *Canad. J. Res.*, **25**, 548 (1947).
14. Garner W. E., Ed., Chemistry of the Solid State, Butterworths Scientific Publications, 1955; Гарнер В. Е., Химия твердого состояния, Издательство иностранной литературы, 1961.
15. Ubbelohde A. R., Woodward P., *Phil. Trans.*, **241**, 222 (1948).
16. Болдырев В. В., *ЖФХ*, **30**, 1088 (1956).
17. Bowden F. P., Singh K., *Proc. Roy. Soc.*, **227A**, 22 (1954).
18. Blackwood J. D., Bowden F. P., *Proc. Roy. Soc.*, **213A**, 213 (1952).

19. Ubbelohde A. R., *Phil. Trans.*, **241A**, 281 (1948).
20. Gray P., Waddington T. C., *Chem. a. Ind.*, 1256 (1955).
21. Gray P., Waddington T. C., *Chem. a. Ind.*, 1555 (1955); *Proc. Roy. Soc.*, **241A**, 110 (1957); *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 236 (1957).
22. Deb S. K., Evans B. L., Yoffe A. D., *Nature*, **180**, 294 (1957).
23. Robertson A. J. B., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 977 (1948).
24. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Л., 1934.
25. Рогинский С. З. (см. [24]).
26. Gray P., Waddington T. C., *Res. Corr.*, **8** (November 1955).
27. Рябинин Ю. Н., *ДАН СССР*, **58**, 245 (1947).
28. Bowden F. P., Evans B. L., Yoffe A. D., Yuill A. M., *Disc. Faraday Soc.* (September 1956).
29. Muraour H., *Bull. soc. chim.*, **51**, 1152 (1932).
30. Taylor J., *Detonation in Condensed Explosives*, Clarendon Press, 1952.
31. Тамманн, *Gottinger Nachr.*, 220 (1919).
32. Basset J., Muraour H., *Ghim. et Ind.*, **45**, 218 (1941).
33. Bridgman P. W., *J. Chem. Phys.*, **15**, 311 (1947).
34. Eggert J., *Z. Elektrochem.*, **27**, 547 (1921).
35. Bowden F. P., McLaren A. C. (неопубликованная работа). Second ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955, p. 447.
36. Harper W. R., *Adv. Phys.*, **6**, 365 (1957).
37. Loebl L. B., *Static Electrification*, Berlin, 1958.
38. Moore P. W. J., Sumner J. F., Wyatt R. M. H., ERDE Rep. № 4/R/56, March 1956.
39. Wyatt R. M. H., Moore P. W. J., Adams G. K., Sumner J. F., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
40. Morris G., *Engineering*, **164**, 73 (1937).
41. Brown F. W., Kusler D. H., Gibson F. C., U. S. Bureau of Mines, Rep. № R1, 3852, 1946.
42. Rathsburg H., Schmitz L., *Chem. Ing. Tech.*, **21**, 386 (1949).
43. Boyle A. R., Thesis, University of Birmingham, 1943.
44. Fowlie G. G., ICI Ltd., Nobel Division (неопубликованная работа).
45. Grooscock J. M., Second ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955, p. 427.
46. Grundmann C., Ratz R., *Z. Naturforsch.*, **106** (1955).
47. Singh K., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1623 (1956).
48. Болдырев В. В., *C. A.*, **50**, 17454 (1956).
49. Evans B. L., Yoffe A. D., University of Cambridge, 1957 (будет опубликовано).
50. Moore P. W. J., *Disc. Roy. Soc.* (1957).
51. Deb S. K., Yoffe A. D., University of Cambridge, 1957 (неопубликованная работа).
52. Birsumshaw L. L., Phillips T. R., *J. Chem. Soc.*, 4741 (1957).
53. Grooscock J. M., Ministry of Supply № AC 14259, 1958.

## Строение и устойчивость неорганических соединений

Рассматривая устойчивость таких неорганических соединений, как азиды металлов, следует объяснить, почему одни из них, например азид калия, относительно устойчивы, в то время как другие, например азид серебра, взрываются и детонируют. Поскольку развитие взрыва происходит в основном по тепловому механизму, одним из факторов, имеющих важное значение, является теплота реакции, надежные значения которой были определены для целого ряда веществ [1]. Другой подход к этой проблеме — изучение кристаллической структуры ряда азидов [3]. Можно показать, что свойства кристаллов и размеры кристаллической решетки связаны с размерами ионов и потенциалом ионизации металла [2, 3]. Структура кристаллической решетки азидов металлов, имеющих высокий потенциал ионизации, отличается от ионного типа. На основании этого можно объяснить, почему азиды тяжелых металлов разлагаются быстрее азидов щелочных металлов, первый потенциал ионизации которых относительно невелик.

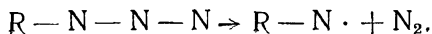
Отклонение структуры кристаллической решетки от ионного типа и изменение параметров решетки при увеличении потенциала ионизации металла означают, что некоторые физические свойства вещества также будут изменяться. Температура плавления будет понижаться. Будут изменяться и оптические свойства кристаллов. Были определены спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой частях спектра [4, 6] и показатели преломления [3, 6] ряда азидов. Поскольку наличие в молекуле катионов с большим потенциалом ионизации способствует обобще-

нию электрона между анионом и катионом, можно объяснить хорошую фотоэлектрическую проводимость [4, 6] азидов тяжелых металлов и получить значения энергии перехода электрона в полосу проводимости. Переход электрона в полосу проводимости является также первой стадией термического и фотохимического разложения; фотоэлектрическую проводимость можно рассматривать как другой критерий неустойчивости *некоторых одновалентных соединений*. Однако этим критерием следует пользоваться с осторожностью [20], так как у ряда соединений, образующихся из многовалентных ионов, можно наблюдать фотопроводимость, хотя химически они довольно устойчивы [7]. Эта зависимость сложнее, и необходимы дополнительные сведения об энергии системы связей в твердом состоянии [8, 20].

Хотя эти выводы касаются в основном азидов, их можно распространить и на такие изоэлектронные азидам соединения, как неорганические цианаты, фульминаты и тиоцианаты [3]. В действительности выводы имеют более общий характер, в связи с чем были предприняты исследования, охватывающие целый ряд неорганических соединений — цианиды, нитриты, хлориты, карбонаты, йодиды и другие соединения, имеющие кислотный радикал с малым сродством к электрону [7].

### СВЯЗИ В АЗИДАХ

Органические азиды — ковалентные соединения, и длина связей в них, а также механизм разложения отличаются от таковых для неорганических азидов. Органический радикал присоединяется к азидной группе только с *одного конца*, и расстояния между атомами азота в ней неодинаковы. Например, в циануртриазиде межатомные расстояния таковы:  $C-N^{1,26} N^{1,11} N$ . Это справедливо даже для трифенилметилазида, хотя можно было бы ожидать, что этот азид ближе к неорганическому азидам. То же самое можно сказать и об азотистоводородной кислоте. Разложение этих азидов при нагревании и под действием света развивается по радикальному механизму. На первой стадии разрывается самая длинная связь  $N-N$ :



Силами связи в твердых органических азидах являются преимущественно вандерваальсовы силы, поэтому температура плавления их обычно довольно низкая. Например, трифенилметилазид плавится при 64°.

В случае неорганических азидов в кристалле между ионами действуют главным образом электростатические силы. Ион азиды имеет линейную структуру, и расстояния между атомами азота в этом случае одинаковы и равны примерно 1,16 Å. Азидная группа связана с ионом металла обоими концами. На первой стадии разложения происходит отрыв электрона от иона азиды:



Чем легче отрывается электрон, тем быстрее разлагается азид. На основании изложенного в начале главы предполагается, что кристаллическая структура неустойчивых неорганических азидов будет отличаться от кристаллической структуры более устойчивых азидов. Некоторое указание на тип связи дает температура плавления азиды. Другой характеристикой, позволяющей оценить силы связи в кристаллической решетке, является показатель преломления. Любая несимметричность кристаллической решетки будет проявляться в анизотропии показателей преломления [2, 6].

### СТРОЕНИЕ ОДНОВАЛЕНТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

Определялась кристаллическая структура азидов всех обычных одновалентных металлов [9]. Подробно изучались азиды металлов только I группы периодической таблицы и азид таллия, так как симметричность иона металла упрощает математический расчет. Рассматривался также азид таллия, поскольку, хотя он имеет *p*-валентный электрон, а не *s*-электрон, как металлы I группы, его потенциал ионизации занимает промежуточное положение между потенциалами ионизации калия и серебра. В табл. 8 приведены ионные радиусы и первые потенциалы ионизации некоторых элементов I группы, а также кристаллическая структура азидов этих элементов [9]. Из этой таблицы ясно видно изменение размеров элементарной ячейки с увеличением потенциала ионизации металла.

Таблица 8

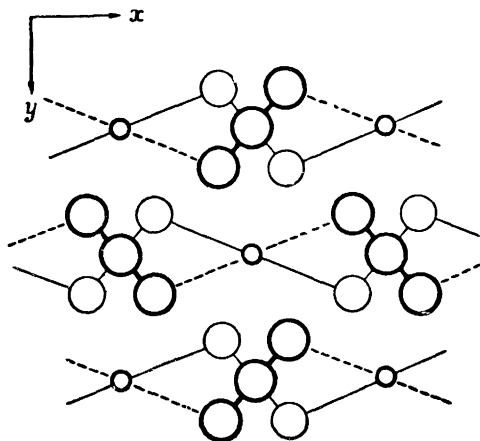
Элемент	Ионный радиус, Å	Потенциал ионизации, эв	Кристаллическая структура $MeN_3$ , 4 молекулы на элементарную ячейку
K	1,33	4,32	Тетрагональная, $a = 6,094$ , $c = 7,056$ Å
Rb	1,48	4,16	Тетрагональная, $a = 6,36$ , $c = 7,41$ Å
Cs	1,69	3,87	Тетрагональная, $a = 6,72$ , $c = 8,04$ Å
Tl	1,51	6,07	Тетрагональная, $a = 6,23$ , $c = 6,88$ Å
Ag	1,26	7,54	Ромбическая, $a = 5,59$ , $b = 5,91$ , $c = 6,01$ Å
Cu	0,96	7,72	Тетрагональная, 8 молекул на элементарную ячейку, $a = 8,65$ , $c = 5,59$ Å
Au	1,37	9,18	Неизвестное соединение, предполагаемый объем элементарной ячейки равен $204$ Å <sup>3</sup>

На фиг. 10 (гл. 2) представлена проекция на плоскость (001) атомов серебра и азота в кристалле азида серебра. Эта схема применима ко всем азидам, приведенным в табл. 8. Азидные группы соединений тетрагональной структуры располагаются в плоскостях, параллельных плоскости (001), и наклонены под углом приблизительно  $45^\circ$  к плоскости (100). Длина связи N—N равна 1,16 Å. Структура азиды меди (I), определенная Вильсдорфом [10], показывает, что ионы меди и азиды образуют цепи в направлении основных диагоналей элементарной ячейки.

Грей и Уоддингтон [1] определили сродство к электрону азидного и тиоцианатного радикалов, которое составляет 3,52 и 3,49 эв соответственно; сродство к электрону цианатного радикала больше 3,52 эв. Из табл. 8 видно, что  $KN_3$ ,  $RbN_3$  и  $CsN_3$  имеют тетрагональную структуру и что с увеличением ионного радиуса металла  $a$  и  $c$  увеличиваются. Ионный радиус натрия равен 0,95 Å, и  $NaN_3$  имеет гексагональную структуру. Ион металла будет соприкасаться с крайним атомом азота азидной группы. Обозначим этот контактный радиус азидной группы через  $r$ ; размерам элементарной ячейки  $KN_3$ ,  $RbN_3$  и  $CsN_3$  соответствует  $r = 1,63$  Å. Если бы ион металла имел радиус менее 1,33 Å, то азидные группы соприкасались бы.  $TlN_3$  также имеет тетрагональную структуру, но значение  $r$ ,



данное выше, не удовлетворяет размерам элементарной ячейки. Интересно также то, что отношение  $c/a$  при переходе от  $\text{KN}_3$  к  $\text{CsN}_3$  увеличивается, а для  $\text{TlN}_3$  оно меньше, чем для  $\text{KN}_3$ . Это можно было бы объяснить, предполагая, что валентный электрон частично еще находится под влиянием атома таллия и, таким образом, сохраняет некоторые из своих  $6p$ -орбитальных характеристик.



Ф и г. 28. Схема расположения атомов в азиде серебра [24].

— наикратчайшие расстояния между атомами серебра и азота и направления смещения обобщенных электронов; ○ Ag при  $1/4, 3/4$ ; ● N при 0; ○ N при  $1/2$ .

Используя значение  $r$ , приведенное выше для контактного радиуса  $\text{N}_3$ , находим, что значение  $c$ , соответствующее азидным группам, соприкасающимся по оси  $c$ , равно 6,52 Å. Это значение  $c$  больше приведенного в табл. 8 для  $\text{AgN}_3$ . Следовательно, контактный радиус  $r$  азидной группы в  $\text{AgN}_3$  должен отличаться от радиуса в азиде калия, рубидия и цезия, и в кристаллической решетке этих соединений должно соблюдаться соотношение  $4r \leq 6,01$  Å. Если  $4r = 6,01$  Å, то азидные группы соприкасаются по оси  $c$ . Расстояния Ag—N равны 2,56 и 2,79 Å. Принимая  $r = 1,5$  Å, мы видим, что расстояние 2,56 Å меньше расстояния, соответствующе-

го ионной связи. Поэтому полагают, что атом серебра в какой-то степени связан с группой  $N_3$ , причем на один атом серебра приходится четыре связи, лежащие приблизительно в плоскости  $xz$ . Углы между связями у иона серебра составляют 85, 85, 108 и 108° (фиг. 28). Как и ожидалось, изменение распределения заряда вследствие искажения орбит сопровождается изменением величины  $r$ . Склонность  $AgN_3$  к раскалыванию по кристаллографическим плоскостям, параллельным грани кристалла, наводит на мысль, что связи лежат в плоскости  $(0\ 1\ 0)$ . Результаты определения фотоэлектрической проводимости азидов тяжелых металлов (см. гл. 6) также согласуются с этой точкой зрения.

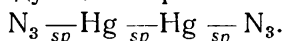
Элементарная ячейка кристалла азиды меди (I) имеет тетрагональную структуру, аналогичную структуре  $KN_3$ ,  $RbN_3$  и  $CsN_3$ . Однако пространственная группа  $Cu_2(N_3)_2$  отличается от  $KN_3$ , так что сравнивать их кристаллические решетки нельзя. Ионный радиус  $Cu^+$  равен 0,96 Å, а расчетное значение контактного расстояния  $Cu-N$  2,23 Å. Расстояние  $Cu-N$  для чисто ионной кристаллической решетки составляет  $0,96 + 1,63 = 2,59$  Å, что больше экспериментального значения, равного 2,23 Å. Цепочечное расположение молекул в кристаллической решетке также свидетельствует о том, что структура азиды меди (I) отличается от ионной, которая наблюдалась у азидов таллия и серебра. Полагают, что это обусловлено высоким потенциалом ионизации меди.

Следующим азидом металла I группы, который следует рассмотреть, является азид золота  $AuN_3$  или  $Au_2(N_3)_2$ . Первый потенциал ионизации золота равен 9,18 эв, поэтому структура азиды золота в соответствии с приведенным выше аргументом должна отличаться от ионной структуры даже сильнее, чем структура азиды серебра или меди (I). Вплоть до настоящего времени попытки получить азид одновалентного золота были безуспешны.

Кристаллическая структура азотистоводородной кислоты не известна. Однако недавно была определена структура циановой кислоты  $HNCO$ , изоэлектронной азотистоводородной кислоте. Циановая кислота имеет ромбическую структуру, а ее молекулы соединены в длинные зигзагообразные цепи связями  $N-N \dots N$ . Это означает, что структура азотистоводородной кислоты также в значительной степени

отличается от структуры ионного типа, поэтому в ней следует ожидать наличия молекулярных связей.

Другим интересным соединением является азид ртути (I). Его кристаллическая структура не известна, но он, несомненно, соответствует формуле  $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ , а не  $\text{HgN}_3$ . Молекула должна быть линейной с гибридизованными  $sp$  связями со следующим строением:



Группа  $\text{N}_3$ , конечно, также линейна. Если такой тип связи действительно существует в азиде ртути, то потенциал ионизации атома ртути (10,39 эв) будет отличаться от потенциала ионизации других металлов I группы в азидовых металлах. Очевидно, что в ряде азидов K, Rb, Cs, Tl, Ag, Cu и H отклонение структуры кристаллической решетки от решетки ионного типа увеличивается в соответствии с увеличением потенциала ионизации металла.

### ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ И УСТОЙЧИВОСТЬ

В предыдущем разделе рассматривалось влияние увеличения потенциала ионизации металла на структуру азидов. Несколько лет назад де Бур [2] сделал попытку установить тип связи в азидовых металлах. Он построил кривые Морзе для образования молекул из ионов, нейтральных атомов и радикалов. Из этих кривых можно видеть, почему азиды металлов с большим потенциалом ионизации неустойчивы. Однако он не рассматривал твердую кристаллическую решетку.

Ивенс [6, 8] подошел к решению этой проблемы, рассматривая энергию кристаллической решетки твердого вещества. Пусть  $I$  — потенциал ионизации, а  $E$  — сродство к электрону азидного радикала в твердом веществе типа  $\text{MeN}_3$ . Энергия кристаллической решетки ионного типа приближенно дается выражением

$$W_L \approx - \frac{1,75e^2}{d} \text{ эв/моль}, \quad (1)$$

где  $d$  — расстояние между ионами;  $e$  — заряд электрона.

Если  $W_A$  — энергия образования нейтральных атомов и радикалов в газовой фазе на 1 моль, то

$$W_A = W_L + E - I. \quad (2)$$

Для того чтобы значение  $W_A$  было положительным, необходимо условие

$$I < W_L + E. \quad (3)$$

Этот расчет, конечно, не вполне строгий, поскольку такой фактор, как поляризация, не принимался во внимание. По уравнению (1) можно вычислить энергию кристаллической решетки для различных расстояний между ионами. Сродство к электрону  $N_3^0$  (газ) составляет 3,52 эв. Тогда при расстоянии между ионами, скажем, 4 Å, как видно из неравенства (3),  $W_A$  оказывается положительным при

$$I < 9,9 \text{ эв.}$$

Положительное значение  $W_A$ , конечно, указывает на устойчивость конфигурации. Если учесть поляризацию кристаллической решетки, то неравенство (3) примет вид

$$I < \frac{1}{2} W_L + E, \quad (4)$$

так как можно показать, что член, учитывающий поляризацию, порядка  $1/2 W_L$ . Тогда при  $d = 4 \text{ Å}$  условием ионной устойчивости будет

$$I < 6,7 \text{ эв.}$$

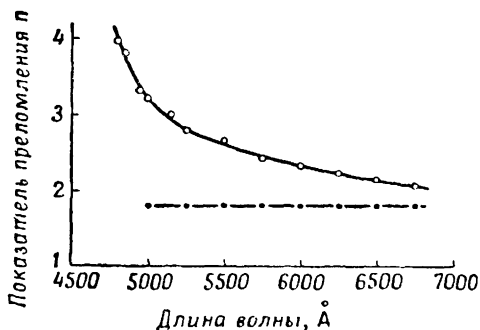
Конечно, при  $I < 6,7 \text{ эв}$  кристаллическая решетка состоит не из атомов и радикалов, так как конфигурация, обладающая меньшей энергией, может быть соединением с ковалентными или молекулярными связями. Кроме того, этот полуколичественный расчет показывает, что высокие значения потенциала ионизации металла приводят к отклонению структуры решетки твердого вещества от решетки ионного типа.

Когда мы переходим к неорганическим азидам двухвалентных металлов, положение, естественно, становится более трудным. Полный структурный анализ был сделан только для азида стронция [12]. Элементарная ячейка — ромбическая,  $a = 11,82$ ,  $b = 11,47$ ,  $c = 6,08$  Å. На элементарную ячейку приходится 8 молекул. Ион стронция окружен 8 ионами, которые можно подразделить на две группы по 4 иона в каждой. Если для  $Sr(N_3)_2$  вычисления произвести так

же, как для одновалентного азида, то найдем, что в первой группе расстояние  $Sr - N$  равно  $2,63 \text{ \AA}$ , а во второй —  $2,77 \text{ \AA}$ . Ионный радиус  $Sr^{2+}$  равен  $1,13 \text{ \AA}$ , а контактный радиус  $N_3^-$  —  $1,63 \text{ \AA}$ . Поэтому расстояние  $Sr - N$ , равное  $2,77 \text{ \AA}$ , соответствует ионной связи. Меньшее расстояние  $Sr - N$ , равное  $2,63 \text{ \AA}$ , может быть обусловлено каким-либо типом прямой связи. Размеры элементарной ячейки определены также для азидов кадмия, меди (II) и свинца [9].

### ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

Величина показателя преломления твердого вещества также дает некоторые сведения о характере связей в кристаллической решетке. В общем можно предложить следующую классификацию [6]:



Фиг. 29. Изменение показателей преломления азида серебра в зависимости от длины волны.

$n_{\perp}$  и  $n_{\parallel}$  — показатели преломления вдоль осей кристалла  $a(x)$  и  $c(z)$  соответственно;  $\circ$   $n_{\perp}$ ;

$\bullet$   $n_{\parallel}$ .

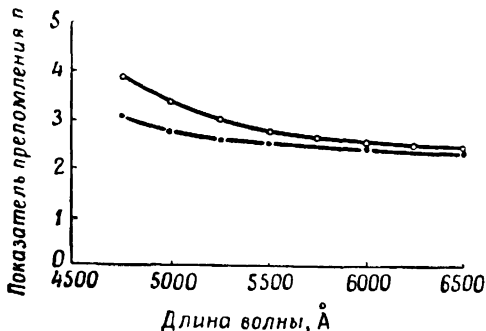
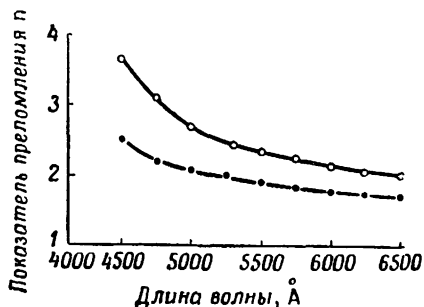
1. Показатель преломления 1,5, не изменяющийся при отклонении электрического вектора, типичен для ионных соединений.

2. Показатель преломления 1,8 обусловлен плотной упаковкой сферических ионов.

3. Показатель преломления больше 1,8, величина которого изменяется при относительном отклонении электрического вектора, указывает на наличие в соединении направленных связей.

В случае азида серебра [3, 6] доказано, что показатель преломления в направлении оси  $x$  отличается от показателя преломления в направлении оси  $y$ . Кроме того, как видно из фиг. 29, показатель преломления в направлении оси  $z$  ( $n_{\parallel}$ ) отличается от показателя преломления в направлении оси  $x$

Фиг. 30. Изменение показателей преломления цианата серебра в зависимости от длины волны. Обозначения те же, что и на фиг. 29.



Фиг. 31. Изменение показателей преломления фульмината серебра в зависимости от длины волны. Обозначения те же, что и на фиг. 29.

( $n_{\perp}$ ). Тот факт, что  $n_{\parallel} = 1,8$ , подтверждает предположение о соприкосновении центров азидных групп по оси  $c$ . Такое расхождение между показателями преломления и большие значения, полученные для  $n_{\perp}$ , наряду с описанными выше результатами указывают на распределение заряда по типу, рассмотренному ранее.

С другой стороны, показатели преломления азидата натрия и азидата калия соответственно равны 1,48 и 1,5, что типично

для ионных соединений. Эти величины можно сравнить с гораздо большим значением показателя преломления, полученным для  $TlN_3$  (выше 1,99).

Показатели преломления были определены для цианата и фульмината серебра (фиг. 30 и 31). Эти соединения изоэлектронны азиду серебра; как и ожидалось, кривые зависимости показателя преломления от длины волны света для них такие же, как и для азида серебра.

### ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ И ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В гл. 6, касающейся воспламенения неорганических азидов под действием света, приведены спектры поглощения (в видимой и ультрафиолетовой областях спектра) ряда соединений. В случае азидов серебра и таллия (I) можно идентифицировать полосу возбуждения связей. Самой характерной особенностью спектров поглощения азидов является смещение максимумов поглощения в сторону более длинных волн при увеличении потенциала ионизации металла. Такую зависимость смещения максимума поглощения от  $E - I$ , где  $E$  — сродство к электрону азидного радикала, а  $I$  — потенциал ионизации металла, можно получить [6] методом, предложенным Моттом и Гарни [13] для галогенидов щелочных металлов (см. также работу Грея и Уоддингтона [19]). Мотт и Гарни вычислили энергию кванта света, необходимую для возбуждения электронов и переноса их из заполненной полосы в полосу проводимости. Они показали, что при увеличении потенциала ионизации металла, входящего в состав азиды, энергия, необходимая для переноса электрона от иона азиды  $N_3^-$  в полосу проводимости твердого вещества, уменьшается. При комнатной температуре тепловая энергия кристаллической решетки в случае азидов таллия, серебра и свинца достаточна для диссоциации экситона.

Поэтому предполагается, что азиды металлов с высоким потенциалом ионизации должны обладать фотоэлектрической проводимостью, которая действительно была обнаружена (см. гл. 6). Так, азиды серебра и таллия обладают фотоэлектрической проводимостью, в то время как азид калия

не обладает этим свойством даже при более высоких энергиях, соответствующих длинам волн ультрафиолетовой области спектра. Поскольку высвобождение электронов обуславливает не только фотоэлектрическую проводимость, но и фотохимическое и термическое разложение, значение потенциала ионизации для всех этих явлений становится совершенно очевидным.

В этой связи следует упомянуть и о другом факторе. Считается, что для протекания быстрой реакции в азиды желательны наличие расплавленной фазы. В расплавленной фазе реакция азидных радикалов может происходить как на поверхности, так и во всем объеме (см. гл. 3). Если структура кристаллической решетки отличается от решетки ионного типа, то температура плавления вещества понижается. Это понижение отчасти может быть связано с потенциалом ионизации металла и с размером катиона. С увеличением потенциала ионизации металла температура плавления понижается, несмотря на увеличение энергии решетки [1] (см. приложение 3).

### ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА АЗИДОВ И СОЕДИНЕНИЙ, ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АЗИДАМ

Взрывчатые свойства азидов уже рассматривались. Среди простых одновалентных соединений неустойчивое вещество можно определить, изучая кинетику его разложения, структуру, оптические и электрические свойства, а также на основании других физических констант, например по величине потенциала ионизации, сродству к электрону и температуре плавления. Различие между неустойчивым и взрывчатым веществом определяется теплотой образования и экзотермическим характером реакции кислотных радикалов. Так, азид серебра является взрывчатым веществом, ибо в последовательности реакций



где  $Q = 232$  ккал (10 эв), реакция (6) сильно экзотермическая и может способствовать саморазогреву, приводящему к взрыву. С другой стороны, такое соединение, как нитрит



Таблица 9  
**Взрывчатые свойства некоторых неорганических азидов и изоэлектронных им соединений**

Соединение Металл	Азид	Цианат	Фульминат	Тиоцианат
К	Медленное разложение при высокой температуре (температура плавления около 350°)	Медленное разложение при температурах 700—900°	Горит. Начальная скорость горения несколько сот метров в секунду (NaCNO)	Температура плавления 173°. Разлагается при нагревании до 500°
Тl	Взрывается выше температуры плавления (334°) с появлением зеленого пламени. Скорость распространения 600 м/сек. Взрыв затухает	Воспламеняется при высокой температуре и горит зеленым пламенем	Детонирует со скоростью <sup>1</sup> 1000 м/сек	Разлагается при плавлении (около 230°), при более высокой температуре горит зеленым пламенем
Ag	Детонирует выше температуры плавления (приблизительно около 250—300°). Скорость распространения 1500 м/сек	Разлагается при температуре плавления (около 190—200°), затем быстро горит в газовой фазе	Взрывается выше температуры плавления (около 330°). Детонация происходит мгновенно со скоростью 1700 м/сек	Разлагается при плавлении (265°) и горит синим пламенем

<sup>1</sup> Эти скорости относятся к тонким (толщиной около 0,5 мм) ненакрытым слоям, поджигаемым раскаленной проволокой.

серебра, не обладает взрывчатыми свойствами, хотя двуокись азота имеет очень малое сродство к электрону (около 2,4 эв), так что нитрит серебра можно считать менее устойчивым, чем азид серебра. Принимаемая последовательность реакций



не может поддерживать саморазогрев, так как  $\Delta H_{298}^0$  равновесия  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  составляет всего 13,7 ккал, а концентрация  $\text{N}_2\text{O}_4$  выше 100° очень мала. Это обстоятельство представляет интерес в связи с тем, что нитрит серебра отличается от нитрита калия как по структуре кристаллической решетки, так и по реакционной способности [22]. Эти различия отражаются и на его механических свойствах [23].

В табл. 9 показано, как изменяются взрывчатые свойства неорганических азидов и изоэлектронных им соединений в зависимости от природы катиона в ряду K, Tl, Ag. С увеличением потенциала ионизации металла взрывчатость увеличивается. Чувствительность к действию света также повышается в ряду K, Tl, Ag, Cu. Из таблицы отчетливо видна характерная особенность, которая состоит в том, что все перечисленные одновалентные соединения плавятся перед взрывом. Этого и следовало ожидать, исходя из приведенных выше аргументов. Из таблицы видно также, как изменяются взрывчатые свойства солей одного и того же металла. В этой связи представляют интерес цианат и фульминат серебра.

Для того чтобы объяснить изменение взрывчатых свойств, например в цианатах и фульминатах, необходимо знать, как реагируют радикалы OCN и CNO, а также состав продуктов разложения. Цианаты разлагаются значительно медленнее фульминатов. При их разложении выделяется гораздо меньшее количество тепла, поэтому они горят намного менее интенсивно. В отличие от ионов (OCN)<sup>-</sup> и (CNO)<sup>-</sup> ион (SCN)<sup>-</sup> несимметричен вследствие большого радиуса атома серы. Эта несимметричность проявляется в размерах элементарной ячейки KSCN.



### Азиды галоидов

Азиды можно получить даже из таких электроотрицательных элементов, как галоиды (табл. 10). Так, известны следующие соединения:  $JN_3$ ,  $BrN_3$ ,  $CN \cdot N_3$ ,  $FN_3$ ,  $ClN_3$ . Это дает возможность проследить изменение структуры и распределения электронов в азидах при переходе от ионных азидов ( $K^+N_3^-$ ) через ковалентные азиды [18] ( $CH_3N_3$ ) к азидам галоидов, где, вероятно, происходит поляризация ( $Cl^{\delta-}N_3^{\delta+}$ ). К сожалению, об азидах галоидов известно мало, так как эти соединения в твердом состоянии при низких температурах неустойчивы, и исследование кристаллической структуры их затруднено.

Таблица 10

Сродство к электрону и потенциалы ионизации некоторых атомов, радикалов и молекул, образующих азиды

	Сродство к электрону, эв	Первый потенциал ионизации, эв
K . . . . .	0,7	4,32
Ag . . . . .	—	7,54
H . . . . .	0,75	13,52
$C(C_6H_5)_3$ . . . . .	$2,1 \pm 0,2$	—
$CH_3$ . . . . .	$\sim 1,1$	$\sim 10$
NO . . . . .	$> 0$	9,5
J . . . . .	3,24	10,6
Br . . . . .	3,55	11,8
CN . . . . .	$3,61 \pm 0,39$	14,0
Cl . . . . .	3,84	12,95
F . . . . .	3,63	17,34
$SO_2$ . . . . .	2,81	13,1
CO . . . . .	—	14,1
$N_3$ . . . . .	3,52; 3,12 [21]	11,6 [21]
CNS . . . . .	3,49	—

### Другие соединения

До сих пор внимание уделялось главным образом азидам, так как структура и свойства их наиболее изучены. Однако ясно, что при наличии необходимых данных приведенные

выше соображения можно распространить на фульминаты, ацетилениды, оксалаты и т. д. Например, можно предсказать, что ацетилениды серебра и меди (I) должны отклоняться от ионной структуры, а ацетиленидный радикал  $C_2$  и металл будут иметь обобщенный электрон. Ацетилениды серебра и меди (I) являются сильными взрывчатыми веществами.

В результате рассмотрения структуры и механизма разложения были установлены различия между органическими и неорганическими азидами. Эта классификация применима не ко всем органическим соединениям. Так, из кислотных групп, обладающих большим сродством к электрону (из сильных кислот), будут образовываться сложные эфиры по существу ионной структуры. Хорошо известно, что сложные эфиры, содержащие трифенилметильную группу, легко образуют карбониевые ионы. Трифенилметилперхлорат, например, кристаллизуется в виде оранжевых кристаллов и состоит из трифенилметильных и перхлоратных ионов. Поэтому свойства этого соединения должны быть сходны со свойствами перхлоратов металлов. Действительно, трифенилметил- и три-*n*-метоксифенилметилперхлорат при облучении интенсивной вспышкой света воспламеняются. Перхлораты и нитроэфиры при облучении светом с длиной волны, близкой к максимуму поглощения, обладают фотоэлектрической проводимостью [23]. Для три-*n*-метоксифенилметилперхлората максимум в спектральном распределении фототока находится при длине световой волны 5900 Å. При рассмотрении возбуждения молекулы под действием света и фотоэлектрической проводимости этих соединений важную роль играют большой размер катиона и его структура.

## ВЫВОДЫ

Детально изучены оптические, электрические и химические свойства азидов. Имея данные о структуре соединений, можно рассмотреть взаимосвязь структуры и устойчивости. Важной величиной является соотношение между потенциалом ионизации металла и сродством к электрону азидной группы. Металлы, имеющие высокий потенциал ионизации, образуют соединения, структура которых заметно отклоняется от структуры ионного типа. Ион металла и азидная группа имеют в какой-то степени обобщенный

электрон, причем азидная группа стремится к электрической нейтральности. Можно видеть, что для этих соединений энергия, необходимая для переноса электрона азидного иона в полосу проводимости, тем меньше, чем выше потенциал ионизации металла. Это явление — первая стадия разложения неорганических азидов под действием тепла и света. Таким образом можно объяснить взрывчатые свойства азидов, например азида серебра. Так же можно рассматривать взрывчатые свойства других неорганических азидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **235A**, 106, 481 (1956).
2. De Boer J. H., *Chem. Weekblad*, **31**, 729 (1934).
3. Evans B. L., Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **238A**, 568 (1957).
4. McLaren A. C., Rogers G. T., *Proc. Roy. Soc.*, **240A**, 484 (1957).
5. McLaren A. C., *Proc. Phys. Soc.*, **70B**, 147 (1957).
6. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
7. Evans B. L., Yoffe A. D., Cambridge (неопубликованная работа, 1957).
8. Evans B. L., Cambridge (неопубликованная работа, 1958).
9. Handbook of Chemistry and Physics, 36th ed., 1954—1955, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland; Wyckoff Crystal Structures, Vol. I, Interscience, 1948.
10. Wildsorf H., *Acta Cryst.*, **1**, 115 (1948).
11. Von Dohlen W. C., Carpenter G. B., *Acta Cryst.*, **8**, 646 (1955).
12. Llewellyn F. J., Whitmore F. E., *J. Chem. Soc.*, 881 (1948).
13. Mott N. F., Gurney R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystal*, Oxford University Press, 1948.
14. Thrush B. A., *Proc. Roy. Soc.*, **235A**, 143 (1956).
15. Papazian H. A., *J. Chem. Phys.*, **27**, 813 (1957).
16. Wiberg E., *Z. Naturforsch.*, **9b**, 495 (1954).
17. Grundman G., Rätz R., *Z. Naturforsch.*, **10b**, 116 (1955).
18. Boyer J. H., Canter F. C., *Chem. Revs.*, **54**, 1 (1954).
19. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **241A**, 110 (1957); *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 234 (1957).
20. Tompkins F. C., Young D. A., *Disc. Faraday Soc.*, **23**, 238 (1957).
21. Franklin J. L., Dibiler V. H., Riese R. M., Krauss M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 298 (1958).
22. Palmer W. G., Valency, Cambridge University Press, 1945.
23. Yoffe A. D. (неопубликованная работа, 1958).
24. Pfeiffer H. G., Rh. D. Thesis, California Institute of Technology, 1948.

## Инициирование взрыва ударом

Инициированию взрыва ударом посвящено очень большое количество работ. Взрыв жидкого или твердого ВВ можно вызвать механическим воздействием, например ударом или трением. Для этого можно использовать также ударные волны, ультразвуковые колебания и летящие частицы. Многие опыты проводились с целью сравнения чувствительности различных ВВ к удару и определения того, насколько безопасны они в обращении. Был сконструирован целый ряд приборов; некоторые из них, например копёр Роттера, нашли широкое применение, и с их помощью были получены ценные сведения. Поскольку до сих пор все факторы, которые могут влиять на инициирование взрыва, недостаточно известны, необходимо проводить многочисленные опыты и статистический анализ полученных результатов. Такая работа, конечно, весьма трудоемка, поэтому некоторые из встречающихся трудностей пытались преодолеть, используя приборы новых конструкций [1]. Кроме того, были сделаны попытки рассмотреть явления воспламенения с точки зрения теории вероятностей [2,3].

Общее представление о механизме инициирования взрыва в жидких и твердых взрывчатых веществах было дано ранее в монографии Боудена и Иоффе [4]. Уббелюде [5—7] и Райт [8] опубликовали обзор работ, посвященных этому вопросу. Механизм инициирования взрыва рассмотрен также в сборнике по теории взрывчатых веществ под редакцией Андреева и Харитона [59]. В связи с этим в настоящей главе подробно будут рассматриваться лишь работы проведенные сравнительно недавно

## ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА УДАРОМ И ТРЕНИЕМ

Когда твердое или жидкое ВВ подвергается удару или трению, взрыв, который при этом может произойти, вообще говоря, имеет тепловую природу. Иными словами, механическая энергия должна вначале превратиться в тепловую и сконцентрироваться в небольшой локализованной области с образованием точечного очага разогрева, диаметр которого составляет  $10^{-3}$  —  $10^{-5}$  см. В очаге разогрева происходит термическое разложение. Благодаря экзотермическому характеру разложения скорость реакции быстро возрастает, в результате чего может произойти тепловой взрыв. Пути развития взрыва из очага разогрева будут рассмотрены в гл. 9. Такой очаг может образоваться тремя различными путями.

1. При адиабатическом сжатии небольших газовых пузырьков, имеющихся во взрывчатом веществе. Очаги разогрева этого типа обычно обуславливают возникновение взрыва в жидкостях, например в нитроглицерине, а также в твердых вторичных ВВ, например в тэне. Во многих случаях для возникновения взрыва необходимо, чтобы в газовом пузырьке образовалась взвесь мельчайших частиц ВВ.

2. При трении ВВ о стенки оболочки, о твердые частицы или между кристаллами самого вещества. Важным фактором, который следует принимать во внимание при рассмотрении этого вопроса, является соотношение между температурой плавления ВВ или твердых частичек и температурой вспышки. Если температура плавления ВВ или твердых частичек значительно ниже температуры вспышки, то воспламенение при разогреве за счет трения происходит с трудом. Если температура плавления выше температуры вспышки, как, например, в случае азида свинца, то ВВ может взорваться. В реальных условиях возникновение взрыва в последнем случае зависит от ряда факторов: твердости, теплопроводности, формы и размеров трущихся поверхностей.

3. При вязкостном разогреве ВВ, быстро выдавливаемого из зазора между соударяющимися поверхностями. Этот тип очага разогрева будет эффективен только в предельных условиях удара: при очень больших скоростях потока и скольжения.



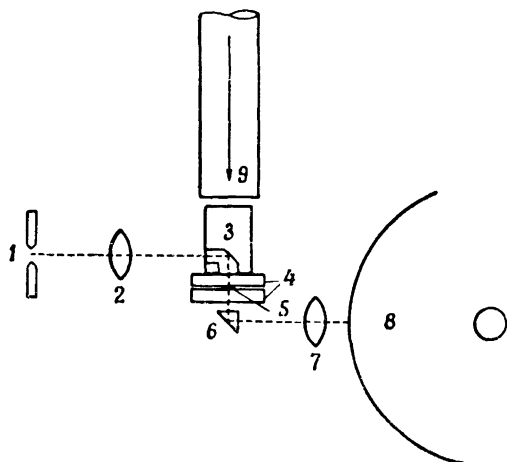
Эти соображения справедливы в случае инициирования взрыва как инициирующих, так и вторичных ВВ. Температура очага разогрева, необходимая для инициирования взрыва, составляет приблизительно  $500^\circ$ , а длительность разогрева колеблется от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  сек. Минимальное количество тепла, необходимое для инициирования взрыва, найдено равным  $10^{-8}$  —  $10^{-10}$  кал.

В соответствии с теорией теплового взрыва, рассмотренной выше и изложенной в гл. 3, взрыв будет возникать в том случае, если тепло, выделяющееся при реакции в очаге разогрева, больше тепловых потерь на саморазогрев, теплопроводность, излучение и конвекцию. Эта теория нашла широкое применение, так как она объясняет большинство экспериментальных данных. Несколько лет назад Гарнер и Мюраур выдвинули противоположную точку зрения, которая недавно вновь была высказана Гарнером [66]. По мнению этих исследователей, для того чтобы взрыв мог распространиться, достаточно одновременного разложения (в течение  $10^{-13}$  сек) нескольких соседних молекул. Гарнер считает, что для развития взрыва азидов, например азид свинца, достаточно разложения двух соседних групп  $N_6$ .

### **Инициирование взрыва при адиабатическом сжатии газовых пузырьков**

При ударе по сплошному тонкому слою кристаллов тэна, находящемуся между плоскими поверхностями, мельчайшие газовые пузырьки, которые обычно имеются между кристаллами ВВ, могут образовывать замкнутые объемы и в результате адиабатического сжатия разогреваться. В другом случае пузырьки воздуха могут оказаться в слое ВВ, если кристаллы расположены в виде небольшого кольца. При таком расположении кристаллов воздух находится внутри кольца. Вообще говоря, по такому механизму, очевидно, происходит инициирование взрыва твердых ВВ, температура плавления которых значительно ниже их температуры вспышки. Блеквуд и Боуден [9] показали, что эти соображения применимы даже в случае взрыва гетерогенной смеси, например черного пороха. С помощью прибора, изображенного на фиг. 32, были получены фотографии, не-

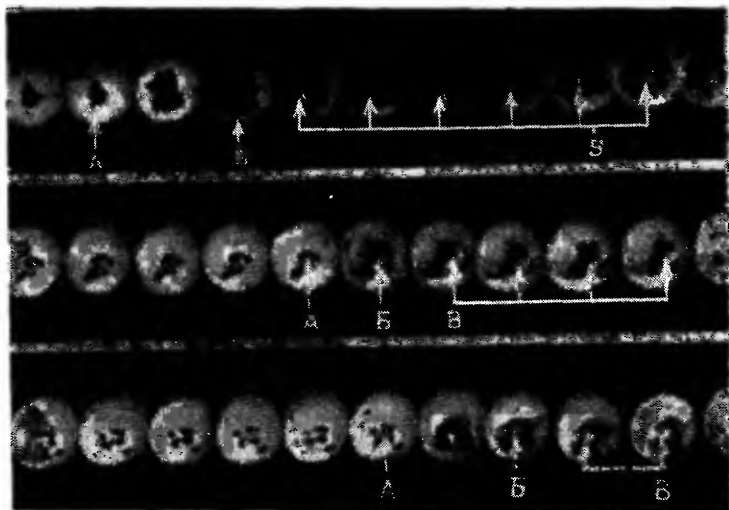
посредственно доказывающие, что при раздавливании зерен черного пороха захватывается воздух. Использовалась высокоскоростная импульсная фотосъемка в сочетании с барабанным фоторегистром. Были получены последовательные силуэтные фотографии зерен пороха, раздавленных



Фиг. 32. Схема установки для импульсного фотографирования зерен черного пороха при раздавливании.

1 — импульсная лампа; 2 — конденсорная линза; 3 — ударник с призмой; 4 — стальная наковальня; 5 — зерно черного пороха; 6 — призма; 7 — объектив камеры; 8 — барабан камеры; 9 — направляющая труба для падающего груза.

между двумя стеклянными пластинками. На фиг. 33 приведены три серии фотографий, показывающих процесс раздавливания нескольких зерен черного пороха. При ударе захватывался пузырек воздуха, и в тех случаях, когда не происходило взрыва, можно было видеть, как сжатые воздушные пузырьки при падении давления расширяются и в конце концов лопаются. Захват и сжатие небольших воздушных включений можно отчетливо видеть даже тогда, когда раздавливается отдельное зерно пороха (фиг. 34).



Ф и г. 33. Теневые импульсные фотографии зерна черного пороха при раздавливании.

Промежуток времени между двумя соседними кадрами равен  $1/2000$  сек; сфотографировано без увеличения, а затем увеличено в 3 раза. А—зерна черного пороха еще не раздавлены; Б—зерна полностью раздавлены; В—захваченный воздух расширяется при уменьшении давления.



Ф и г. 34. Фотографии отдельного зерна черного пороха при раздавливании.  $\times 11$ .

а—зерно только что раздавилось; б—частично раздавленное зерно с воздушным пузырьком в точке 1; в—зерно раздавлено полностью, воздушный пузырек в точке 2 уменьшился

### Влияние размера кристалла на захват газа и инициирование взрыва

Интересный пример влияния газовых включений на чувствительность ВВ к удару приведен в работе Боудена и Линдера [10] по инициированию взрыва  $\alpha$ -октогена и тэна. Чувствительность образцов  $\alpha$ -октогена, приготовленных различными путями, неодинакова. В табл. 11 приведены некоторые результаты, полученные при испытании четырех различных образцов октогена. Кристаллы октогена располагались в виде сплошного слоя или в виде кольца.

Таблица 11  
Чувствительность четырех образцов  $\alpha$ -октогена к удару<sup>1</sup>

Образец	Распределение	Число испытаний	Частота взрывов, %
1	Сплошной слой	19	47
2		20	30
3		20	20
4		20	5
1	Слой в виде кольца	9	~100
2		10	~90
3		10	~90
4		10	~90

<sup>1</sup> Кинетическая энергия удара 28 кгсм; 20 мг взрывчатого вещества между стальными роликами.

Из таблицы ясно, что чувствительность октогена, распределенного в виде сплошного слоя, для различных образцов неодинакова. При кольцевом распределении вещества чувствительность изменяется мало. Отсюда следует, что при распределении  $\alpha$ -октогена в виде сплошного слоя способность захватывать и удерживать небольшие объемы воздуха для различных образцов различна. Исследование кристаллов четырех образцов с помощью микроскопа показало заметные различия в размерах кристаллов. Образец 1, наиболее чувствительный к удару при распределении кристаллов в виде сплошного слоя, состоит из коротких тонких

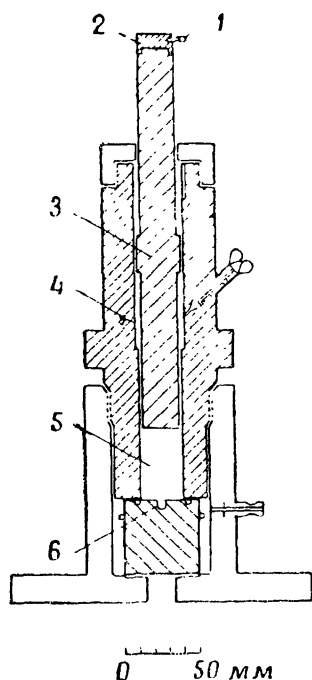
ромбических кристаллов. Кристаллы взаимно ориентированы таким образом, что они образуют довольно хорошо заполненную воздухом массу, в которой воздух легко захватывается и запечатывается при ударе. Кристаллы образца 2 ненамного толще, но их большая длина препятствует случайной ориентации, при которой хуже удерживаются мельчайшие объемы воздуха. В образцах 3 и 4 преобладают кристаллы больших размеров. В них все же содержится некоторое количество мелких кристаллов, но они составляют очень малую долю от всех кристаллов, так что в этом случае вероятность образования воздушных включений меньше. Такие же явления наблюдаются и при испытании тэна.

Таким образом, чувствительность вторичных ВВ к удару должна зависеть не только от самого вещества, но и от физических свойств кристаллов при условии, что образование газовых пузырьков может измениться при изменении некоторых физических свойств кристаллов, например размеров.

### **Повышение температуры при адиабатическом сжатии газовых пузырьков**

Точно определить повышение температуры внутри газовых пузырьков при ударе невозможно. Экспериментальное определение кратковременного повышения температуры сопряжено со значительными трудностями, поэтому его приходится рассчитывать по развивающемуся при ударе давлению (см. работы Боудена и Иоффе [4] и Мюргэ [11]). Для определения температуры вспышки некоторых ВВ, например нитроглицерина, тэна, стифната свинца, азида свинца и т. д., Боуден и Гартон применили простой прибор. Они установили, что эти температуры лежат в интервале 400—600°. Однако, для того чтобы полученные результаты можно было приложить к явлениям, происходящим при ударе, важно определить не только температуру, но и время взрыва.

Юилл [12] сконструировал прибор, в который были внесены некоторые усовершенствования, значительно повышающие точность определения. Схема этого прибора приведена на фиг. 35. Падающий груз приводит в движение



Ф и г. 35. Схема установки Юилла и Ивенса [12, 13] для изучения влияния давления на температуру вспышки.

1 — маленький шарик, отражающий луч света, используемый для записи перемещения поршня; 2 — защитный колпачок; 3 — поршень; 4 — верхний цилиндр (смазанный); 5 — нижний цилиндр (несмазанный); 6 — выемка, в которой находится ВВ; в конце удара в ней находится также весь сжатый газ.

степени сжатия аргон чаще вызывает вспышку, чем азот. Кислород также чаще вызывает вспышку, чем азот, что указывает на важную роль химической природы газа. Некоторые результаты приведены в табл. 13.

Температуры, приведенные в этой таблице, значительно превышают температуры плавления твердых веществ. Это

поршень. С целью предотвращения утечки газа поршень был сделан двойным. Перемещение поршня регистрировалось фотографированием отражающего свет маленького шарика, помещенного на защитном колпачке поршня.

Пока проведены лишь предварительные опыты. Конечная температура газа  $T_2$  (°К) в сжатом объеме определяется выражением

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1},$$

где  $\gamma$  — отношение удельных теплоемкостей;  $V_1/V_2$  — степень сжатия. Время достижения максимальных значений давления и температуры составляет приблизительно 5 мсек и зависит от предварительно устанавливаемого хода поршня. В табл. 12 приведены температуры вспышки некоторых соединений, полученных этим методом Ивенсом и Юиллом [12, 13].

Полный взрыв вторичных ВВ (нитроглицерина и тэна) происходит очень редко, но частичные вспышки получить довольно легко. При определенной

Таблица 12  
Температура вспышки некоторых соединений

Соединение	Температура вспышки при сжатии (50% взрывов), °С
Тетразен . . . . .	360
Гремучая ртуть . . . . .	530
Стифнат свинца . . . . .	660
Декстринированный азид свинца	990

Таблица 13  
Минимальная температура вспышки в различных средах<sup>1</sup>

Соединение	Температура, °С			
	кислород	воздух	азот	аргон
Нитроглицерин . . . . .	700	800	900	2000
Тэн . . . . .	1000	1500	> 1600	> 5000

<sup>1</sup> Температура определена в приборе Ивенса и Юилла [12, 13].

означает, что при сжатии вещество будет оплавляться с поверхности, и воспламенение произойдет в жидкой или газовой фазе [68].

Брайен и Нунан [65] сконструировали другой прибор, в основном похожий на описанный выше. Степень сжатия можно было изменять от 4 до 30. При сжатии гелия могли быть достигнуты кратковременные температуры порядка 2000°К. Кроме того, оказалось возможным определять изменение давления газа во времени, а через окно из органического стекла с помощью фотоумножителя регистрировать свечение горящего ВВ. Этим же прибором Брайен и Нунан определили минимальную энергию ( $\text{кал}/\text{см}^2$ ), необходимую для воспламенения ВВ через 3 мсек. Некоторые их результаты приведены в табл. 14. В этой таблице даны также температуры вспышки, приведенные Брайеном и Нунаном.

Таблица 14

**Энергия воспламенения некоторых ВВ при адиабатическом сжатии газа [65]**

Взрывчатое вещество	Газ	Форма образца	Энергия воспламенения образца через 3 мсек, кал/см <sup>2</sup>	Температура вспышки, °С
Тротил . . . . .	He	Цилиндр	>0,38	475
Тетрил . . . . .	He	»	0,33	257
Гексоген . . . . .	He	»	0,33	260
Тэн . . . . .	He	»	0,25	225
Гремучий студень <sup>1</sup>	He	»	0,19	222
	He	Диск	0,15	
	Ag	Цилиндр	0,093	
	Ag	Диск	0,047	
	He	»	0,087	
Азид свинца . . .	He	»	0,087	340
Стифнат свинца . .	He	»	0,046	282

<sup>1</sup> 93% нитроглицерина.

**Ингибиторы взрыва.** Помимо рассмотренных выше вопросов, данные о повышении температуры газового пузырька представляют интерес для изучения возможных ингибиторов взрыва. Предполагалось, что при воспламенении в результате адиабатического сжатия взрыв начинается в газовой фазе, т. е. в горячем газе внутри пузырька. Для воспламенения конденсированной фазы по существу достаточно экзотермического разложения паров ВВ и горения мельчайших капелек его внутри газового пузырька. Джонс [14] предположил, что можно найти такие вещества, например сложные органические соединения, пары которых при температурах ниже температуры воспламенения ВВ будут разлагаться с поглощением тепла. В таком случае они могут действовать как ингибиторы взрыва. Их присутствие в значительной концентрации в избытке паров ВВ ограничивало бы рост температуры в газовом пузырьке при сжатии. Однако подходящий ингибитор найти трудно. Многие вещества, которые можно было бы предложить для этой цели, сами разлагаются и подвергаются пиролизу по радикальному механизму. Образующиеся радикалы реагируют с молекулами паров ВВ, инициируя их разложение.

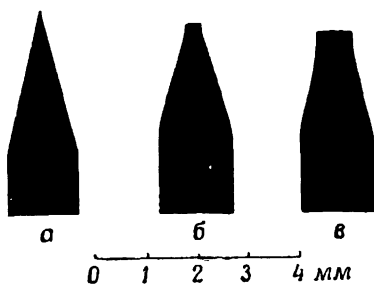


**Воспламенение в газовой фазе.** Хотя считают, что взрыв начинается в парах, при попытке приложить эту теорию к веществам, давление пара которых мало, встречается ряд трудностей. Циппермайер [15] выдвинул возражение против этой точки зрения, тогда как Иоганссон и Зельберг [16—19] считают, что эта теория, безусловно, справедлива для веществ, имеющих высокое давление пара, и распространили ее на вещества с низким давлением пара. На основании результатов своих опытов они заключили, что при сжатии воздуха, в котором находятся мельчайшие частички ВВ, получается такой же результат, как и в том случае, когда ВВ находится в виде пара. Температура поверхности частичек растет несколько медленнее, а максимальная температура несколько ниже, чем температура парогазовой смеси, но для частиц с размерами порядка  $10^{-2}$  мм температуры не очень сильно отличаются друг от друга. Эйринг и др. [20] сделали почти аналогичный расчет изменения температурного профиля во времени для твердых сфер (см. гл. 3). Поэтому воспламенение в воздушном пузырьке произойдет в том случае, если воздушные включения содержат ВВ в виде пара при достаточно высоком давлении, мелких частиц или капель, тонких пленок или выпуклых мест, которые образуются из-за шероховатости стенок. Такими представлениями Иоганссон руководствовался при постановке опытов и при объяснении некоторых на первый взгляд необычных результатов, полученных Циппермайером [15] при исследовании жидких ВВ и смесей динитробензола с азотной кислотой.

Многие исследователи отмечали, что при сжатии конденсированная фаза распыляется на поверхности раздела газ — взрывчатое вещество. Как упоминалось ранее, Иоганссон экспериментальным путем показал, что при сжатии газовых включений в жидкости образуется пена. Важная роль дробления твердого вещества как при медленном разложении (см. гл. 2), так и при развитии взрыва (см. гл. 9) признавалась рядом исследователей в Кембридже. Такую же точку зрения имеет и Андреев [64]. Он считает, что основной причиной инициирования детонации является быстрый рост давления, который происходит при взрыве образовавшейся в газообразных продуктах сгорания взвеси частиц взрывчатого вещества.

### Инициирование взрыва очагами разогрева, образующимися при пластической деформации

Было обнаружено, что, когда заостренные ударники падают на расплавленный циануртриазид (при температуре около  $95^\circ$ ), инициирование взрыва в случае достаточно твердого острья происходит при очень малых энергиях удара [21—23]. Подходящими ударниками являются иглы с половиной угла заострения, равной  $15^\circ$  (фиг. 36, *a*). На фиг. 37 представлены результаты опытов по инициированию взрыва при ударе иглами различной твердости в виде зависимости энергии, необходимой для возникновения 50%



Фиг. 36. Деформация стальной иглы ударника при ударе о твердую стальную наковальню.

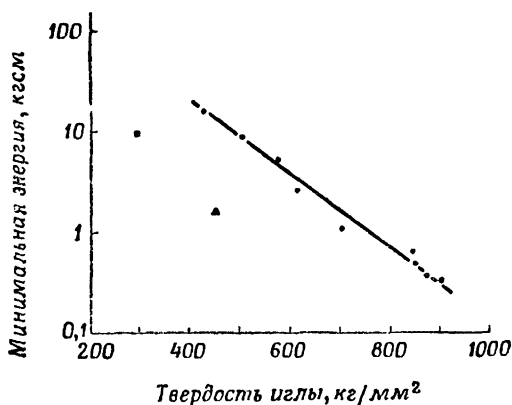
*a*—первоначальная форма иглы; *b*—форма иглы с твердостью  $H_V = 850$  после удара с энергией 300 гсм (конец иглы расплюсчен, диаметр площадки 0,2 мм); *v*—форма иглы с твердостью  $H_V = 500$  после удара с энергией 9000 гсм (образовалась площадка диаметром 0,85 мм).

взрывов, от твердости иглы по шкале Виккерса. Сама наковальня была тверже игл. Исследование игл после удара показывает, что происходит пластическое течение стали, приводящее к сплющиванию концов, диаметр которых изменяется от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  см. Деформация игл различной твердости показана на фиг. 36. Если предположить, что работа пластической деформации полностью превращается в тепло, то можно рассчитать повышение температуры деформируе-

ого острия иглы. Рост температуры  $T$  дается выражением

$$T = k \frac{H}{c\rho},$$

где  $H$  — твердость иглы,  $10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>;  $c$  — удельная теплоемкость, кал/г·град;  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup>;  $k$  — функция

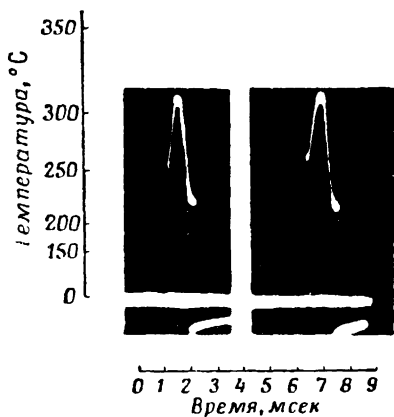


Фиг. 37. Зависимость минимальной энергии удара от твердости заостренных металлических ударников для расплавленного циануртризида при 95°.

● сталь; ▲ вольфрам; ■ молибден.

половины угла заострения ударника. Для ударника с половиной угла заострения, равной 15°, коэффициент  $k$  приблизительно равен 1. Расчет показал, что температура ударника при ударе может повышаться до нескольких сот градусов. Если применять иглы с меньшей теплоемкостью, например из молибдена или вольфрама, то рост температуры будет, конечно, больше. Кроме того, проводилось непосредственное определение температуры путем измерения термо-э. д. с., возникающей при ударе вольфрамового или молибденового ударника по стальной наковальне. Кратковременная э. д. с. регистрировалась катодным осциллографом.

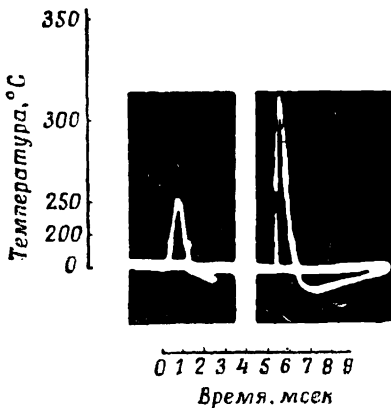
Некоторые типичные осциллограммы показаны на фиг. 38а и 38б. При ударе были зарегистрированы температуры около  $310^{\circ}$ . В этом случае энергия удара (11 000 гсм) обеспечивает частоту взрывов расплавленного циануртриазида 80%. При меньших энергиях удара, недостаточных



Фиг. 38а. Запись роста температуры ( $310^{\circ}$ ) с помощью катодного осциллографа при ударе молибденовой иглы по стальной наковальне с энергией 11 000 гсм, достаточной для возбуждения взрыва расплавленного циануртриазида при  $95^{\circ}$  в 80% опытов.

Фиг. 38б. Запись роста температуры с помощью катодного осциллографа при ударе вольфрамовой иглы по стальной наковальне.

Первая запись для удара с энергией 1100 гсм дает максимальный рост температуры  $250^{\circ}$ ; этой энергии для возбуждения взрыва циануртриазида при  $95^{\circ}$  недостаточно. Вторая запись соответствует удару с энергией 3300 гсм; частота взрывов 100%.



для того, чтобы вызвать разогрев до указанной температуры, взрыва не происходит. Например, на фиг. 38б показаны осциллограммы, полученные при ударе вольфрамовой иглы. На первом снимке при энергии удара 1100 гсм зарегистрирован рост температуры примерно до  $250^{\circ}$ . Та-

кой энергии удара недостаточно для возбуждения взрыва расплавленного циануртриазида. С другой стороны, при энергии удара, равной 3300 гсм, зарегистрирован рост температуры до 315°; при такой энергии удара наблюдалась 100%-ная частота взрывов.

Температура очага разогрева, равная примерно 310°, достаточно хорошо согласуется с температурой, полученной в опытах по инициированию взрыва расплавленного циануртриазида, находящегося между плоскими стальными поверхностями, ударом в присутствии твердых частиц (табл. 15).

Таблица 15

**Влияние твердых частиц на чувствительность жидкого циануртриазида<sup>1</sup>**

Частицы	Температура плавления, °С	Частота взрывов, %
Без добавки	-	0
Хлорид ртути (II) . . . . .	276	0
Нитрат натрия . . . . .	307	0
Нитрат калия . . . . .	334	40
Бихромат натрия . . . . .	398	90
Хлорид свинца . . . . .	501	100

<sup>1</sup> Температура расплавленного циануртриазида 95°; энергия удара 1350 гсм; вводились две твердые частицы.

В этих опытах взрыв возникал в том случае, если температура плавления твердых частиц превышала 330°. Если предположить, что температура по всей поверхности ударяющей иглы одинакова, то при максимальной деформации величина поверхности в этих опытах составила бы примерно 0,01—0,1 мм<sup>2</sup>. Эта величина близка к экспериментально определенному размеру очага разогрева, необходимому для инициирования взрыва в жидких и твердых ВВ при ударе и трении (см. книгу Боудена и Иоффе [4] и следующий раздел). Однако результаты некоторых опытов наво-

дят на мысль, что взрыв могут инициировать очаги разогрева и меньших размеров. Например, было обнаружено, что мелкие частицы алмаза диаметром примерно  $5 \cdot 10^{-4}$  мм могут повысить чувствительность ВВ к удару. Однако температура в присутствии таких частиц может возрасти больше, чем в описанных ранее опытах.

### «Критический» размер кристалла и инициирование взрыва

**Взрыв монокристаллов при ударе.** В гл. 3 рассматривались критический размер, необходимый для возникновения взрыва, и результаты опытов по определению толщины монокристаллов и тонких слоев ВВ, необходимой для возникновения взрыва. Было показано, что при температурах около  $500^\circ$  критическая толщина, необходимая для возникновения взрыва азида свинца, равна приблизительно 1 мк. Из подобных рассуждений следует, что если инициирование взрыва имеет тепловую природу, то чувствительность кристалла к удару должна зависеть от его размера. В очень мелких кристаллах реакция не будет развиваться до взрыва. Результаты опытов по определению чувствительности монокристаллов азида свинца к удару в зависимости от их размера приведены на фиг. 39 (кривая 1). Из графика видно, что энергия удара, необходимая для возникновения взрыва, увеличивается по мере уменьшения размера кристалла, т. е. наблюдается такая же зависимость, как и при нагревании кристалла (см. фиг. 21 гл. 3). На фиг. 39 приведена кривая, полученная для кучки кристаллов одинакового размера (кривая 2). Энергия удара не зависит от размера отдельных кристаллов и остается приблизительно постоянной и равной 2000 гсм для всех размеров взятых в этом случае кристаллов. Здесь могут иметь значение два фактора. Во-первых, вероятность взрыва определяется числом возможных центров инициирования или очагов разогрева, причем в крупных отдельных кристаллах их, естественно, будет больше, чем в более мелких. Второй фактор уже рассматривался выше: реакция не может развиваться до взрыва, если размер кристалла меньше критического. Критический размер зависит от начальной температуры

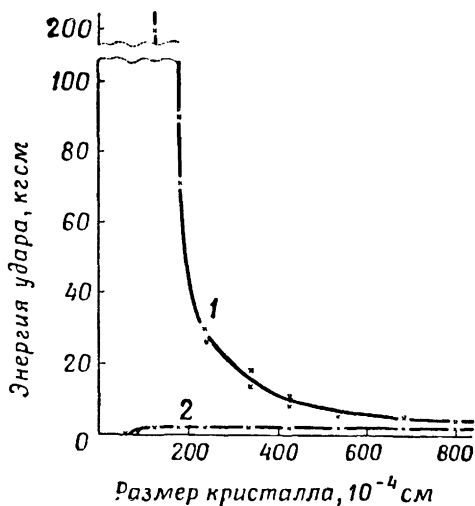
очага разогрева и, следовательно, от энергии удара. Следует отметить, что при ударе монокристаллы крошатся и происходит пластическое течение, приводящее к образованию таблетки, толщина которой составляет приблизительно 0,1—0,25 толщины исходного кристалла. Поэтому, если взрыв начинается на поздней стадии удара, толщина может стать такой, что явится ограничивающим фактором.

### Взрыв тонких таблеток

Спрессованные ВВ можно приготовить в виде таблеток определенных размеров и плотности. Таблетированные ВВ удобнее для исследования, чем трудноопределимый слой кристаллов ВВ, и результаты опытов с ними легче воспроизводятся. Вёлер и Мартин [24], а также Тейлор и Уил [25] проводили опыты по определению чувствительности прессованных таблеток к удару. Они указали на определенную зависимость между критической энергией, необходимой для инициирования взрыва, и поверхностью соприкосновения ударника и таблетки ВВ.

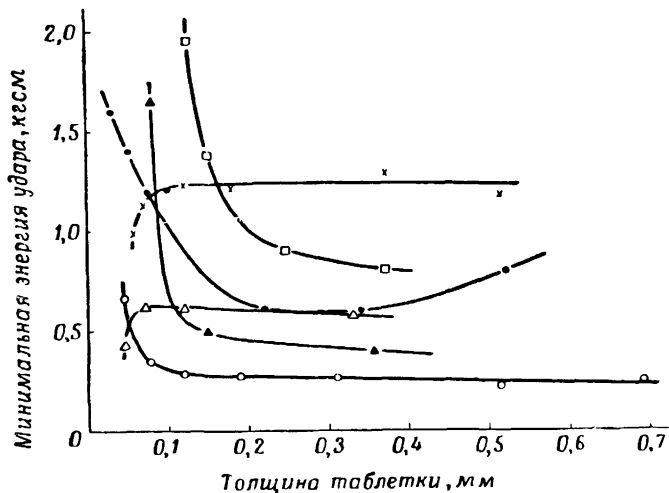
Зависимость между критической энергией удара (при частости взрывов 50%), необходимой для инициирования взрыва, и толщиной таблетки для некоторых инициирующих ВВ приведена на фиг. 40 [21—23]. Поверхность ударника составляла  $0,48 \text{ мм}^2$ , давление прессования таблетки—около  $10\,000 \text{ кг/см}^2$ . При толщине таблетки азид свинца больше  $0,15 \text{ мм}$  энергия, необходимая для инициирования взрыва, почти не зависит от толщины (фиг. 40). При меньшей толщине таблетки критическая энергия увеличивается. Такая же зависимость наблюдалась и в случае монокристалла азид свинца (фиг. 39).

Результаты опытов показывают, что при инициировании взрыва таблеток различной толщины постоянной остается полная энергия удара, а не энергия, приходящаяся на единицу массы вещества. Это наводит на мысль, что часть энергии удара превращается в тепло и концентрируется в слое ВВ определенной толщины, вероятно, примыкающем к поверхности ударника. На основании результатов опытов со стифнатом свинца и азидом серебра можно предпо-



Ф и г. 39. Изменение чувствительности азид свинца к удару в зависимости от размеров кристаллов.

1 — монокристаллы; 2 — группа кристаллов.



Ф и г. 40. Зависимость минимальной энергии удара, вызывающего взрыв, от толщины таблетки.

x азид серебра; □ ацетиленид серебра; ● азид свинца; △ стифнат свинца; ▲ тетразен; ○ гремучая ртуть.



ложить, что толщина этого слоя может быть порядка 60—70 *мк*. Эйринг и др. [20] показали, что рост температуры внутри частицы обычного ВВ диаметром 100 *мк*, нагреваемой с поверхности, становится заметным спустя  $10^{-4}$  —  $10^{-3}$  *сек* (см. гл. 3). Эта величина имеет тот же порядок, что и длительность удара, так что тепло, выделяющееся на поверхности раздела ударник—ВВ, при ударе может проникать на глубину около 50 *мк*.

Были определены также удельные теплоемкости шести соединений, указанных на фиг. 40. В приложении 4 приведены полученные значения теплоемкостей этих соединений. Можно видеть, что в интервале температур от комнатной до температуры вспышки удельная теплоемкость изменяется незначительно. Интегрирование удельных теплоемкостей по всему интервалу температур дает теплосодержание. В табл. 16 приведены теплосодержание и критическая энергия, необходимая для инициирования взрыва, для таблеток толщиной около 0,35 *мм*. Теплосодержание и энергия удара имеют очень близкие значения, что дает еще одно веское доказательство тепловой природы инициирования взрыва ударом.

Таблица 16

**Теплосодержание и энергия, необходимая для инициирования взрыва таблетки толщиной около 0,35 *мм* ударом**

Вещество	Температура вспышки, °С	Средняя удельная теплоемкость, <i>кал/г·град</i>	Теплосодержание при температуре вспышки, <i>кал/г</i>	Критическая энергия удара, <i>кал/г</i>
Азид свинца . . . . .	310	0,12	37	31
Гремучая ртуть . . . . .	200	0,12	22	15
Тетразен . . . . .	155	0,37	50	50
Стифнат свинца . . . . .	295	0,16	44	38
Ацетиленид серебра	200	0,08	15	18
Азид серебра . . . . .	380	0,12	43	43

### Иницирование взрыва при температуре жидкого воздуха

Юилл [21] проводил опыты, описанные в предыдущем разделе, с таблетками азид свинца. Он сконструировал прибор, который работал при температуре жидкого воздуха. Некоторые результаты приведены в табл. 17.

Таблица 17

Иницирование взрыва таблеток азид свинца ударом при 20 и  $-190^{\circ}$ <sup>1</sup>

Вес таблетки, мг	Удельная энергия удара, кал/г		Разность энергий, кал/г
	20 °	-190 °	
0,35	119	134	15
0,42	104	117	13
0,51	93	107	14

<sup>1</sup> Толщина таблетки 0,28 мм; давление прессования 150 кг/мм<sup>2</sup>.

При  $-190^{\circ}$  для иницирования взрыва необходима большая энергия удара, чем при  $20^{\circ}$ . Эту разность энергий можно оценить в  $0,07 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Средняя удельная теплоемкость азид свинца при  $20-250^{\circ}$  составляет  $0,12 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ , что мало отличается от указанного выше значения. Результаты этих опытов также согласуются с теорией иницирования теплового взрыва, по которой при ударе в ВВ происходит локальный разогрев до температур в несколько сот градусов. Энергия, необходимая для иницирования взрыва, будет определяться главным образом удельной теплоемкостью ВВ, хотя имеют значение и другие факторы, например теплопроводность.

Эггерт [26] не обнаружил изменения чувствительности йодистого азота при охлаждении его до  $-190^{\circ}$ , однако известно, что это вещество проявляет необычные свойства и в других опытах.

### Кристаллическая форма и чувствительность

Некоторые ВВ могут существовать в различных кристаллических модификациях в зависимости от температуры. Например, для октогена известны четыре модификации [27] (табл. 18).

Таблица 18

#### Некоторые свойства полиморфных модификаций октогена

Модификация	Пределы устойчивости	Сингония	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Внешний вид
β	До 115°	Моноклиная	1,96	Массивные кристаллы
α	115—156°	Ромбическая	1,87	Иглы
γ	Метастабильна при ~ 156°	Моноклиная	1,82	Массивные кристаллы или пластинки
δ	156—279° (т. пл.)	Гексагональная	—	Стерженьки или иглы

Результаты опытов показали, что β-октоген гораздо менее чувствителен к удару, чем α-октоген. Чтобы объяснить это явление, следует принять во внимание два фактора:

1. Скрытую теплоту плавления различных полиморфных модификаций.

2. Форму и размеры использовавшихся для определения чувствительности кристаллов.

Считается, что образование расплавленного слоя ВВ препятствует удалению из слоя пузырьков воздуха. Можно ожидать, что в случае полиморфной модификации с меньшей скрытой теплотой плавления расплавленный слой образуется при более низкой энергии удара. Это позволяет объяснить более высокую чувствительность α-октогена и предсказать, что чувствительность различных модификаций октогена уменьшается от первого члена ряда к последнему в ряду δ, α, β. Форма и размеры кристаллов

играют важную роль и в образовании воздушных пузырьков (см. стр. 102), причем эта роль может быть даже больше, чем роль скрытой теплоты плавления.

### **Флегматизация вторичных ВВ**

Хорошо известно, что добавление к ВВ таких веществ, как смазки, твердый парафин, масла и вода, уменьшает чувствительность многих из них к удару [5—7, 25, 28]. Механизм действия флегматизатора не вполне ясен, а глубокое изучение адсорбции паров и жидкостей на кристаллах ВВ начато совсем недавно.

Влияние нанесения на поверхность кристаллов  $\beta$ -октогена и тэна 15% твердого парафина и пчелиного воска изучалось Боуденом и Линдером [10]. В качестве флегматизатора использовали также твердый и жидкий октадекан. Заметного влияния на инициирование взрыва  $\beta$ -октогена ударом обнаружено не было. Однако на развитие взрыва добавление флегматизатора влияло довольно существенно. Добавление к  $\beta$ -октогену 3—6% жидкого парафина точно так же подавляло развитие взрыва без заметного изменения чувствительности. Увеличение количества флегматизатора сверх 6% приводило также к уменьшению чувствительности вещества. Аналогичные результаты были получены при изучении тэна [10] и гексогена [5—7].

Действие флегматизатора заключается в том, что он препятствует распространению взрыва из очагов его возникновения. Другими словами, флегматизатор действует лишь в процессе развития взрыва. Механизм такой флегматизации подробнее будет рассмотрен в гл. 9. Предполагается, что флегматизатор образует как бы тепловой барьер, препятствующий передаче тепла от кристалла к кристаллу. Важной характеристикой вещества, в известной степени определяющей его флегматизирующую способность, является теплопроводность (см. Эйринг и др. [20]).

### **Очаги разогрева низкой температуры; инициирование взрыва черного пороха при трении**

Оценки температуры очагов разогрева, инициирующих взрыв в жидких и твердых ВВ при ударе и трении, дают

величины в пределах 400—600°. Черный порох представляет интересный пример, когда взрыв ВВ происходит при чрезвычайно низкой температуре очага разогрева [9]. Чувствительность его к удару резко возрастает в присутствии добавок, обладающих сравнительно невысокими температурами плавления. Некоторые результаты опытов приведены в табл. 19. Твердость зерен всех использовавшихся веществ примерно одинакова.

Таблица 19

**Частота взрывов черного пороха  
в присутствии частиц различных веществ  
при энергии удара 72 кгсм**

Добавленные частицы	Температура плавления, °С	Частота взрывов, %
—	—	0
Сульфат аммония	100	0
Ацетат аммония	114	0
Октакозаноат цинка	130	20
Роданид аммония	150	30
Нитрат аммония	170	60
Нитрат серебра	212	100

Можно видеть, что предельная температура плавления, при которой твердые частицы инициируют реакцию, составляет примерно 130°. Эта температура значительно ниже температуры очагов разогрева в случае других ВВ (около 500°), однако следует отметить, что она близка к температуре плавления серы (120°). Это обстоятельство позволяет предположить, что на ранних стадиях реакции существенную роль может играть образование жидкой фазы. Для черного пороха, не содержащего серы и состоящего только из нитрата калия и древесного угля, температура очагов разогрева значительно выше. Было обнаружено, что частота взрывов достигает 100%, когда температура плавления частиц примеси превышает температуру плавления нитрата калия (334°). Совершенно очевидно,

что в случае вещества, подобного черному пороху, скорость любой реакции в твердой фазе крайне мала. Образование жидкой фазы снимает это ограничение. Наличие расплавленной серы, вероятно, играет особенно важную роль на ранних стадиях инициирования взрыва. При ударе обеспечивается тесный контакт ее с нитратом калия и органическими веществами, содержащимися в древесном угле.

Результаты дополнительных опытов с нагретой накопальной или с искусственно созданным в центре ударника очагом разогрева согласуются с результатами опытов, в которых добавляются твердые частицы. Они показывают также, что реакция может начаться при разогреве выше температуры плавления серы. Эта температура ( $130^\circ$ ), разумеется, гораздо ниже температуры вспышки черного пороха ( $300\text{--}350^\circ$ ). Создается впечатление, что для прохождения реакции при низкой температуре давление должно быть достаточно высоким. Расчеты показывают, что давление при ударе в среднем составляет примерно  $150\text{ атм}$ , а в отдельных точках может быть еще выше. Дополнительные опыты с нагретой проволокой показали, что высокое давление приводит к большой скорости реакции при сравнительно низких температурах.

Были проведены также исследования термического разложения черного пороха. Оказалось, что ранние стадии термического разложения представляют собой реакции не углерода, а оксиуглеводородов, содержащихся в виде «примеси» в древесном угле. Эти оксиуглеводороды можно экстрагировать из угля соответствующим растворителем. Получается твердое при комнатной температуре вещество, плавящееся между  $80$  и  $120^\circ$ , так что при температурах выше  $120^\circ$  его можно считать жидкостью. Таким образом, местный разогрев до  $130^\circ$  создает условия для протекания реакции между жидкой серой и жидкими оксиуглеводородами, содержащимися в древесном угле<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Важность этой реакции для инициирования взрыва черного пороха недавно была подвергнута сомнению в работе Кемпбелла и Вейнгартена [70]. — *Прим. перев.*

Следует подчеркнуть, что эти соображения относятся только к ранним стадиям термического разложения. Как только реакция разовьется и выделится достаточное количество тепла, начинается обычное горение черного пороха, т. е. окисление углерода нитратом калия.

### Чувствительность йодистого азота к удару

Йодистый азот  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  — вещество крайне неустойчивое и взрывается при очень слабом ударе. Для инициирования взрыва его даже при температуре жидкого воздуха достаточно энергии 0,6 гсм [26]. Устойчивость йодистого азота в обычных условиях в значительной степени зависит от присутствия аммиака, замедляющего разложение чистого  $\text{NJ}_3$  [29]. Мееркемпер [30] обнаружил, что в атмосфере аммиака чувствительность йодистого азота к удару также уменьшается. По-видимому, аммиак быстро адсорбируется на обнажающейся поверхности кристалла и предотвращает распространение разложения.

### Период задержки взрыва

Для ряда ВВ с помощью фотографирования и электронных приборов удалось определить время от начала удара до момента возникновения взрыва [4, 31]. Для такой жидкости, как нитроглицерин, период задержки взрыва, обусловленного адиабатическим сжатием захваченных газовых пузырьков, лежит в пределах 0—20 мксек. В случае твердых вторичных ВВ (тэн, гексоген) и инициирующих ВВ (азид свинца, гремучая ртуть, стифнат свинца) периоды задержки взрыва больше (60—145 мксек) потому, что они включают время, необходимое для сжатия слоя твердого вещества перед воспламенением.

Коллинз и Кук [31] предприняли попытку получить выражение для задержки взрыва. На основании теории теплового взрыва в адиабатических условиях [т. е. предположив, что потерями тепла за счет теплопроводности и, следовательно, членом  $-\lambda \nabla^2 T$  в уравнении (1) гл. 3 можно пренебречь] и теории абсолютных скоростей реакции Коллинз и Кук [31] получили для задержки взрыва  $\tau$  выражение,

аналогичное уравнению (20) гл. 3:

$$\ln \tau = \frac{H}{RT_0} + \ln \frac{ChRT_0}{Qk_{-}H^{-}} e^{-S^*/R}, \quad (1)$$

$$\text{т. е. } \ln \tau = \frac{A}{T_0} + B,$$

где  $C$  — теплоемкость;  $Q$  — теплота взрыва;  $h$  — постоянная Планка;  $k_{-}$  — постоянная Больцмана;  $H$  — энергия активации;  $S^*$  — энтропия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_0$  — начальная температура.

Это соотношение применимо только для очень малых задержек взрыва — порядка микросекунд. При больших задержках следует учитывать потери тепла за счет теплопроводности, конвекции и т. д.

Экспериментальные значения констант  $A$  и  $B$  уравнения (1), полученные в работах Уббелоде и др. [5—7], Абега [32], Йоганссона и Зельберга [16—19], а также других исследователей, приведены ниже.

Взрывчатое вещество	$A \cdot 10^{-3}$	$B$
Гремучая ртуть . . . . .	5,5	—10,76
Азид свинца . . . . .	9,0	—13,97
Стифнат свинца . . . . .	13,5	—21,91
Тэн . . . . .	11,5	—25,10

Подставляя эти значения в уравнение (1) и используя экспериментально определенные максимальные и минимальные периоды задержки взрыва, можно вычислить температуры очагов разогрева (табл. 20).

Таблица 20

**Периоды задержки взрыва и температуры очагов разогрева взрывчатых веществ при ударе**

Взрывчатое вещество	Период задержки, мксек		Температура (°С), соответствующая	
	$\tau_{\text{мин.}}$	$\tau_{\text{макс.}}$	$\tau_{\text{мин.}}$	$\tau_{\text{макс.}}$
Гремучая ртуть . . . . .	22	630	630	500
Азид свинца . . . . .	40	810	670	550
Стифнат свинца . . . . .	60	990	490	440
Тэн . . . . .	45	282	280	260



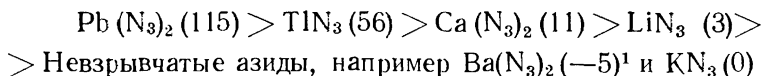
Расчетные значения температур близки к температурам, определенным экспериментально (см. выше, а также [4]), хотя значение, полученное для тэна, вероятно, занижено.

### Чувствительность к удару и теплота взрыва

Для того чтобы взрыв мог распространиться из очага разогрева, образовавшегося в слое взрывчатого вещества в результате удара или трения, размер этого очага должен быть больше критического, равного  $10^{-3} - 10^{-5}$  см. Поскольку взрыв развивается по тепловому механизму, теоретический анализ распространения его из очага разогрева аналогичен тому, который был рассмотрен в гл. 3, стр. 42. Условие перехода от медленного термического разложения к взрыву задается параметром  $\delta$ :

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (2)$$

где  $Q$  — теплота реакции;  $E$  — энергия активации реакции. Для шара радиуса  $r$  с температурой поверхности  $T_0$  взрыв возникает, если  $\delta > 3,32$ . Из уравнения (2) видно, что критический радиус определяется теплотой реакции  $Q$  и энергией активации  $E$ , от которой зависит скорость термического разложения. Поэтому можно ожидать некоторого соответствия между чувствительностью к удару или трению и теплотой реакции. Лучше всего это видно на примере азидов, теплоты реакции и энергии активации которых в настоящее время известны. Обычно азиды разлагаются непосредственно на металл и азот, причем вторичные реакции, которые могут осложнить определение теплоты реакции сложных веществ, например тэна, отсутствуют. Грей и Уоддингтон [33] расположили азиды в порядке уменьшения чувствительности (в скобках указана теплота разложения до металла в ккал/моль):



<sup>1</sup> Это неверно. Азид бария (так же как некоторые другие азиды) разлагается в основном не на металл и азот, а с образованием нитрида по реакции, сопровождающейся выделением значительного количества тепла (см. приложение 3), и является взрывчатым веществом. — *Прим. перев.*

Значения энергии активации разложения приведены в приложении 2. Соответствие между чувствительностью и теплотой разложения для перечисленных азидов очевидно.

### **Течение ВВ при ударе и трении**

Холево [34] опубликовал некоторые результаты своих опытов, не совпадающие с результатами других работ, рассмотренных в этой книге. Было показано, что чувствительность таких веществ, как азид свинца, можно повысить добавлением флегматизатора, например парафина, и понизить добавлением посторонних частиц, например талька, алюминия и т. д., температура плавления которых выше 400—500°. Наличие между слоем ВВ и стальным ударником свинцовой прокладки также повышает чувствительность азидов к удару, а при некоторых условиях приводит даже к уменьшению частоты взрывов с увеличением высоты падения груза. Холево подчеркивал важность вязко-пластичного течения и других физических свойств ВВ. Он считал, что инициирование взрыва обусловлено образованием очагов разогрева за счет перемещения частиц ВВ по отношению друг к другу, и указал, что чувствительность ВВ в значительной степени определяется его текучестью. Нет никакого сомнения в том, что эти результаты заслуживают самого пристального внимания, но, не имея подробного описания аппаратуры и методики исследования, трудно судить о справедливости предложенного механизма. Советские исследователи поддерживают тепловую теорию инициирования взрыва. Конкретный механизм возникновения очагов разогрева требует детального рассмотрения.

### **«Нетепловое» инициирование взрыва**

Очевидно, что тепловой механизм достаточно хорошо объясняет большинство имеющихся экспериментальных данных об инициировании взрыва ударом и трением. Однако известны факты, не вполне согласующиеся с этой точкой зрения, и некоторые исследователи — Тейлор и Уил [25], Уббеллоде [5—7], Холлье, Лэгг и Моррисон [36] и Сингх [69] — считают, что в этих случаях механизм возникновения

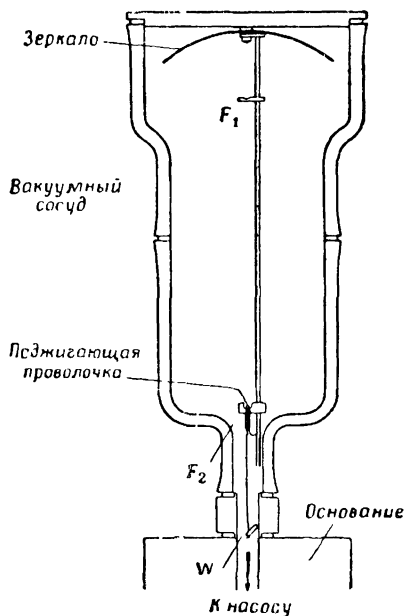
взрыва не является тепловым. Они полагают, что механическая энергия не превращается в тепло, а вызывает разрыв химической связи. Такой механизм называется трибохимическим, а активацию молекул при этом Уббелоде назвал трибоактивацией. Крайне трудно, однако, поставить такие опыты, которые позволили бы выявить это различие в механизме инициирования взрыва. Уббелоде предположил, что разламывание кристаллов таких веществ, как азид свинца, имеющих большую энергию кристаллической решетки, приводит к образованию выбитых из их обычных положений и потому чрезвычайно реакционноспособных атомов. Быстрые реакции этих атомов и являются причиной взрыва. Однако известно, что разламывание и дробление кристаллов даже очень чувствительных веществ далеко не всегда приводит к взрыву. Так, Хоукс и Уинклер [37] дробили кристаллы азид свинца длиной 3 мм, не получая при этом взрыва, а Кемпбелл, Мейлин и Холланд [38] обнаружили, что большие кристаллы тэна, гексогена, тротила и тетрила заметно менее чувствительны к удару, чем мелкие. Результаты опытов по инициированию взрыва действием света можно объяснить, предположив, что в случае протекания фотохимической реакции происходит фотоактивация, приводящая к взрыву без промежуточного превращения световой энергии в тепловую, однако даже в этих опытах иногда очень трудно прийти к определенным выводам (см. гл. 6).

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА ЛЕТЯЩИМИ ЧАСТИЦАМИ

При взрыве кристалла азид свинца образуется множество осколков, отлетающих от него с большой скоростью (см. гл. 9). Гарнер [66], Беляев и Харитон [39], а также Куртней-Прэрт и Роджерс [40, 41] показали, что эти осколки могут воспламенить другие кристаллы, находящиеся на значительном расстоянии от взрывающегося кристалла. Это расстояние, разумеется, зависит от давления окружающего газа. Беляев и Харитон показали, что на воздухе при атмосферном давлении микроскопические частички, отлетающие при взрыве от кристалла азид свинца весом 2 мг, вызывают взрыв другого кристалла азид на расстоянии примерно 2,5 см, а в вакууме

(1 мм рт. ст.) — на расстоянии 30—40 см. Йодистый азот и ацетиленид серебра ведут себя примерно так же, но взрыв нитроглицерина, тетрила и тротила вызвать таким образом не удается.

Прибор, использовавшийся Куртней-Прэттом и Роджерсом, схематически изображен на фиг. 41. Он состоит из эллиптического зеркала с фокусами  $F_1$  и  $F_2$ . Поверхность зеркала покрыта



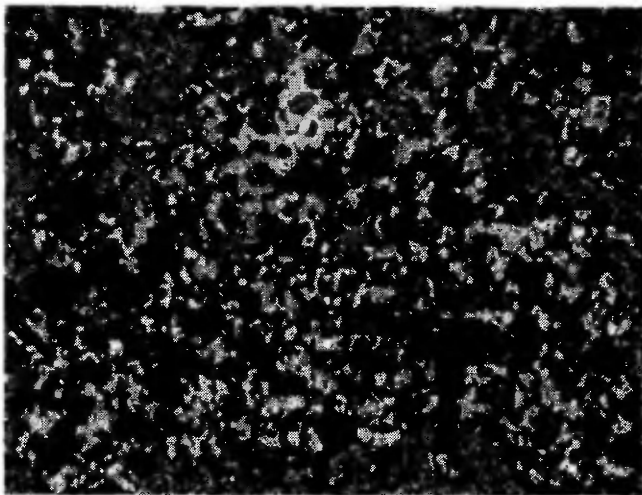
Фиг. 41. Схема установки для изучения передачи детонации от одного образца азидов к другому.

слоем алюминия и обладает максимальной отражательной способностью в дальней ультрафиолетовой части спектра. Это было сделано для того, чтобы определить, играет ли какую-нибудь роль при инициировании взрыва пассивного заряда свет, излучаемый при взрыве кристалла, расположенного в точке  $F_2$ . Из работы Одибера [56] известно, что взрыв азидов сопровождается ультрафиолетовым излучением. Навеску азидов свинца или азидов серебра помещали в фокус  $F_2$  и поджигали раскаленной проволочкой. Прибор эвакуировали до 0,01 мм рт. ст. Когда навеска азидов свинца в фокусе  $F_2$  превышала некоторое предельное количество (примерно 50 мг), азид серебра в фокусе  $F_1$  взрывался. При взрыве активного заряда значительное количество вещества попадало на пассивный заряд, хотя прямого пути между двумя навесками не было. Свинец отлагался также на поверхности зеркала, но состояние ее на результат опыта не оказывало влияния. Если азид в фокусе  $F_1$  покрывали пластинкой флюорита,

поверхность зеркала покрыта слоем алюминия и обладает максимальной отражательной способностью в дальней ультрафиолетовой части спектра. Это было сделано для того, чтобы определить, играет ли какую-нибудь роль при инициировании взрыва пассивного заряда свет, излучаемый при взрыве кристалла, расположенного в точке  $F_2$ . Из работы Одибера [56] известно, что взрыв азидов сопровождается ультрафиолетовым излучением. Навеску азидов свинца или азидов серебра помещали в фокус  $F_2$  и поджигали раскаленной проволочкой. Прибор эвакуировали до 0,01 мм рт. ст. Когда навеска азидов свинца в фокусе  $F_2$  превышала некоторое предельное количество (примерно 50 мг), азид серебра в фокусе  $F_1$  взрывался. При взрыве активного заряда значительное количество вещества попадало на пассивный заряд, хотя прямого пути между двумя навесками не было. Свинец отлагался также на поверхности зеркала, но состояние ее на результат опыта не оказывало влияния. Если азид в фокусе  $F_1$  покрывали пластинкой флюорита,

пропускающего свет всех длин волн больше  $1800 \text{ \AA}$ , то взрыва не происходило даже в том случае, когда в  $F_2$  взрывали  $120 \text{ мг}$  азид свинца. Флюоритовая пластинка при этом покрывалась частичками вещества.

**Летящие частицы и распространение взрыва.** Эти результаты показывают, что детонация передается частицами, отброшенными при взрыве азид, находящегося в  $F_2$ .



Фиг. 42. Микрофотография покрытой мельчайшими частицами поверхности кристалла азид, находившегося в положении  $F_1$  при детонации азид свинца в  $F_2$  (см. фиг. 41).  $\times 2600$ .

Никаких сведений о сколько-нибудь существенной роли ультрафиолетового излучения в передаче детонации нет (см. гл. 6). Исследование частиц, достигающих второго образчика азид (фиг. 42), показало, что среди них имеются не только мелкие осколки, но и некоторое количество больших кусочков диаметром порядка  $10^{-4} \text{ см}$ .

Частицы могут попасть в азид-мишень только после отражения от поверхности зеркала. Предполагается, что более крупные частицы представляют собой кусочки не-

разложившегося азид свинца. (Беляев и Харитон [39] считают, что осколки могут быть невзрывчатыми частицами, появившимися на поверхности кристалла в результате гидролиза азид парама воды или разложения его под действием воздуха.) В этом случае энергия, которую получает мишень, представляет собой сумму кинетической энергии и теплоты экзотермического разложения летящих частиц. Поскольку в случае более крупных частиц эта энергия концентрируется на поверхности диаметром порядка  $10^{-4}$  см, ее может оказаться вполне достаточно для возникновения очага разогрева, способного инициировать взрыв как азид серебра, так и других азидов.

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА УЛЬТРАЗВУКОМ

Иницирование взрыва при действии ультразвукового излучения высокой интенсивности изучали Маринеско [42], а также Боболев и Харитон [43]. Среди твердых веществ, изучавшихся Маринеско, были йодистый азот, кристаллическая гремучая ртуть и некоторые составы на основе хлората калия. Вещество помещали в стеклянную трубку или целлофановый мешочек, заливали несмачивающей жидкостью и после этого подвергали облучению.

Более строгое в количественном отношении исследование быстрого разложения перманганата аммония провели Гриффинг и Мачек [44]. Перманганат аммония подвергали действию ультразвука постоянной частоты (2 Мгц). Было обнаружено, что перманганат не взрывается на воздухе и взрывается, если он взвешен в минеральном масле. Так, при интенсивности облучения, вызывающей взрыв суспензии через 15 сек, на воздухе взрыва не происходило даже через 10 мин. Было показано, что, как и в случае теплового взрыва, существует индукционный период, величина которого обратно пропорциональна квадрату интенсивности ультразвуковых колебаний:

$$\frac{1}{t} = kI^2, \quad (3)$$

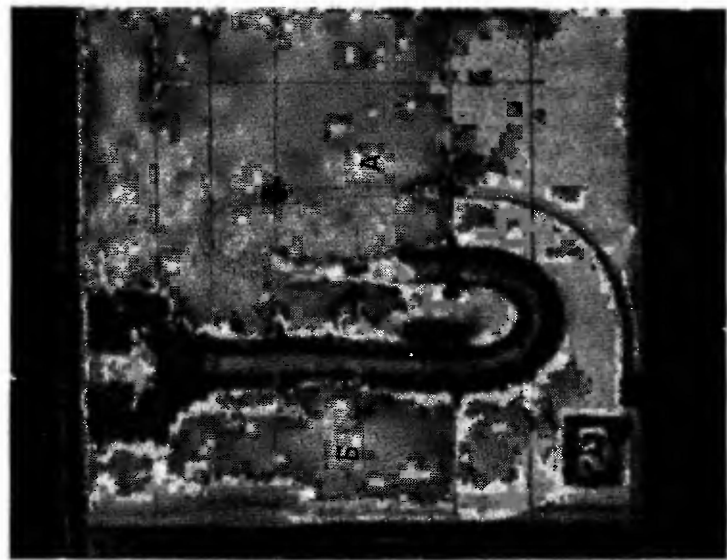
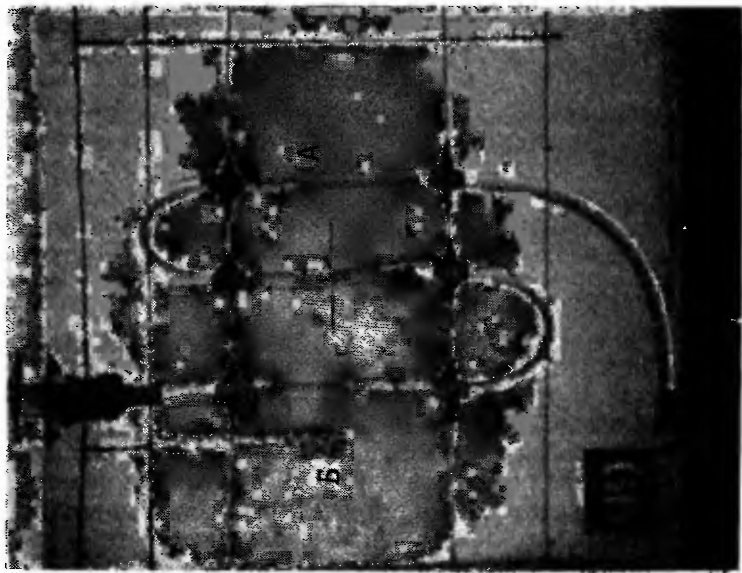
где  $t$  — индукционный период;  $k$  — константа;  $I$  — интенсивность ультразвуковых колебаний

Маринеско считает, что взрыв по существу является тепловым и вызывается адиабатическим сжатием пузырьков воздуха, прилипших к твердым частицам. Такой же точки зрения придерживается Гриффинг [45]. При имевшихся интенсивностях ультразвука индукционный период составлял несколько секунд. Представляет интерес продолжить эту работу до интенсивностей, при которых индукционный период будет порядка  $10^{-4}$  сек. Тогда можно было бы рассмотреть применимость в данном случае тех соображений, которые принимались во внимание при объяснении инициирования взрыва ударом в присутствии газовых включений. Известную роль в понимании этого явления сыграли также исследования реакций окисления, инициированных ультразвуком [67].

### ИНИЦИИРОВАНИЕ ВЗРЫВА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

Взрыв может быть инициирован также ударной волной, распространяющейся в воздухе [46], воде [47] или в твердых веществах — металлах, парафине и т. д. [20, 48, 49]. Время, необходимое для инициирования взрыва, в этом случае значительно меньше, чем при ударе.

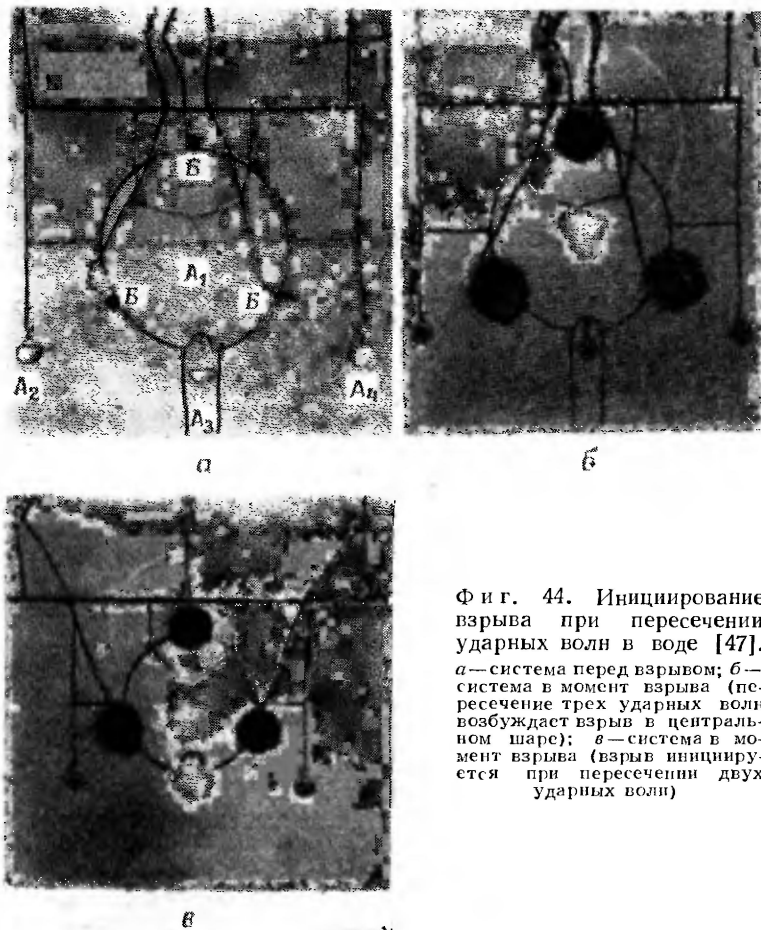
В работе Уиннинга [47] по инициированию взрыва в нитроглицерине выяснены два интересных вопроса. Во-первых, результаты работы свидетельствуют о том, что слабые ударные волны могут инициировать взрыв жидкости, если в ней присутствует маленький пузырек воздуха. На фиг. 43, *а* изображены две заполненные нитроглицерином пластмассовые трубки: изогнутая трубка *А* внутренним диаметром 6,4 мм и трубка *Б*, в нижней части которой на стеклянном поршеньке сидит маленький пузырек воздуха. Обе трубки погружены в резервуар с водой. Нитроглицерин в трубке *А* взрывается, и в момент возникновения взрыва в трубке *Б* система фотографируется при вспышке аргоновой импульсной лампы (фиг. 43, *б*). На снимке отчетливо видно, что взрыв в трубке *Б* возникает там, где находится пузырек воздуха. Во-вторых, Уиннингу удалось наглядно продемонстрировать явление взаимодействия ударных волн. Задача заключалась в том, чтобы установить, может ли возникнуть взрыв при действии на заряд двух или нескольких слабых ударных волн, каждая



Ф и г. 43. Возбуждение взрыва ударной волной в воде [42].  
а — система перед взрывом; б — взрыв в трубке Б возбуждается газовый пузырьрек.



из которых в отдельности не способна инициировать взрыв. Для исследования и в этом случае был взят нитроглицерин. Расположение зарядов показано на фиг. 44, *а*. На



Ф и г. 44. Иницирование взрыва при пересечении ударных волн в воде [47]. *а*—система перед взрывом; *б*—система в момент взрыва (пересечение трех ударных волн возбуждает взрыв в центральном шаре); *в*—система в момент взрыва (взрыв инициируется при пересечении двух ударных волн)

снимке видны четыре пассивных заряда *А*, находящихся в сфере действия трех равноудаленных друг от друга детонаторов *Б*. Пассивные заряды расположены так, что на *А*<sub>2</sub> и *А*<sub>4</sub>

одновременно действует одна ударная волна, на  $A_3$  действуют две волны, а на  $A_1$  — три. Все заряды погружены в резервуар с водой.

На фиг. 44, б приведена фотография, полученная при вспышке аргоновой импульсной лампы (подсветка сзади, выдержка около 0,5 мксек) в момент, когда ударные волны проходят под водой через пассивные заряды, центры которых находятся на расстоянии 63,5 мм от ближайшего детонатора. Видно, что взрывается только тот пассивный заряд, на который одновременно действуют три ударные волны.

На фиг. 44, в заряды расположены так же, как на фиг. 44, а, но расстояние между детонаторами и зарядами из нитроглицерина уменьшено на 12,7 мм. В этом случае взрываются пассивные заряды, на которые одновременно действуют три и две ударные волны. Пассивные заряды, на которые действует только одна ударная волна, не взрываются.

Когда взрыв пассивного заряда сопровождается яркой вспышкой, установить момент возникновения взрыва не удается, так как она не дает возможности различить ни состояние расширяющегося газа, ни положение ударной волны относительно пассивного заряда. Однако очевидно, что слабые ударные волны, сами по себе не способные вызвать взрыв, могут инициировать взрыв, если они пересекаются и усиливают одна другую. Та же методика была применена для изучения возникновения в ряде твердых ВВ детонации с малой и большой скоростями.

Ударные волны, образующиеся при детонации водородо-кислородных смесей, использовались Куком и Олсоном [50] в предварительных опытах по инициированию взрыва некоторых ракетных порохов. Однако до сих пор еще не проводились исследования по инициированию взрыва жидких и твердых веществ методом ударной трубки, разработанным Бауэром [51], Каррингтоном и Дэвидсоном [52], Кантровичем [53] и другими исследователями<sup>1</sup> [54, 55].

**Исследования, проведенные с помощью высокоскоростной фотографии.** Султанов [57], Линдберг [58], Качиа и Уайтбред [63] и другие исследователи [60—62] в своих

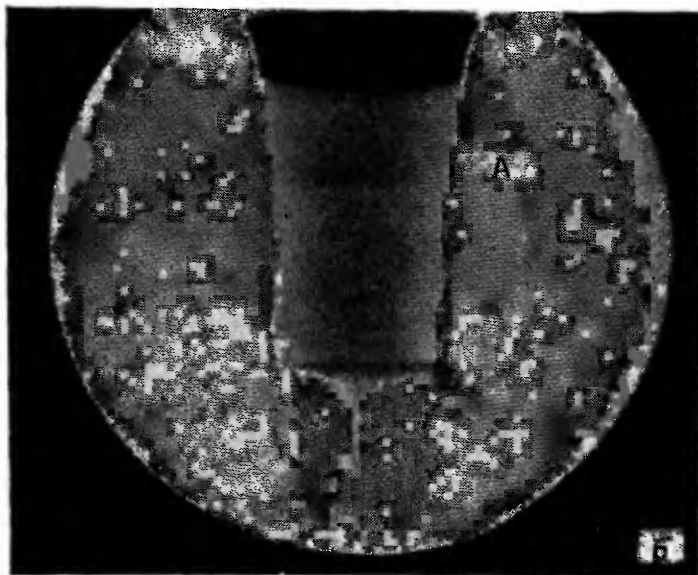
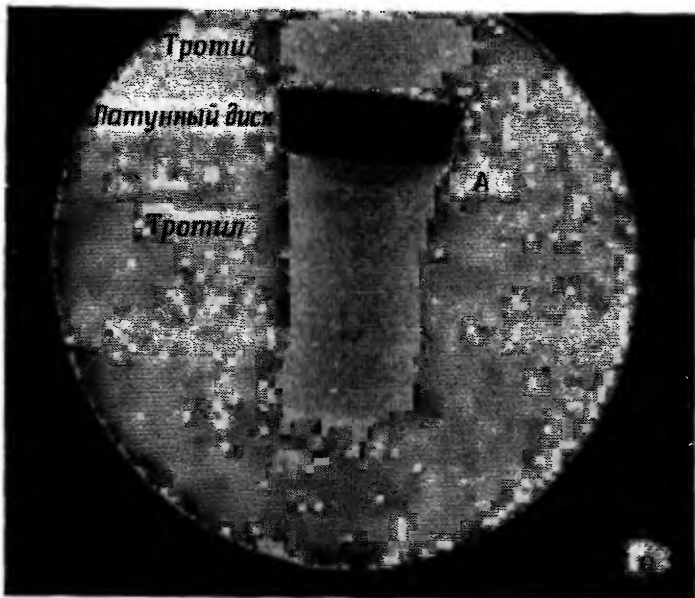
<sup>1</sup> Недавно опубликована работа [71], в которой описано применение ударной трубки для оценки чувствительности ВВ при ударе. — *Прим. перев.*

опытах по инициированию детонации вторичных ВВ ударной волной получили довольно необычные результаты. Они помещали между двумя цилиндрическими зарядами ВВ металлическую пластинку и наблюдали за детонацией второго заряда после того, как в первом инициировалась детонация обычным путем.

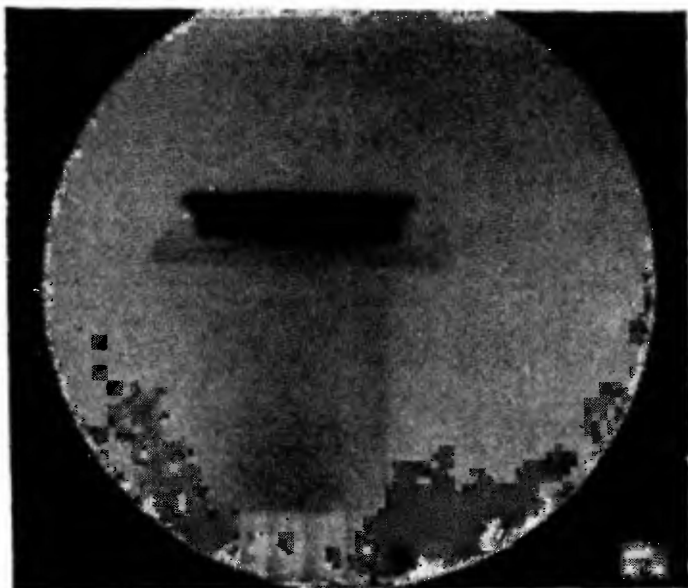
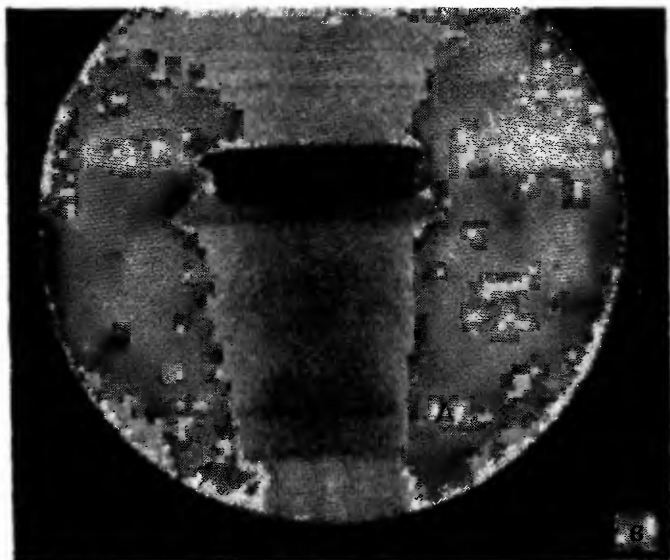
Результаты, полученные Линдбергом с помощью импульсной рентгено съемки с малой продолжительностью импульса, представлены на фиг. 45. Две цилиндрические тротилевые шашки были разделены латунным диском. Верхняя шашка на фотографии не видна. На фиг. 45, *a* ударная волна, образовавшаяся при детонации верхнего заряда, прошла через латунный диск и достигла границы *A*. На фиг. 45, *б* ударная волна распространилась дальше, но детонация в нижнем заряде все еще не возникла. На фиг. 45, *в* и *г* показана детонация нижнего заряда. Видно, что она возникает не на границе раздела тротил — металл, а гораздо ниже (почти на 1 см). Фотографирование детонации с помощью искровой съемки подтвердило эти данные и также показало, что детонация возникает в зоне, расположенной на значительном расстоянии от нижней плоскости диска. Было проведено большое количество опытов с дисками и нижними тротилевыми шашками разной толщины. Увеличение толщины латунного диска приводило обычно к соответствующему увеличению расстояния от нижней плоскости диска до места возникновения детонации. При заданных условиях проведения опыта действительное расстояние воспроизводилось довольно хорошо. Если толщина шашки была меньше этого расстояния, то обычная детонация в ней не возникала, а происходило дробление шашки на множество кусков, каждый из которых детонировал отдельно.

Эйхельбергер и Султанов [62] поставили другие опыты. С помощью камеры Бекмана и Уитли они фотографировали детонацию заряда, имеющего форму сэндвича тротил — стальная пластинка — тротил (фиг. 46, *a*). Серия фотографий, полученных в одном из их опытов, приведена на фиг. 46, *б*. Верхний слой тротила детонирует с левого края, и задержка детонации в нижнем слое видна совершенно отчетливо. Аналогичные результаты были получены и другими исследователями (см., например, [58]).

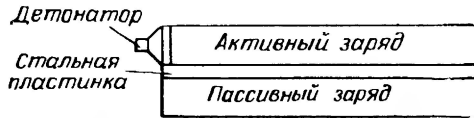
Истолкование фотографий, полученных в работах по



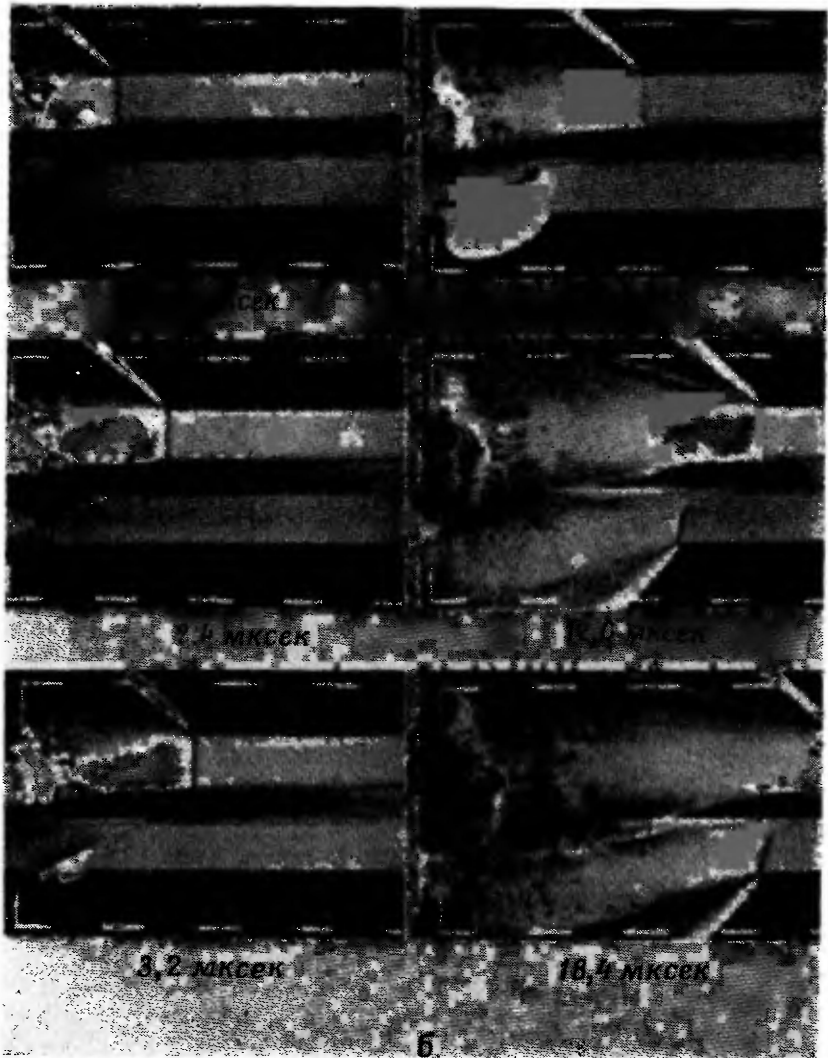
Ф и г. 45. Передача детонации через  
Последовательные импульсные рентгеновские снимки (диаметр прессо-  
волна находится



металлическую пластинку [58].  
ванной тротиловой шашки 20 мм, детонация начинается после б; ударная  
в точке А).



а



Ф и г. 46. Серия фотографий (б), показывающих передачу детонации через металлическую пластинку при указанном (а) расположении зарядов [62].

инициированию взрыва и детонации ударной волной, проходящей через воздушный зазор или металлическую прокладку, было дано Качиа и Уайтбредом [63], а также Эйхельбергером и Султановым [62]. Тот факт, что детонация возникает не на поверхности пассивного заряда, а в глубине его, они объяснили следующим образом. При прохождении ударной волны в пассивном заряде инициируется химическая реакция, которая и обеспечивает энергией фронт ударной волны. Это очевидно из того факта, что в пассивном заряде детонация возникает (после того, как ударная волна прошла некоторое расстояние по ВВ) во фронте ударной волны или вблизи него. Качиа и Уайтбред установили также, при каких условиях инициирующая ударная волна в пассивном заряде, вместо того чтобы ускориться до детонации, замедляется и затухает. В этом случае количество энергии, высвобождающейся при реакции, инициированной ударной волной, недостаточно для распространения, и потери энергии приводят к замедлению и затуханию ударной волны.

Эти исследования по инициированию взрыва ударной волной посвящены главным образом детонации, а не горению и взрыву — основным вопросам, рассматриваемым в настоящей главе. Однако приведенные результаты расширяют наши представления об инициировании взрыва ударом. Следует надеяться, что благодаря развитию методов высокоскоростной съемки, разработанных для исследования быстрых реакций, в этой области будут достигнуты значительные успехи. В частности, интересно изучить поведение идущей и отраженной ударных волн в твердых веществах и механизм измельчения вещества в этих ударных волнах.

### ВЫВОДЫ

Рассмотрено инициирование взрыва ударом, трением, летящими частицами, ультразвуковыми колебаниями и ударными волнами.

Взрыв возникает в основном по тепловому механизму. Обзор большинства ранних работ, посвященных этому вопросу, приведен в предыдущей монографии авторов [4]. Однако за последние годы в этой области достигнуты заметные успехи. Исследования, результатом которых они явились, рассмотрены в настоящей главе. При сжатии газовых

включений взрыв возникает в парах. Во многих случаях необходимым условием возникновения взрыва является превращение жидкости в мелкие капли, а твердого вещества — в тончайшую пыль. Для точного измерения давления и температуры при взрыве использовались приборы улучшенной конструкции.

Кроме того, было исследовано распространение ударных волн в твердых веществах и механизм инициирования ими детонации. Время, необходимое для инициирования взрыва ударной волной, разумеется, меньше, чем в случае инициирования взрыва ударом. Многие результаты опытов удалось истолковать, сопоставляя энергию, высвобождающуюся при химической реакции, инициированной ударной волной, с потерями энергии в окружающую среду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Braid P. E., Langille R. C., *Canad. J. Tech.*, **33**, 228 (1955).
2. Parlin R. B., Giddings J. C., Institute for the Study of Rate Processes, University of Utah, Tech. Rep. XVII, September 30, 1955; *J. Chem. Phys.*, **25**, 1161 (1956).
3. Levy P. W., *Nature* (в печати).
4. Bowden F. P., Yoffe A. D., *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, 1952; Боуден Ф., Иоффе А., *Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах*, Издательство иностранной литературы, 1955.
5. Copp J. L., Napier S. E., Nash T., Powell W. J., Skelly H., Ubbelohde A. R., Woodward P., *Phil. Trans.*, **241A**, 197 (1948).
6. Garner W. E., Ed., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, 1955, Chap. 11; Гарнер В. Е., *Химия твердого состояния*, Издательство иностранной литературы, 1961.
7. Ubbelohde A. R., Copp J., *High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, Combustion Processes*, Oxford University Press, 1956, Part 5; см. Льюис Б., Пиз Р. Н., Лэйлор Х. С., *Аэродинамика больших скоростей и реактивная техника. Процесс горения*, Физматгиз, М., 1961.
8. Gilman, Ed., *Organic Chemistry*, N. Y., 1953, Chap. 10.
9. Blackwood J. D., Bowden F. P., *Proc. Roy. Soc.*, **213A**, 285 (1952).
10. Bowden F. P., Linder P. W. (неопубликованная работа, 1956).
11. Murgai M. P., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1687 (1954).
12. Yuill A. M. (частное сообщение, 1956).



13. Evans J. I., Yuill A. M., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
14. Jones E., *Nature*, **173**, 77 (1954).
15. Zippermayer M., *Explosivstoffe*, **3**, 25 (1955).
16. Johansson C. H., Selberg H. L., *Appl. Sci. Res. Sweden*, **5A**, 555 (1955).
17. Johansson C. H. (частное сообщение, 1956).
18. Johansson C. H., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
19. Johansson C. H., Sixth Symposium (International) on Combustion, N., Y., 1957.
20. Eyring H., Powell R. E., Duffey G. H., Parlin R. B., *Chem. Revs.*, **45**, 69 (1949).
21. Yuill A. M., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1953.
22. Bowden F. P., Fourth Symposium (International) on Combustion, Baltimore, 1953, p. 161; см. Четвертый симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн, Оборонгиз, 1958, стр. 130.
23. Bowden F. P., Yuill A. M., *Nature*, **172**, 378 (1953).
24. Wohler L., Martin F., *Z. angew. Chem.*, **30**, 33 (1917); *Ber. deutsch. chem. ges.*, **50b**, 586 (1917).
25. Taylor W., Weale A., *Proc. Roy. Soc.*, **138A**, 92 (1932); *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 995 (1938).
26. Eggert J., *Z. Elektrochem.*, **27**, 287 (1921).
27. McCrone, *Anal. Chem.*, **22**, 1225 (1950).
28. Urbanski T., *Mém. Art. Franc.*, **20**, 237 (1946); (частное сообщение, 1956).
29. Meldrum F. R., *Proc. Roy. Soc.*, **174A**, 110 (1940).
30. Meerkämpfer B., *Z. Elektrochem.*, **58**, 387 (1954).
31. Collins T. K., Cook M. A., Institute for the Study of Rate Processes, University of Utah, Tech. Rep. XLVIII, December 15, 1955.
32. Abegg M. T., Ph. D. Thesis № 378243, Engineering Library, University of Utah, 1954.
33. Gray P., Waddington T. C., C. R. XXVII Cong. Inter. Chim., Brussels, 1954, p. 125; *Nature*, **176**, 176 (1955).
34. Холево Н. А., Предисловие к русскому переводу книги Боудена Ф. и Иоффе А. «Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах», Издательство иностранной литературы, 1955; *Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова*, **10**, 91 (1946); **11**, 116 (1947).
35. Андреев К. К., Маурина Н. Д., Русакова Ю. А., *ДАН СССР*, **105**, 533 (1955).
36. Hollies N. R. S., Legge N. R., Morrison J. L., *Canad. J. Chem.*, **31**, 746 (1953).
37. Hawkes A. S., Winkler C. A., *Canad. J. Chem.*, **25**, 548 (1947).
38. Campbell A. W., Malin M. E., Holland T. E., Second ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955, p. 336.
39. Беляев А. Ф., Харитон Ю. Б., *Acta Phys.-Chim. URSS*, **5**, 757 (1936).
40. Rogers G. T., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1954.

41. Courtney-Pratt J. S., Rogers G. T., *Nature*, **175**, 176 (1955).
42. Marinesco N., *C. R.*, **201**, 1187 (1935); *J. Chem. Phys.*, **33**, 99 (1936); *Chem. et Ind.*, **55**, 263 (1946).
43. Боболев В. К., Харитон Ю. Б., *Acta Phys.-Chim. URSS*, **7**, 416 (1936).
44. Griffing V., Maček A., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1331 (1954).
45. Griffing V., *J. Chem. Phys.*, **18**, 997 (1950).
46. Deffet L., *Explosifs*, № 1, 27 (1954).
47. Winning C. H., *Nature*, **177**, 33 (1956); (частные сообщения).
48. Muraour H., *Mém. Artil. Franc.*, **12**, 559 (1933).
49. Shamgar A., Bordman C. R., *C. R. XXVII Cong. Inter. Chim.*, Brussels, 1954, p. 100.
50. Cook M., Olson F., Institute for the Study of Rate Processes, University of Utah, Rep. № 4, September 1954.
51. Bauer S. H., *J. Phys. Chem.*, **57**, 424 (1953).
52. Carrington T., Davidson N., *J. Phys. Chem.*, **57**, 418 (1953).
53. Kantrowitz A., *J. Phys. Chem.*, **14**, 150 (1946).
54. Beretz D. J., Greene E. F., Kistiakowsky G. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1080 (1950).
55. Bleakney W., Weimer D. K., Fletcher C. H., *Rev. Sci. Instr.*, **20**, 807 (1949).
56. Audubert R., Contribution to the Study of Molecular Structure, Liège, 1947.
57. Sultanoff M., Third International Congress on High Speed Photography, Butterworths Scientific Publications, 1956.
58. Lindberg L., Forsv. Forskn Inst., Stockholm (частное сообщение, 1956).
59. Андреев К. К., Харитон Ю. Б., Ред., Сборник статей по теории взрывчатых веществ, М., 1940.
60. Cook M. A., Keyes R. T., Filler A. S., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 369 (1956).
61. Cook M. A., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
62. Eichelberger R. J., Sultanoff M., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
63. Sachia G. P., Whitbread E. G., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
64. Андреев К. К., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
65. Bryan G. J., Noonan E. C., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
66. Garner W. E., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
67. Rice F. A. H., Levine D., *Dics. Roy. Soc.* (May 1957).
68. Deb S. K., University of Cambridge (неопубликованная работа, 1957).
69. Singh K. (частное сообщение, 1957).
70. Kempbell, Weingarten, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, № 12, 2221 (1959).
71. Erikson T. A., *ARSSJ*, № 2, 90 (1960).

## Инициирование взрыва светом

Многие кристаллические вещества разлагаются при действии на них света соответствующей длины волны. Если интенсивность света достаточно велика, то некоторые из наиболее чувствительных соединений взрываются. Вторичные ВВ — обычно ковалентные органические соединения — в кристаллическом состоянии не взрываются даже при энергии импульса света 2000 дж [17]. Однако известно, что пары алкилнитратов при облучении светом могут воспламеняться [1].

Кроме непосредственного интереса, инициирование взрыва кристаллических веществ светом дает полезные сведения об энергии, необходимой для взрыва. В настоящее время стали доступны источники света высокой интенсивности с длительностью вспышки до 1 мксек, что позволяет избежать многих осложнений, встречающихся при инициировании взрыва нагреванием или ударом. Свет поглощается слоем, очень близким к поверхности образца, причем вследствие непродолжительности облучения кристалл практически не повреждается. Результаты, получаемые при исследовании действия света на ВВ, относятся также к вопросам, связанным с распространением взрыва и детонацией.

Лишь некоторые вещества, в том числе азиды серебра и таллия (I), нитрид серебра, йодистый азот и стифнат свинца, исследовались в отношении действия на них света более или менее детально. Особенно подробно изучен азид серебра.

Некоторые результаты исследования, полученные Эггертом и др. [2, 3], приведены в табл. 21. В качестве источ-

Таблица 21

Воспламенение эндотермических соединений импульсом света — минимальная энергия, необходимая для инициирования взрыва

Соединение	Формула	Цвет	Температура самовоспламенения $t$ , °C	Электрическая энергия импульса $W$ , дж	Интенсивность света, $дж/см^2$
Йодистый азот . . . . .	$NJ_3 \cdot NH_3$	Коричнево-черный	50	19	0,16
Нитрид серебра . . . . .	$Ag_8N$	Черный	100	24	0,20
Ацетиленид меди (I) . . . . .	$Cu_2C_2$	Коричнево-черный	120	75	0,63
Ацетиленид серебра . . . . .	$Ag_2C_2$	Белый	165	95	0,79
Ацетиленид серебра . . . . .	$Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$	Желто-белый	225	230	1,9
Ацетиленид ртути (I) . . . . .	$Hg_2C_2$	Светло-серый	280	>350	>2,8
Ацетиленид ртути (II) . . . . .	$HgC_2$	Белый	260	180	1,5
Азид серебра . . . . .	$AgN_3$	„	250	310	2,6

Азид свинца . . . . .	$Pb(N_3)_2$	Желто-белый	350	240	2,0
Азид ртути (I) . . . . .	$Hg_2(N_3)_2$	Белый	—	>300	—
Азид ртути (II) . . . . .	$Hg(N_3)_2$	»	270	310	2,6
Фульминат серебра . . . . .	AgONC	»	170	250	2,1
Гремучая ртуть . . . . .	$Hg(ONC)_2$	Светло-серый	190	200	1,65
Диазобензолнитрат . . . . .	$C_6H_5N_3O_3$	Желтый	90	110	0,92
Диазобензолперхлорат . . . . .	$C_6H_5N_3ClO_4$	Белый	155	110	0,92
<i>п</i> -Диазодифениламиноперхлорат . . . . .	$C_{12}H_{10}N_3ClO_4$	Желтый	170	95	0,79
Надхромовокислый аммоний	$(NH_4)_3CrO_8$	Красно-коричневый	90	135	1,1
Оксалат серебра . . . . .	$Ag_2C_2O_4$	Белый	140	>300	—

1. Число в числителе количества вещества, помещенные в нагретый алюминиевый блок, вспыхивали через 30 сек.

2. Числительность вспышки 1,6 мсек.

ника света они использовали газовый разряд, аналогичный тому, который происходит в электронных импульсных лампах. Эти результаты следует считать лишь качественными, так как при расчете энергии, необходимой для инициирования взрыва, не принимали во внимание спектры поглощения веществ и не учитывали, какая доля падающего света поглощается, а какая отражается веществом. Берхтольд [10] показал, что бесцветные вещества, например ацетиленид серебра, азид серебра и азид свинца, в значительной степени отражают свет даже в инфракрасной области. В то же время от окрашенного в коричневый цвет ацетиленида меди (I) отражается меньше 6% падающего на него света. Тем не менее результаты показывают, что между температурой самовоспламенения (а также цветом вещества) и световой энергией, необходимой для инициирования взрыва, имеется определенная взаимосвязь. Так, для инициирования взрыва веществ с низкой температурой самовоспламенения требуется сравнительно слабая вспышка света.

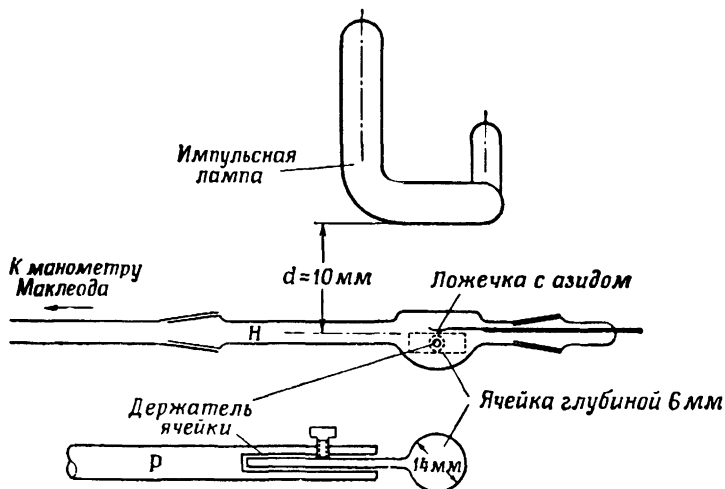
Эгерт и др. [2, 3], а также Куртней-Прэтт и Роджерс [4] считают, что в основе инициирования взрыва светом лежит разогрев вещества. Поглощенная тонким поверхностным слоем кристалла световая энергия быстро (менее чем за 1—50 мксек) превращается в тепло, которое затем инициирует взрыв по обычному тепловому механизму, сходному с механизмом, рассмотренным в гл. 5, посвященной инициированию взрыва ударом. Это предположение пока не имеет доказательств. Можно рассмотреть и другие пути инициирования взрыва, в частности непосредственное фотохимическое разложение.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ АЗИДА СЕРЕБРА СВЕТОМ

Воспламенение мелких кристаллов азидов серебра при действии света изучали, освещая их в вакууме ультрафиолетовым светом кварцевой импульсной лампы, заполненной криптоном [4]. Схема импульсной лампы и всего прибора в целом представлена на фиг. 47. Разряд вызывается приложением сеточного напряжения к третьему электроду, помещенному между главными электродами. Лампа заполнялась чистым криптоном, и электроды ее можно было заря-

жать до любого напряжения в пределах 2—4 кВ при емкости 80 мкф.

Образчик азида весом около 1—2 мг помещали для облучения в маленькую платиновую ложечку, которую вводили в центр небольшого кварцевого сосуда (см. фиг. 47). Сосуд эвакуировали до  $10^{-4}$  мм рт. ст. С помощью соответствующих фильтров [вода и раствор хлористой меди (I)] было



Фиг. 47. Схема установки, использовавшейся для воспламенения азид серебра светом.

Показано расположение импульсной лампы и образчика азид, указаны размеры ячейки актинометра и ее расположение (пунктирная линия) при калибровке фотоэлектрического фотометра.

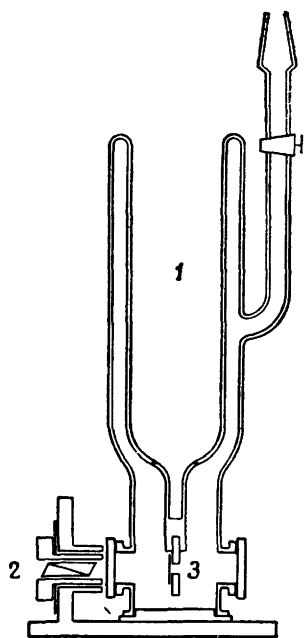
показано, что взрыв азид серебра происходит только при действии ультрафиолетового излучения.

Количество лучистой энергии с длиной волны  $\lambda$ , поглощенное кристаллом азид серебра на единицу освещаемой поверхности, зависит от следующих факторов:

- а) коэффициента поглощения азид серебра при длине волны  $\lambda$  и толщины кристалла;
- б) расположения азид относительно лампы;
- в) суммарной интенсивности  $I$ , излучения с длиной волны  $\lambda$ .

## Спектр поглощения азида серебра

Взаимосвязь положения основной полосы поглощения некоторых азидов металлов с потенциалом ионизации металла рассматривалась в гл. 4. Было показано, что при увеличении потенциала ионизации полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн.



Фиг. 48. Схема прибора, использовавшегося для определения спектра поглощения монокристаллов азидов серебра.

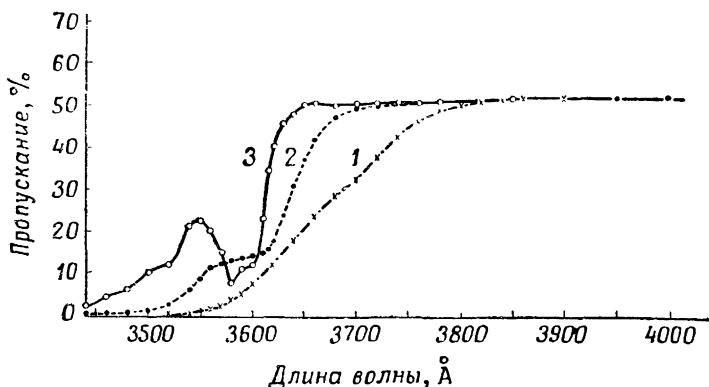
1 — сосуд Дьюара; 2 — призма Николя, позволяющая поляризовать свет в любом направлении; 3 — апертура, на которой закрепляется кристалл.

Спектр поглощения кристалла азид серебра, выращенного в виде очень тонкой прозрачной пластинки, был определен с помощью спектрофотометра (фиг. 48) между 2000 и 9000 Å. Фиг. 49 показывает, что при комнатной температуре азид сильно поглощает при длинах волн меньше 3500 Å. Поглощение начинает увеличиваться при 3850 Å, а при 3500 Å становится практически полным. Коэффициент поглощения при 3000 Å составляет примерно  $10^3 \text{ см}^{-1}$  и очень резко увеличивается при дальнейшем уменьшении длины волны. Используемые в этих опытах кристаллы толщиной 0,1—0,01 мм при длинах волн меньше 3500 Å пропускали менее 0,5% света. При длинах волн больше 3850 Å вплоть до ближней инфракрасной области спектра поглощение невелико. Кварцевые стенки импульсной лампы и кварцевый реакционный сосуд пропускают свет всех длин волн до 2000 Å, поэтому общее количество энергии ультрафиолетового

излучения, полученное 1 мм<sup>2</sup> поверхности кристалла, представляет собой сумму энергий волн в диапазоне 2000—3600 Å. Это было определено с помощью фотоэлектрического фото-



метра, калиброванного по химическому актинометру. Время, необходимое для того, чтобы интенсивность света возросла до максимума и затем упала до 0,1 максимального значения, было постоянно и составляло  $61 \pm 2$  мксек.



Ф и г. 49. Спектры поглощения азид серебра в неполяризованном свете.

1 — при комнатной температуре; 2 — при 80°; 3 — при 175°.

### Воспламенение азид серебра

Установлено, что облучение кристалла азид серебра может привести к взрыву лишь в том случае, если энергия светового потока не меньше некоторой предельной величины. Минимальная энергия, поглощенная  $1 \text{ мл}^2$  поверхности кристалла, составляет  $8 \cdot 10^{-4}$  кал. При расчете этой энергии было принято, что спектральный состав падающего на кристалл света сходен с тем, который был определен Кристи и Портером [5] для лампы, работавшей в аналогичных условиях. Минимальная энергия не зависит от массы облучаемого кристалла в пределах 0,2—1,5 мг и от величины поверхности кристалла, освещенной лампой.

Азиды свинца и меди (I) [23] также могут взорваться при действии достаточно сильного светового импульса, причем для воспламенения требуется меньшее количество энергии, чем для азид серебра. В ряду одновалентных неорганических азидов  $\text{KN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$ ,  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{CuN}_3$  чувствительность к свету возрастает от первого члена ряда к последнему. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

### Растрескивание кристалла при облучении

Если кристалл, получивший дозу световой энергии  $5,0 \cdot 10^{15}$  *квант/мм<sup>2</sup>*, но не взорвавшийся и не разрушившийся, рассматривать под микроскопом [6], то мы увидим, что облученная поверхность сильно потемнела и на ней появилось множество неровных, но параллельных друг другу микроскопических трещин (см. гл. 2, 3 и 9). Эти трещины не видны на противоположной стороне кристалла, и можно предположить, что они проникают в него лишь на небольшую глубину. Трещины имеют длину около  $10^{-4}$  *см* и направлены под прямым углом к тем макроскопическим полоскам, которые обычно наблюдаются в пластинчатых кристаллах. Легко видеть, что эти полоски параллельны оси *z* кристалла, и, следовательно, трещины перпендикулярны этой оси.

### Время между световым импульсом и воспламенением

Макослан и Роджерс попытались измерить время от момента поглощения света азидом серебра до его воспламенения. Они использовали двухлучевой катодный осциллограф в сочетании с двумя фотоэлементами. Один фотоэлемент регистрировал момент вспышки импульсной лампы, а другой, установленный под зачерненным снизу кристаллом, срабатывал при попадании на него луча света, проходящего через очень маленькое отверстие, после взрыва кристалла. Время от начала вспышки до момента воспламенения было меньше примерно 20 *мксек*, а от момента достижения максимальной интенсивности света до воспламенения — около 15 *мксек*. Эти величины являются ориентировочными, так как конструкция лампы и схема цепи, в которую она была включена, не позволяли варьировать длительность вспышки.

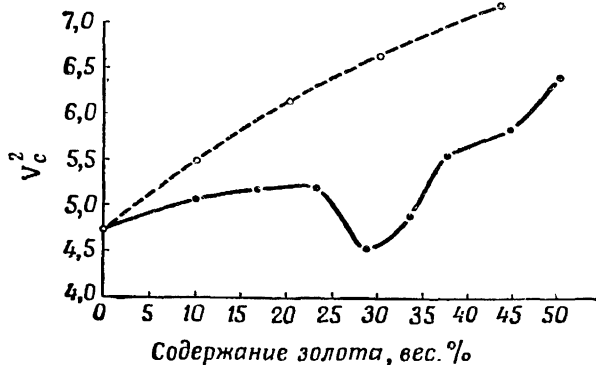
### Сенсибилизация азиды серебра адсорбционными индикаторными красителями

Использование красителей для повышения чувствительности галогенидов серебра к свету — хорошо известный в фотографии прием. Роджерс [6] изучал сенсибилизацию азиды серебра эритрозином (Na-соль тетраодфлуоресцеина).

Определение общей энергии света, поглощенной  $1 \text{ мм}^2$  освещаемой поверхности, показало, что азид серебра, окрашенный эритрозином, примерно в 2,5 раза чувствительнее обычного азид серебра. Минимальная энергия, необходимая для взрыва окрашенного азид серебра, составляет  $2,1 \times 10^{15}$ , а для взрыва обычного азид —  $5,0 \cdot 10^{15} \text{ квант/мм}^2$ . Впрочем, значение энергии для окрашенного азид нельзя считать вполне надежным, так как учитывалось поглощение только в области длин волн  $2000\text{—}3600 \text{ \AA}$ , хотя окрашенный азид поглощает и при длинах волн, превышающих  $3600 \text{ \AA}$ .

### Сенсибилизация азид серебра частицами золота

Описанные выше опыты были проведены с монокристаллами азид серебра. Ивенс [15, 16] изучал также действие



Ф и г. 50. Изменение чувствительности азид серебра к свету при добавлении к нему частиц золота.

— — — постоянная чувствительность азид; — — — экспериментальные данные;  $V_c$  — напряжение разряда, кв; емкость конденсатора 8 мкф.

света на порошкообразный азид серебра и влияние добавления к нему частиц золота. Из смеси изготовляли таблетки, которые затем освещали искровым разрядом в воздухе. Между тем местом, где происходил разряд, и таблеткой помещали кварцевую пластинку, чтобы избежать действия ударной волны и теплоты разряда. Ивенс обнаружил, что

при введении в азид частиц золота минимальная энергия, необходимая для возникновения взрыва, понижается (фиг. 50). Сплошная кривая относится к результатам, полученным в опытах с различным содержанием золота в смеси. Наиболее чувствительная смесь содержит примерно 28 вес. % золота. Пунктирная кривая проведена при постоянной интенсивности света в предположении, что частицы золота не принимают участия в реакции, а лишь занимают часть поверхности образца и поглощают некоторую долю световой энергии. Из сравнения этих двух кривых ясно видно, что добавление золота во всей исследовавшейся области концентраций сенсибилизирует азид серебра. Опыты по влиянию на чувствительность азид образующегося при его разложении элементарного серебра показали, что оно действует примерно так же, как и золото.

В тех опытах, в которых энергия вспышки была лишь немного меньше минимальной энергии, исследовали поверхность таблетки. Обнаружено, что после вспышки поверхность становилась глянцевой. Очевидно, при разложении происходило оплавление азидов с поверхности. Оплавление наблюдалось и в тех случаях, когда таблетки не содержали частиц золота.

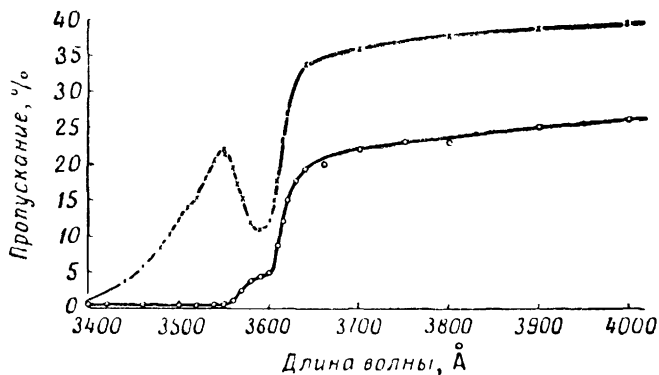
В другом опыте распределение частиц золота было таким, что на поверхности таблетки оставались свободные от золота участки. Оказалось, что после вспышки света с энергией несколько ниже минимальной около частиц золота азид разложился сильнее, чем вдали от них.

Длительность вспышки в этих опытах составляла примерно 6 мксек. При изменении длительности вспышки минимальная энергия существенно менялась [17]. При увеличении длительности вспышки примерно до 1 мсек минимальная энергия возрастала приблизительно в 10 раз.

### **Фотоэлектрическая проводимость азидов серебра и других азидов**

В этом разделе кратко рассмотрены некоторые результаты, полученные Маклареном и Роджерсом [7] по спектру поглощения и фотоэлектрической проводимости азидов серебра, поскольку они имеют непосредственное отношение к механизму разложения. Некоторые данные по спектрам

поглощения уже приводились. С помощью прибора, показанного на фиг. 48, были получены спектры поглощения при комнатной температуре, а также при  $-80$  и  $-175^\circ$ . Результаты определений приведены на фиг. 49 и 51. При комнатной температуре в области длин волн меньше примерно  $3000 \text{ \AA}$  азид поглощает практически полностью.



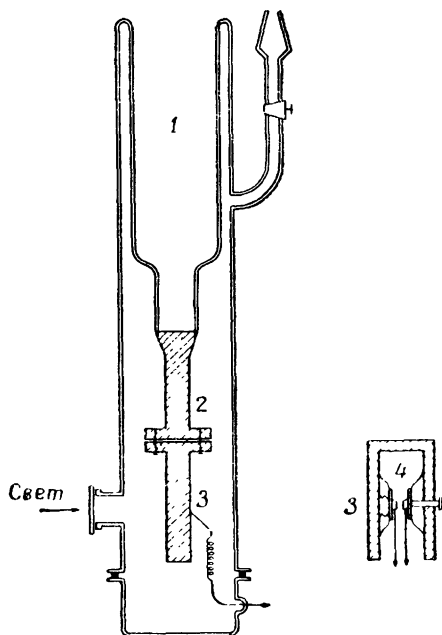
Фиг. 51. Спектры поглощения азида серебра при  $-170^\circ$  в поляризованном свете.

× плоскость поляризации параллельна  $(0\ 0\ 1)$ , т. е. перпендикулярна оси  $z$ ; o плоскость поляризации параллельна  $(1\ 0\ 0)$ , т. е. направлена вдоль оси  $z$ ; отчетливо видна полоса поглощения экситона при  $3590 \text{ \AA}$ .

Если кристалл охлажден до  $-80^\circ$ , то вблизи  $3600 \text{ \AA}$  появляется новая полоса поглощения. При охлаждении до  $-175^\circ$  новая полоса поглощения становится более отчетливой, причем максимум поглощения находится при  $3590 \text{ \AA}$ . Кривые спектров поглощения, полученные с применением поляризованного света, приведены на фиг. 51. Полоса поглощения при  $3590 \text{ \AA}$  может быть приписана образованию в  $\text{AgN}_3$  экситонов. Следовательно, оптическая энергия, необходимая для образования экситона, составляет около  $3,44 \text{ эв}$ . Эта величина соответствует величине сродства к электрону ( $E$ ) радикала  $\text{N}_3$  [7] (см. гл. 4), а также разности между потенциалом ионизации и сродством к электрону ( $I - E$ ) [15, 16].

При облучении кристалла азида серебра светом с длиной волны, близкой к полосе поглощения, возникающий фототок вполне измерим [21]. В то же время Джекобс и

Томпкинс [22] не обнаружили фототока в ионном азиде  $\text{KN}_3$  при облучении его светом с длиной волны  $2537 \text{ \AA}$ . Схема прибора, применявшегося Маклареном и Роджерсом, показана на фиг. 52. С помощью этого прибора они

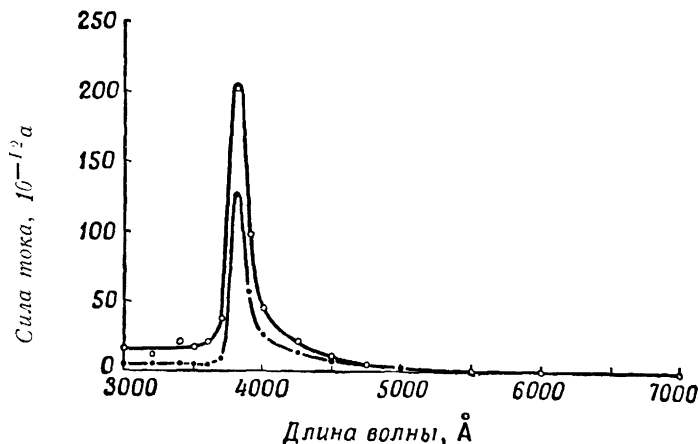


Фиг. 52. Схема прибора, использовавшегося для измерения фотоэлектрической проводимости.

1 — сосуд Дьюара; 2 — медный блок; 3 — медный держатель; 4 — полированные серебряные электроды.

определяли зависимость фототока в  $\text{AgN}_3$  от времени, освещения, напряженности электрического поля, длины волны и интенсивности освещения при различных длинах волн и температурах. Изменение первичного фототока в зависимости от длины волны видно из фиг. 53 (время освещения  $4 \text{ сек}$ ). При длине волны  $3800 \text{ \AA}$  кривая имеет максимум (см. фиг. 49). Изменение фототока с температурой для света с длиной волны  $3800 \text{ \AA}$  определено при температурах от  $-90$  до  $45^\circ$ . Результаты представлены на фиг. 54. Эта зависимость описывается прямой линией, по наклону которой к оси абсцисс можно определить энергию активации процесса, которая равна  $0,38 \text{ эв}$  ( $8,7 \text{ ккал/моль}$ ).

При комнатной температуре фототок пропорционален интенсивности света при  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$  и корню квадратному из интенсивности при  $\lambda = 3600 \text{ \AA}$  (см. спектр поглощения, фиг. 49). При температурах ниже  $-70^\circ$  фототок слишком слаб, чтобы его можно было измерить.



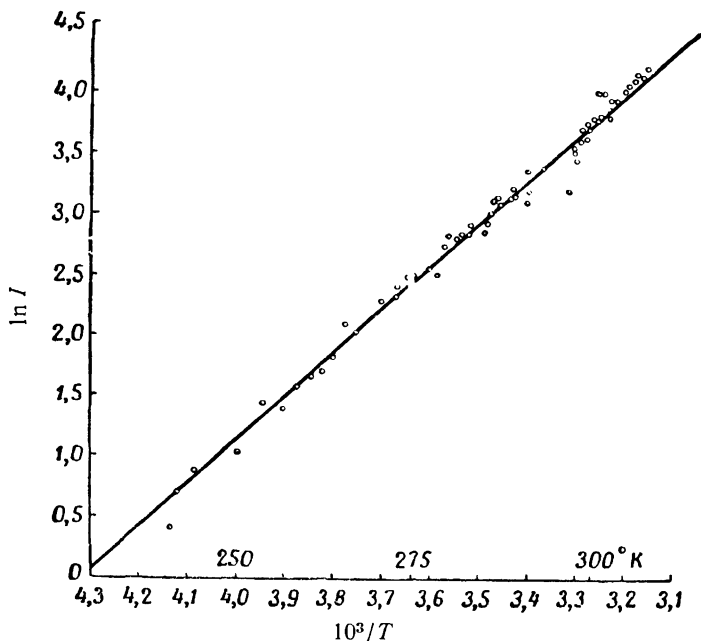
Фиг. 53. Зависимость фототока в азиде серебра от длины волны света.

Температура: ○ 26°; ● 13°.

Считается, что фототок возникает непосредственно в результате диссоциации экситонов на свободные электроны и положительные дырки, хотя предлагались и другие объяснения [18]. Тепловая энергия решетки может быть достаточно велика, чтобы вызвать такую диссоциацию. Следовательно, энергию активации фотоэлектрической проводимости  $W$  можно связать с *тепловой* энергией активации, необходимой для диссоциации экситона в азиде серебра.

Оптическая энергия активации  $W_0$ , необходимая для появления в твердом веществе свободных электронов, обычно больше соответствующей тепловой энергии активации [19]. По принципу Франка — Кондона в процессе поглощения кванта света, когда электрон возбуждается оптически, окружающие ионы остаются неподвижными. После того как поглощение закончится, ионы перемещаются в новые положения равновесия, а энергия выделяется в окружающую среду. С другой стороны, тепловая энер-

гия активации соответствует разности энергий двух состояний кристалла, ионы которого находятся в положении



Ф и г. 54. Зависимость фототока  $I$  в азиде серебра от температуры при длине волны  $3800 \text{ \AA}$ .

равновесия. Мотт и Гарни [20] показали, что  $W$  и  $W_0$  связаны друг с другом соотношением

$$\frac{W_0}{W} = \frac{K}{K_0},$$

где  $K_0$  и  $K$  — высоко- и низкочастотная диэлектрическая постоянная соответственно. Низкочастотные диэлектрические постоянные прессованных таблеток азидов были определены экспериментально обычными методами. Значения этих констант приведены в приложении 7.  $K_0$  находится по показателю преломления ( $K_0 = n^2$ ) (см. гл. 4).

Имея эти данные, можно вычислить *оптическую* энер-



гию активации  $W_0$ , необходимую для диссоциации экситона в  $\text{AgN}_3$ . Она составляет 0,88 эв. Оптическая энергия активации  $U_0$ , требующаяся для перевода электрона из полосы валентности в полосу проводимости, представляет собой сумму энергии образования экситона и энергии его диссоциации (4,32 эв). Соответствующую тепловую энергию можно вычислить из соотношения

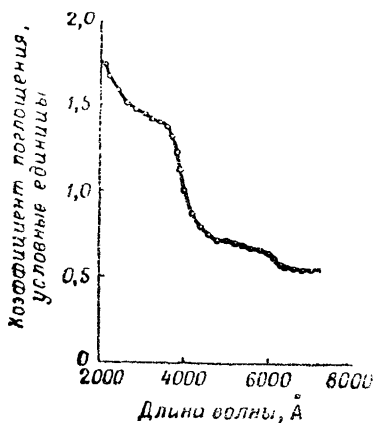
$$\frac{U_0}{U} = \frac{K}{K_0}.$$

Она составляет 1,88 эв (или 43 ккал/моль). Это значение очень хорошо согласуется с энергией активации термического разложения, определенной Янгом [14] и равной 42—44 ккал/моль при температурах ниже 190°. Аналогично этому энергия активации фотолиза азиды серебра, вычисленная в предположении, что стадией, определяющей скорость процесса, является переход электронов в полосу проводимости, составляет 8,7 ккал/моль. Это значение получено из результатов определения зависимости фотоэлектрической проводимости от температуры. Экспериментальное значение, полученное Янгом [14] при фотолизе азиды серебра светом с длиной волны 3650 Å при комнатной температуре, равно 6 ккал/моль, что также хорошо согласуется с величиной, предсказанной Маклареном и Роджерсом.

Другое объяснение температурного коэффициента фотоэлектрической проводимости азиды серебра было дано Барлеттом, Томпкинсом и Янгом [18]. Они связывали его с тепловой ионизацией коллоидальных центров.

Ивенс [15] продолжил эту работу, рассмотрев поведение ряда азидов, обнаруживающих отклонение от ионного типа решетки. Эти азиды также обладают фотоэлектрической проводимостью. Он определил зависимость фототока от длины волны света в азиды свинца и таллия (I). Спектр поглощения и фотоэлектрическая проводимость азиды таллия приведены на фиг. 55 и 56. Уровни энергии электронов для  $\text{TlN}_3$  следующие (эв):  $U_0 = 4,75$ ,  $U = 1,65$ ,  $W_0 = 0,85$ ,  $W = 0,3$ ; для  $\text{CuN}_3$   $U_0 \approx 4,1$ ,  $W_0 \approx 0,8$ , а для  $\text{KN}_3$   $U_0 = 7,8$ ,  $U = 2,6$ ,  $W_0 = 2,7$ ,  $W = 0,9$ . При разложении  $\text{KN}_3$  весьма важной ступенью является образование экситонов, которые затем диссоциируют в  $F$ -центрах [22]. Эти результаты согласуются с развитыми в гл. 4 пред-

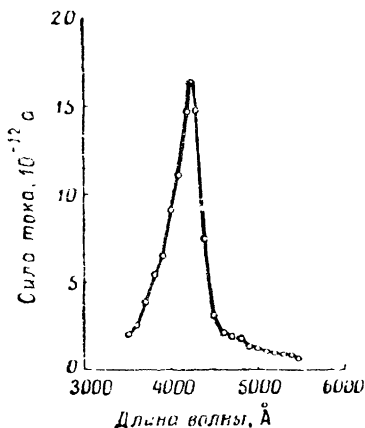
ставлениями относительно связи между структурой и устойчивостью. Отклонение  $\text{KN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$  и  $\text{AgN}_3$ , образованных



Фиг. 55. Спектр поглощения азида таллия при комнатной температуре.

металлами со все более возрастающим потенциалом ионизации, от ионной структуры приводит к тому, что отрыв валентного электрона от связи  $\text{MeN}_3$  облегчается.

Фиг. 56. Зависимость фототока в азиде таллия от длины волны света.

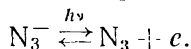


Азид меди (I) ведет себя иначе [23]. Темновой ток в этом случае велик, поэтому никакой фотоэлектрической проводимости обнаружить не удастся. Азид меди (I) воспламеняется при меньшей энергии светового импульса, чем азид

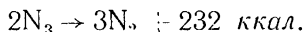
серебра. Одновалентные неорганические азиды по чувствительности к свету располагаются в следующем порядке:  $\text{KN}_3 < \text{TlN}_3 < \text{AgN}_3 < \text{CuN}_3$ . Относительные значения минимальной энергии [17] составляют для  $\text{TlN}_3$  (ограничен) 92,  $\text{AgN}_3$  39,  $\text{CuN}_3$  12 *эв*.

### Механизм инициирования взрыва азида серебра светом

Первоначально для объяснения возникновения взрыва азида серебра при действии света был предложен тепловой механизм. Предполагалось, что свет поглощается в очень тонком слое (толщиной примерно  $4 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$  см в зависимости от длины волны) вблизи поверхности и вызывает возбуждение электронов. При переходе возбужденных ионов азида в основное состояние быстро выделяется тепло, в результате чего может произойти тепловой взрыв. Однако описанные выше результаты позволяют предположить, что инициирование взрыва может быть и чисто фотохимическим. Сенсибилизация азида серебра золотом, результаты опытов по изучению фотоэлектрической проводимости, а также количество световой энергии, необходимее для воспламенения азида серебра при низкой температуре, указывают на то, что при действии на азид света происходит фотохимическая реакция. Таким образом, инициирование разложения является по своей природе фотохимическим и приводит к образованию нейтрального радикала  $\text{N}_3$ :



Однако развитие реакции в разложившемся поверхностном слое до взрыва зависит от тепловых факторов. Другими словами, тепло, выделяющееся при реакции, должно превышать потери тепла на саморазогрев вещества, теплопроводность и т. д. Помимо тепла, выделившегося при образовании металлического серебра, большое количество его выделяется при реакции



Это тепло и определяет развитие реакции. При протекании реакции в жидкой фазе азидные радикалы будут реагировать друг с другом в таком количестве, что этого может оказаться достаточным для возникновения взрыва. Механизм взрыва, предложенный Ивенсом [15], включает

две стадии: на первой стадии происходит фотохимическое разложение поверхностного слоя азида серебра, а на второй тепло, выделяющееся при разложении, расплавляет поверхностный слой азида и обеспечивает развитие реакции по обычному тепловому механизму.

Сенсибилизирующее действие золота может быть объяснено тем, что частицы его служат ловушками электронов (см. гл. 3.). В обычном азиде серебра значительная часть электронов, выбитых светом, рекомбинирует с положительными дырками. Частицы золота, действуя как ловушки электронов, увеличивают продолжительность жизни некоторого количества азидных радикалов и, следовательно, скорость первоначального фотохимического разложения.

Пока еще не вполне ясно, каким образом частицы золота улавливают электроны. Митчелл предположил, что эту функцию выполняют ионы серебра, адсорбированные на поверхности частиц золота. Следовательно, существенную роль должна играть подвижность положительных ионов в кристаллической решетке. Ионы серебра в  $\text{AgN}_3$  весьма подвижны. То же самое можно сказать об ионах свинца в азиде свинца.

Воспламенение азида таллия (I) светом может быть объяснено точно таким же образом.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ НИТРИДА СЕРЕБРА СВЕТОМ

Нитрид серебра  $\text{Ag}_3\text{N}$ , известный также под названием «бертоллегово взрывчатое серебро», представляет собой вещество черного цвета, которое, следовательно, поглощает во всей видимой области спектра. Он получается из разбавленного спиртом аммиачного раствора окиси серебра в виде мелкодисперсного черного порошка. При нагревании до  $100^\circ$  нитрид серебра взрывается. Воспламенение его интенсивным импульсом света изучал Берхтольд [10]. Источником света в этих опытах служил газовый разряд, подобный тому, который происходит в электронной импульсной лампе, используемой для фотографических целей.

Энергия, необходимая для воспламенения нитрида серебра, зависит от длительности вспышки. Если  $E$  — минимальная энергия падающего света ( $\text{дж/см}^2$ ), а  $t$  — длительность вспышки (сек), то

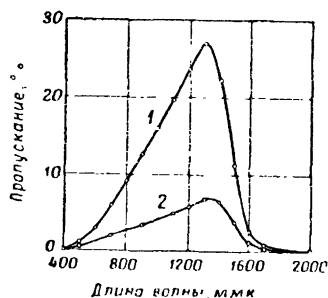
$$E = 8 \cdot t.$$

Чем короче импульс, тем меньшая энергия необходима для воспламенения. Так, для вспышки длительностью 1 мксек энергия, вычисленная по приведенному выше уравнению, составляет 0,01 дж/см<sup>2</sup>, что примерно в 10 раз меньше энергии, необходимой для воспламенения при вспышке длительностью 0,1 мсек. Этот результат отличается от результата, полученного при изучении воспламенения йодистого азота (см. стр. 165).

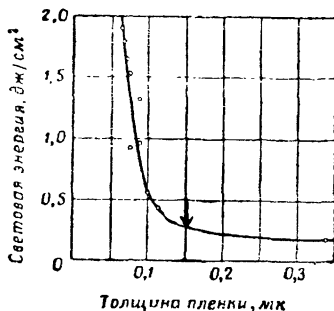
Данных, свидетельствующих о том, что нитрид серебра чувствителен к свету какой-либо определенной длины волны, нет. Минимальная энергия, необходимая для его воспламенения светом видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областей спектра, одинакова.

### Зеркала из нитрида серебра

В тех случаях, когда нитрид серебра образуется медленно, на поверхности чистой стеклянной пластинки, помещен-



Фиг. 57. Спектр поглощения зеркала из нитрида серебра [10].  
1 — свежеприготовленная пленка;  
2 — старая пленка.



Фиг. 58. Зависимость между энергией воспламенения и толщиной пленки нитрида серебра [10].

ной в раствор, его можно получить в виде зеркальной пленки.

Окраска этой пленки в проходящем свете краснокоричневая; кривая спектра поглощения приведена на фиг. 57. В области 1300 ммк (13 000 Å) поглощение минимально, в ультрафиолетовой области спектра при 400—200 ммк (4000—2000 Å) поглощение почти полное.

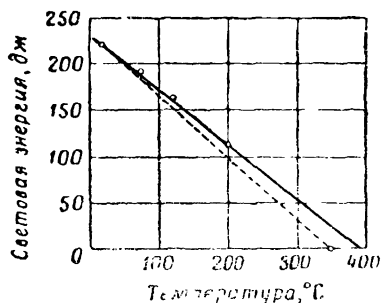
Такие зеркала также могут быть воспламенены световым импульсом. Энергия, необходимая для их воспламенения, и возможность распространения взрыва зависят от толщины пленки (фиг. 58). При толщине меньше  $0,15 \text{ мк}$  взрыв не распространяется (см. стрелку на фиг. 58). Это значение можно сравнить с результатами, полученными в гл. 5. При толщине больше  $0,15 \text{ мк}$  взрывается вся пленка.

Энергия, необходимая для воспламенения зеркала при освещении его снизу через стекло, на которое оно нанесено, примерно на  $30\%$  превышает энергию, необходимую для воспламенения при освещении сверху. В последнем опыте между источником света и зеркалом помещалась стеклянная пластинка. Этот вывод подтверждает тепловой механизм воспламенения. Предполагается, что поверхностные слои пленки нитрида серебра в результате поглощения света и перехода его энергии в тепло нагреваются до температуры вспышки. Количество энергии, необходимое для воспламенения, а также толщина пленки, необходимая для распространения взрыва, определяются потерями тепла за счет теплопроводности, конвекции и излучения. Однако возможно, что в этом опыте величина теплотерь сказывается лишь на развитии предвзрывных реакций.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ. НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ**

Для ряда эндотермичных соединений, например азид свинца [10], ацетиленида серебра [10] и йодистого азота [11], была установлена зависимость между интенсивностью света, необходимой для воспламенения, и начальной температурой. Для азид свинца (фиг. 59) эта зависимость линейна. Если прямую продолжить до нулевого значения световой энергии, то температура вспышки азид свинца в темноте получится равной  $400^\circ$ . Это значение можно сравнить с «темновой» температурой самовоспламенения азид свинца ( $350^\circ$ ), полученной при нагревании навески в течение  $30 \text{ сек}$  в отсутствие света (см. пунктирную кривую на фиг. 59). Эти температуры довольно близки друг к другу. Аналогичные результаты получены с ацетиленидом серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ; в этом случае температура вспыш-

ки, полученная экстраполяцией до нулевой световой энергии, равна  $225^{\circ}$ . Такое же значение получается при определении температуры самовоспламенения ацетиленида в темноте (см. табл. 21). Температура самовоспламенения йодистого азота, полученная экстраполяцией, равна  $80^{\circ}$ , темновая температура, определенная обычным путем, —  $50^{\circ}$ .



Фиг. 59. Зависимость между световой энергией, необходимой для возникновения вспышки, и температурой для азид свинца.

— экспериментальные данные; пунктирная линия соединяет точку, соответствующую энергии воспламенения при  $20^{\circ}$ , с точкой на оси абсцисс, соответствующей температуре воспламенения азид свинца в темноте.

Эггерт и его сотрудники полагают, что эти результаты служат хорошим подтверждением тепловой теории инициирования взрыва. Однако следует учесть одно существенное обстоятельство: задержка теплового самовоспламенения составляет  $30 \text{ сек}$ , тогда как в случае инициирования взрыва светом она может быть порядка нескольких микросекунд. Хорошо известно, что температура воспламенения тем выше, чем меньше время нагревания, поэтому столь хорошее совпадение результатов является несколько неожиданным.

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛОВ НА ЭНЕРГИЮ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Минимальная световая энергия, необходимая для воспламенения азид серебра, была определена для кристаллов разных размеров [6]. Оказалось, что изменение массы и поверхности кристалла в 7 раз и отношения поверхности к массе в 4 раза не приводит к большому изменению минимальной энергии. Даже тонкий порошок с диаметром час-

тиц порядка  $10^{-3}$  см обладает такой же чувствительностью к свету, как и кристаллы весом около 1 мг. Эти опыты не являются окончательными и будут продолжены с частицами меньших размеров. Мы видели, что для нитрида серебра Берхтольд [10] получил зависимость минимальной энергии от толщины пленки в том случае, когда эта толщина была порядка долей микрона (см. также опыты по определению чувствительности при ударе, описанные в гл. 5). Кроме того, при проведении опытов с нитратом диазобензола Берхтольд обнаружил, что для воспламенения игольчатых кристаллов этого вещества длиной 1—2 мм энергии требуется на 30% больше, чем для воспламенения порошкообразного вещества.

### ПОВЕДЕНИЕ АЗИДА И АЦЕТИЛЕНИДА СЕРЕБРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Поскольку количество световой энергии, которое поглощается слоем, находящимся вблизи поверхности кристалла, при вспышке света тем меньше, чем больше глубина проникновения, можно полагать, что в кристалле при этом возникают мощные электромагнитные поля, которые могут инициировать взрыв. Макларен показал [9], что тонкий монокристалл азиды серебра, помещенный между серебряными электродами, при комнатной температуре взрывается при постоянном напряжении около 70 в. Если падение напряжения по толщине кристалла было меньше 250 в/см, то взрыв не возникал. Падение напряжения больше 250 в/см приводило к резкому уменьшению сопротивления кристалла, сопровождавшемуся взрывом примерно через 45 сек. Ток, проходящий по кристаллу, очень мал, так как сопротивление измеряется величиной порядка  $10^{14}$  ом. Изменение тока со временем для кристалла при падении напряжения по всему сечению его, равном 45 в, можно видеть в табл. 22. Макларен обнаружил, что перед взрывом сопротивление кристалла падало приблизительно до  $10^4$  ом.

Если азид серебра был предварительно охлажден, то напряжение, необходимое для взрыва, значительно возрастало (табл. 23).

При переменном напряжении результаты, сходные с вышеописанными, получались лишь в том случае, если



Таблица 22

Время, сек	Сила тока, мка
0	<1
60	<1
90	10
115	100
130	>150 (взрыв)

Таблица 23

Температура, °С	Напряжение, приводившее к взрыву, в
50	19
22	67
— 45	125
—100	>400

частота была меньше 100 гц. Изменение периода задержки взрыва в зависимости от частоты тока при напряжении 90 в можно видеть в табл. 24. Если частота больше 1 кгц, время до взрыва существенно возрастает.

Таблица 24

Частота, гц	Период задержки взрыва, мин
0	7
20	6
50	5
1000	45
5000	Взрыв не происходит даже через 90 мин

Аналогичные результаты получены Ивенсом и Иоффе [23] для азиды меди [11] и Берхтольдом [10] для ацетиленида серебра  $Ag_2C_2$ . Ацетиленид серебра был спрессован в виде тонких таблеток весом около 1 мг. При постоянном напряжении около 100 в взрыв происходил примерно через 10 сек. Сила тока, проходившего по таблетке, составляла около 3 мка.

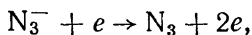
Согласно результатам исследований Макларена, взрыв азиды серебра происходит только после того, как сопротивление кристалла резко уменьшится, а сила тока возрастет по крайней мере до 125 мка (падение напряжения по всему сечению кристалла составляет 45 в). Таким образом, непосредственно перед взрывом в кристалл проникает около

$10^{15}$  электронов в 1 сек. Результаты расчетов показывают, что количество энергии, превращающейся в тепло на этой стадии, достаточно для нагревания кристалла до температуры воспламенения.

Измерение тока в зависимости от напряжения при различных температурах показало, что катастрофическое падение сопротивления непостоянно и что напряжение, приводящее к взрыву, с понижением температуры возрастает. Макларен установил, что падение сопротивления азидов серебра не вызывается образованием пронизывающих кристаллы нитей серебра. Он предположил, что оно обусловлено излучением поля, исходящим от катода, и что электроны могут проникать в глубь кристалла с энергией, достаточной для инициирования разложения, приводящего к саморазогреву и взрыву. Механизм возникновения взрыва, по Макларену, заключается в следующем. Если к кристаллу приложено напряжение, то, поскольку азид серебра является проводником электронов, некоторое количество их движется к аноду. Положительные дырки намного менее подвижны, чем электроны, поэтому пространственный заряд будет размещаться в глубь кристалла. Вблизи катода эти поля могут оказаться достаточно сильными, чтобы стимулировать проникновение электронов от катода в глубь кристалла. Если эти электроны получают от поля количество энергии, достаточное для их удаления от ионов кристаллической решетки, то ток будет быстро возрастать, а затем начнется разложение. Теплота реакции может оказаться достаточной, чтобы привести к саморазогреву, сопровождающемуся тепловым взрывом.

Этот процесс аналогичен процессу инициирования взрыва азидов серебра импульсом света высокой интенсивности:

и н и ц и и р о в а н и е



р а с п р о с т р а н е н и е

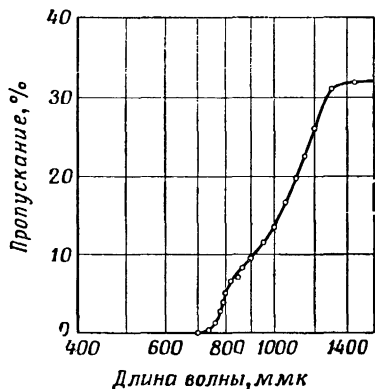


Другие наблюдения согласуются с этой гипотезой. Так, при низких температурах первоначальная проводимость уменьшается, вследствие чего для возникновения взрыва требуется большая сила тока.

С увеличением частоты тока вероятность рекомбинации электронов с положительными дырками также становится больше. Вероятность возникновения сильного пространственного заряда при этом уменьшается, и время до взрыва возрастает. Этот механизм отличается от рассмотренного в гл. 3 механизма воспламенения азидов электрическим разрядом между металлическими электродами. Резкое изменение сопротивления азида серебра даже в случае слабых полей наводит на мысль, что данные об электрических свойствах таких веществ, как азиды, могут оказаться ценными с точки зрения выяснения механизма инициирования взрыва светом и статическим зарядом.

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЙОДИСТОГО АЗОТА СВЕТОМ

Детальные исследования разложения и воспламенения йодистого азота  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$  светом были проведены Эггертом и его коллегами Мееркемпером [11] и Берхтольдом [10].

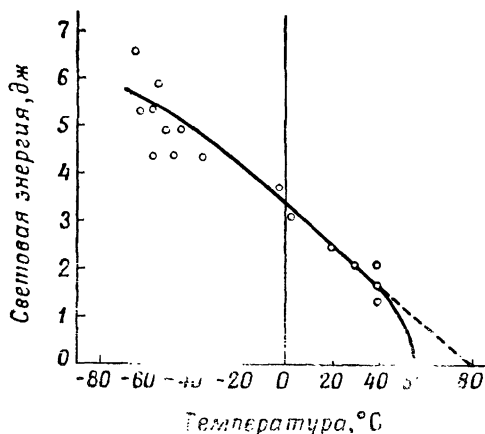


Фиг. 60. Спектр поглощения йодистого азота [10].

Йодистый азот при облучении светом медленно разлагается. Спектр поглощения тонкой пленки йодистого азота, нанесенной на поливинилацетатную пленку, приведен на фиг. 60. В видимой области спектра пленка пропускает лишь 0,1% света. В инфракрасной области пропускание увеличивается, пока не достигает постоянного значения, равного 32%.

Мееркемпер облучал йодистый азот в атмосфере воздуха или аммиака при низких давлениях и определил зависи-

мость квантового выхода при разложении от температуры. Он нашел, что выход не постоянен и при увеличении продолжительности освещения возрастает до некоторого предельного значения, зависящего от температуры окружающей среды. Эти результаты позволяют предположить, что так



Фиг. 61. Зависимость энергии воспламенения светом от температуры для йодистого азота [11].

же, как в случае других рассмотренных веществ, разложение происходит в основном по тепловому механизму и обусловлено превращением лучистой энергии в тепло. Небольшое количество вещества (5—10%) разлагается по фотохимическому механизму, в частности при облучении йодистого азота синим или красным светом.

В том случае, если интенсивность света импульсной лампы достаточно велика, йодистый азот взрывается. Количество световой энергии, необходимое для вспышки, зависит от температуры (фиг. 61). Температура вспышки, определенная путем экстраполяции до нулевого значения световой энергии, равна 80°, тогда как экспериментально определенная темновая температура равна 50°.

Изменение периода задержки взрыва в зависимости от длительности и интенсивности светового импульса определяли с помощью искровой фотографии. Мееркемпер обна-

ружил, что взрыв возникает в тот момент, когда интенсивность света становится максимальной, или несколько раньше. Это означает, что для воспламенения используется лишь часть полной энергии импульса. То же самое наблюдалось и в случае азида серебра. Лучистая энергия  $E$ , поглощенная поверхностным слоем перед воспламенением, определяется выражением

$$Et = \text{const} = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ дж} \cdot \text{сек}/\text{см}^2,$$

где  $t$  — время от момента вспышки света до взрыва. Для вспышки длительностью 200 мксек энергия  $E \approx 0,023 \text{ дж}/\text{см}^2$ , а время  $t = 50 \text{ мксек}$ . Это время близко к тому, которое необходимо для достижения максимальной интенсивности света.

Йодистый азот взрывается также при облучении его светом искрового разряда в воздухе. В этих опытах для предохранения вещества от действия ударной волны, возникающей при разряде, между искровым промежутком и образцом йодистого азота помещали стеклянную пластинку. Длительность искры (1 мкф, 12 кВ) была примерно 200 мксек. Интенсивность света такой искры очень быстро растет, и взрыв возникает через 6 мксек после появления света. Фотография, полученная через 27 мксек после появления искры, приведена на фиг. 64. При разряде конденсатора емкостью 0,4 мкф и напряжении 38 кВ время от начала свечения до взрыва равно 4 мксек.

Если вместо искрового разряда в воздухе используется трубка, заполненная ксеноном, то взрыв возникает через 3,7 мксек после появления света, т. е. примерно через 0,5 мксек после того, как интенсивность света достигает максимума. Очевидно, что и в этом случае для воспламенения йодистого азота используется лишь небольшая часть падающего света.

Описанные выше результаты, в частности зависимость минимальной энергии от температуры, доказывают тепловой механизм воспламенения. Свет не будет поглощаться равномерно поверхностными слоями. Однако толщину поверхностного слоя, нагретого до температуры вспышки, можно определить приближенно, допустив, что весь слой нагревается до одной и той же температуры.

Толщина слоя, нагретого до температуры самовоспламенения, дается выражением

$$d = \frac{E}{A\Delta T\rho c},$$

где  $d$  — толщина слоя;  $E$  — количество поглощенной энергии;  $A$  — величина облучаемой поверхности йодистого азота;  $\Delta T$  — разность температур;  $\rho$  — плотность йодистого азота;  $c$  — удельная теплоемкость. Экспериментально найдено, что  $E/A = 8 \cdot 10^{-2} \text{ дж/см}^2$ .

Поскольку при вспышке длительностью 200 мксек воспламенение происходит менее чем за 50 мксек, считается, что на воспламенение расходуется количество энергии, равное примерно  $E/3A$ :

$$E/3A \approx 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ дж/см}^2 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кал/см}^2.$$

Для температуры вспышки  $80^\circ$   $\Delta T = 60^\circ$ ,  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$  и  $c = 0,12 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ , толщина слоя  $d = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . Если принять, что температура вспышки составляет  $55^\circ$ , то  $d = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ .

Это значение толщины нагретого слоя хорошо согласуется с размером очага разогрева, необходимым для инициирования взрыва ударом (см. гл. 5). Однако следует отметить, что из-за принятого допущения это согласие нельзя рассматривать как надежное доказательство теории возникновения теплового взрыва.

Йодистый азот, находящийся в концентрированном водном растворе аммиака, не воспламеняется даже при очень сильном световом импульсе. В чистой воде происходят местные вспышки йодистого азота, но на весь слой вещества взрыв не распространяется. Эти наблюдения можно объяснить на основании теории теплового воспламенения. Вода предотвращает распространение просто за счет отвода тепла. Если же йодистый азот находится в растворе аммиака, то взрыв подавляется, вероятно, как охлаждением, так и реакцией аммиака с йодистым водородом. Удаление йодистого водорода препятствует протеканию вторичных реакций с участием йодистого азота, благодаря чему количество тепла, выделяющегося при разложении, уменьшается.

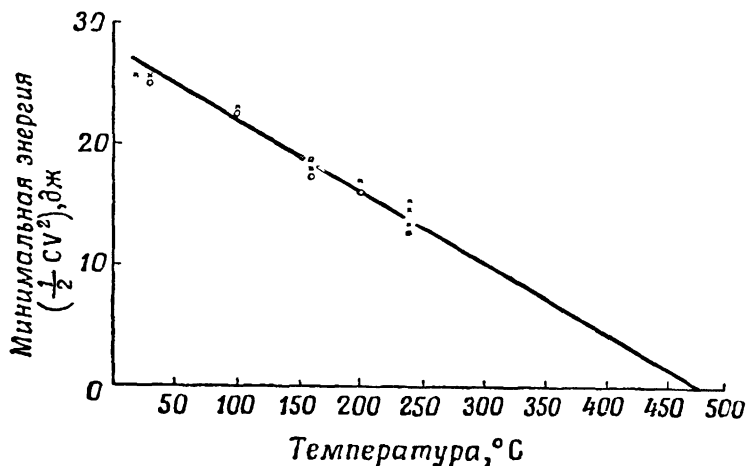
### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СТИФНАТА СВИНЦА СВЕТОМ

Соединения, детально рассмотренные в предыдущих разделах, при действии света в обычных условиях детонируют. Однако известны вещества, при освещении которых может возникнуть как сравнительно медленное горение (со скоростями порядка нескольких метров в секунду), так и детонация. К их числу относятся стифнат свинца и гремучая ртуть. Макослан [12] провел некоторые предварительные опыты по воспламенению стифната свинца светом от сильного искрового разряда (8 мкф, 4 кв, длительность искры примерно 3 мксек) в воздухе. Цель этого исследования заключалась в определении минимальной энергии, необходимой для инициирования: а) сравнительно медленного горения и б) более быстрого или взрывного превращения.

При проведении опытов между искровым промежутком и образцом устанавливали кварцевый экран. Стифнат свинца — вещество желтого цвета, хорошо поглощающее в синей и ультрафиолетовой областях спектра, которым соответствует большая доля световой энергии искры. Для исследования использовались отдельные кристаллы моногидрата стифната свинца размерами приблизительно  $0,5 \times 0,02$  мм. Когда кристаллы покрывали кварцевой пластинкой, минимальная энергия воспламенения, вычисленная по выражению  $\frac{1}{2} CV^2$ , составляла 29 дж. В случае применения водяного фильтра минимальная энергия несколько увеличивалась (31 дж). Близость этих значений показывает, что инфракрасное излучение играет в процессе инициирования взрыва очень небольшую роль.

Изучалось также изменение минимальной энергии воспламенения в зависимости от температуры окружающей среды. Между энергией и температурой существует линейная зависимость (фиг. 62); экстраполяция до нулевой световой энергии дает температуру около  $480^\circ$ , которая выше темновой температуры самовоспламенения, равной  $250^\circ$ . Тот факт, что полученная экстраполяцией температура самовоспламенения более чем на  $200^\circ$  превышает экспериментальное значение, не удивителен, так как время действия высокой температуры в условиях теплового самовоспламенения составляет примерно 5 сек, тогда как время действия света обычно меньше 10 мксек. Температура, полу-

ченная экстраполяцией, близка к температуре, определенной при проведении опытов по инициированию взрыва стифната свинца ударом в присутствии твердых частиц. В этом последнем случае время действия инициирующего импульса



Ф и г. 62. Изменение минимальной световой энергии воспламенения в зависимости от температуры окружающей среды для стифната свинца.

× воспламенение; ○ воспламенения не происходит.

сравнимо с временем действия света. Эти результаты отличаются от результатов, полученных Эггертом и его коллегами при изучении нитрида серебра, йодистого азота и т. д. В их работах температура, полученная экстраполяцией до нулевой световой энергии, очень близка к температуре теплового самовоспламенения при задержках в 30 сек (см. стр. 161).

Минимальную энергию воспламенения определяли также для кристалла, отделенного от искрового промежутка спиртовым фильтром, и для кристалла, помещенного в спирт. Соотношение минимальных энергий оказалось равным примерно 1 : 2. Можно предположить, что потери тепла от поверхности кристалла за счет теплопроводности играют большую роль на ранних стадиях развития взрыва. При



использовании соответствующих фильтров было также показано, что наиболее эффективна в отношении инициирования взрыва ультрафиолетовая часть спектра.

Попытки установить фотохимическое разложение стифната свинца при действии света ртутной лампы с помощью чувствительного прибора для записи давления оказались безуспешными. Никаких газообразных продуктов не образуется даже при освещении в течение нескольких часов. На основании результатов этих опытов Макослан пришел к выводу, что механизм инициирования взрыва является тепловым, причем вещество нагревается главным образом за счет поглощения синего и ультрафиолетового излучений искры.

### Горение с малой и с большой скоростями

С помощью описанного выше прибора и высокоскоростной камеры с линзовым растром, описанной в гл. 9, удалось получить интересные результаты по минимальным энергиям, необходимым для создания различных режимов горения. Кристалл, полностью прикрытый кварцевой пластинкой, покрывали, кроме того, тонкой стеклянной полоской так, что ультрафиолетовое излучение, проходящее через кварц и не проходящее через стекло, могло попасть лишь на кончик кристалла. При облучении кристалла выступающий из-под стеклянной пластинки конец его воспламенялся. Скорость горения в кристалле определялась с помощью высокоскоростной камеры. Было установлено, что воспламенение происходит только в том случае, если конденсатор емкостью 8 мкф заряжен до разности потенциалов не меньше 2,7 кв. Таким образом, значение 2,7 кв является минимальным напряжением, необходимым для взрыва; оно колеблется в пределах  $\pm 0,1$  кв. При соответствующей ему минимальной энергии воспламенения (29 дж) скорость горения меньше 10 м/сек. При увеличении напряжения до 3,0 кв (энергия 36 дж) наблюдается внезапный рост скорости горения до значения, превышающего 50 м/сек. Установить действительную скорость оказалось невозможным, так как с помощью применявшейся камеры при нужном увеличении нельзя было точно определять скорости, превышающие 50 м/сек.

Меньшее значение скорости горения при минимальной энергии вспышки соответствует той скорости, которая наблюдалась Ивенсом и Иоффе [13] при воспламенении стифната раскаленной проволочкой (см. гл. 9). Это еще одно доказательство теплового механизма воспламенения стифната светом.

Пока не представляется возможным дать исчерпывающее объяснение резкого увеличения скорости при сравнительно небольшом изменении энергии искры (от 29 до 36 дж). Одно из возможных объяснений заключается в том, что двум различным энергиям соответствуют два различных вида разложения. Решению этого вопроса могли бы помочь параллельные опыты по термическому разложению с повышением температуры разложения.

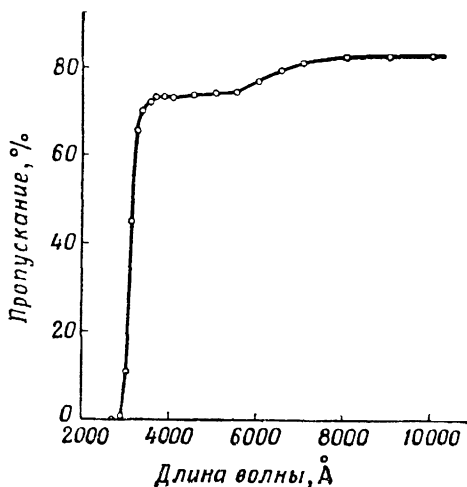
Однако очевидно, что механизм инициирования взрыва ряда инициирующих ВВ светом в основном является тепловым. Световая энергия превращается в тепло, и лишь после этого происходит тепловой взрыв. Тепловой механизм аналогичен механизму, рассмотренному в гл. 3 по инициированию взрыва ударом. Этот механизм применим главным образом к ковалентным соединениям. В случае твердых веществ с кристаллической решеткой ионного типа взрыв может развиваться и по фотохимическому механизму. Так, при облучении светом азида серебра и аналогичных соединений вначале происходит фотохимическое разложение, а затем уже под действием выделившегося тепла развивается тепловой взрыв.

## РАЗЛОЖЕНИЕ АЛКИЛНИТРАТОВ СВЕТОМ

До сих пор мы рассматривали воспламенение и разложение светом лишь неорганических и металлорганических соединений. Интенсивная вспышка света могла бы в принципе воспламенить и твердые органические вещества, например нитраты. Разложение ковалентных органических нитратов происходит по радикальному механизму. Первоначальной стадией фотохимического разложения, вероятно, является разрыв связи  $O - NO_2$ :



Спектр поглощения кристалла тэна в зависимости от длины волны был определен Дебом [17]. Свет полностью поглощается при длинах волн меньше 2800 Å (фиг. 63). Когда такой кристалл освещается вспышкой с энергией 900 дж и длительностью 1,2 мсек, происходит энергичное

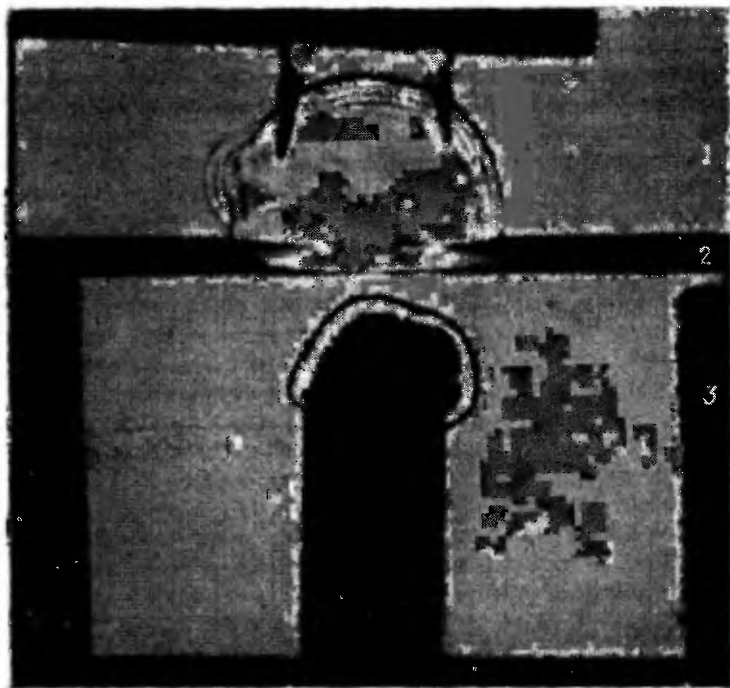


Ф и г. 63. Спектр поглощения монокристалла тэна.

разложение и кристалл растрескивается по кристаллографическим плоскостям (фиг. 65). Это растрескивание аналогично тому, которое наблюдается при нагревании других веществ (см. гл. 2 и 9). При повышении температуры кристалла степень растрескивания также увеличивается, но воспламенения не происходит. Даже при энергии 2000 дж наблюдаются лишь оплавление поверхности и разложение.

Разложение при действии света может быть результатом фотохимической реакции. При облучении кристалла тэна светом ртутной лампы в тонком поверхностном слое происходит довольно значительное разложение. При действии ультрафиолетового излучения разлагается раствор тэна в диоксане. Нитроглицерин также разлагается при

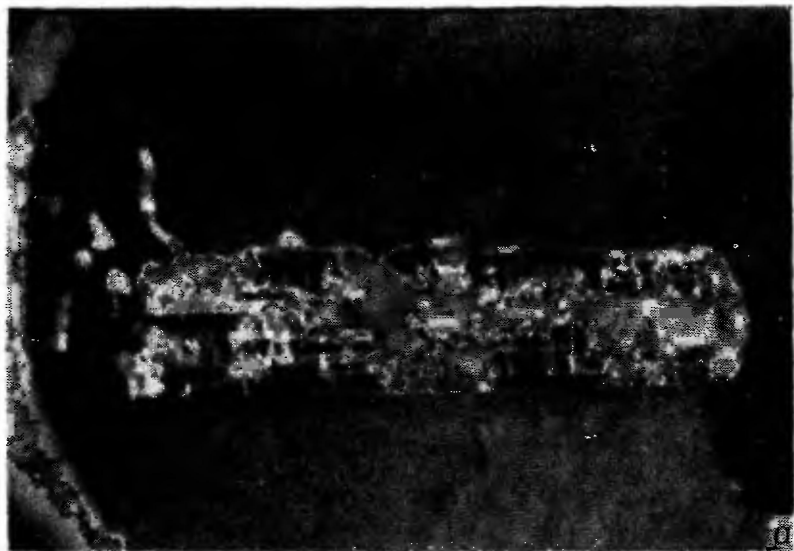
облучении его ультрафиолетовым светом. В этом случае удается инициировать взрыв. Он возникает при вспышке света с энергией 900 дж, если нитроглицерин предварительно нагрет до 100°.



Ф и г. 64. Фотография установки, использовавшейся для воспламенения йодистого азота, искровым разрядом [11].

Стекло́нная пласти́нка защищает образец от действия ударной волны;  
1 — свет; 2 — стекло́нная пласти́нка; 3 — йодистый азот.

Результаты, полученные Дебом, позволяют предположить, что взрыв инициируется не в твердом тэне, а в расплаве или в парах. Это справедливо только в том случае, если длительность вспышки велика (порядка миллисекунд или микросекунд) по сравнению с частотой колебаний



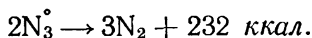
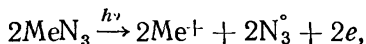
Ф и г. 65. Разложение и растрескивание монокристалла тэна при действии на него импульса света с энергией 900 дж и длительностью 1,2 мсек.

*a* — кристалл после освещения; *b* — кристалл до освещения.

атомов в молекуле (примерно  $10^{-13}$  сек). При температуре немного выше температуры плавления тэн воспламеняется вспышкой света с энергией 480 *дж* и длительностью 20 *мксек*.

### ВЫВОДЫ

Представления относительно связи между строением и стабильностью, развитые в гл. 4, можно использовать также при рассмотрении фотохимического разложения и воспламенения неорганических азидов. Азиды тяжелых металлов (с высокими потенциалами ионизации) могут быть воспламенены при действии достаточно интенсивного светового импульса. Структура этих азидов отличается от ионного типа. Азидная группа и атом металла имеют общий электрон. В результате этого энергия, необходимая для возбуждения валентного электрона, уменьшается. На это указывает сдвиг основной полосы поглощения при увеличении потенциала ионизации металла в сторону больших длин волн. Основная полоса поглощения (в Å)  $\text{KN}_3$  находится при 2550,  $\text{TlN}_3$  — 3500,  $\text{AgN}_3$  — 3600,  $\text{CuN}_3$  — примерно 4200. Для  $\text{TlN}_3$  и  $\text{AgN}_3$  определены экситонные полосы и установлено, что при комнатной температуре экситон может диссоциировать за счет тепловой энергии решетки. Азиды серебра, таллия и свинца обладают фотоэлектрической проводимостью, появляющейся при облучении их светом той длины волны, которая соответствует участку быстрого роста поглощения. Это можно объяснить фотохимическим разложением, протекающим по уравнениям



Взрыв произойдет, когда количество тепла, выделившегося при фотохимическом разложении, окажется достаточным для того, чтобы инициировать самоподдерживающуюся реакцию. Это более вероятно в жидкой фазе, где реакция может происходить в достаточном объеме. Поэтому в тех случаях, когда тепло, необходимое для воспламенения, выделяется при взаимодействии радикалов, можно предположить, что

перед воспламенением происходит плавление вещества. Фотохимическое разложение в жидкой фазе также, вероятно, будет более быстрым. Одновалентные неорганические азиды по чувствительности к свету располагаются в следующем порядке:  $\text{KN}_3 < \text{TlN}_3 < \text{AgN}_3 < \text{CuN}_3$ .

Механизм воспламенения многих ковалентных неорганических и металлоорганических соединений, например йодистого азота, нитрида серебра и стифната свинца, по видимому, является тепловым. Поглощенная лучистая энергия превращается в тепло, в результате происходит тепловой взрыв по механизму, рассмотренному в гл. 3.

В случае органических ковалентных кристаллических веществ, например тэна, в твердом состоянии взрыв получить трудно. Фотохимическое разложение происходит, но скорость выделения энергии на начальной стадии реакции невелика, и выделившееся тепло вновь поглощается при плавлении и испарении вещества. Взрыв возникает в жидкой и главным образом в газовой фазах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gray P., Rogers G. T., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 28 (1954).
2. Berchtold J., Eggert J., *Naturwiss.*, **40**, 55 (1953).
3. Eggert J., *Physik Blatter*, **12**, 549 (1954); Proceedings of the Royal Photographic Society of Great Britain, Lnd., 1953, опубликовано в 1955 г., p. 248; *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
4. Courtney-Pratt J. S., Rogers G. T., *Nature*, **175**, 632 (1955).
5. Christie M. I., Porter G., *Proc. Roy. Soc.*, **212A**, 390 (1952).
6. Rogers G. T., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1955.
7. McLaren A. C., Rogers G. T., *Proc. Roy. Soc.*, **240A**, 484 (1957); *Disc. Roy. Soc.* (1957).
8. Evans B. L. (неопубликованная работа, 1955); *Disc. Roy. Soc.* (1957).
9. McLaren A. C. (работа должна была быть опубликована в 1955 г.); Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
10. Berchtold J., Ph. D. Thesis, E. T. H. Zurich Prom. № 2376, 1954. Proceedings of the Royal Photographic Society of Great Britain, Lnd., 1953, Published 1955, p. 250.
11. Meerkämper B., Ph. D. Thesis, E. T. H. Zurich Prom. № 2262, 1954; *Z. Elektrochem.*, **58**, 387 (1954).
12. McAuslan J. H. (неопубликованная работа, 1956); Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
13. Evans B. L., Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **238A**, 568 (1957).

14. Young D. A. (частное сообщение, 1955; см. гл. 2 и приложение 2).
15. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
16. Evans B. L., Yoffe A. D. (в печати).
17. Deb S. K., University of Cambridge (неопубликованная работа, 1957).
18. Bartlett B. E., Tompkins F. C., Young D. A., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
19. Dekker A. J., *Solid State Physics*, Prentice-Hall, 1957.
20. Mott N. F., Gurney M. A., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, 1940.
21. Moss T. V., *Photoconductivity in the Elements*, Butterworths Scientific Publications, 1955; Photoconductivity Conference, 1954, Held at Atlantic City, USA, 1956.
22. Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **215A**, 254, 265 (1952).
23. Evans B. L., Yoffe A. D., Cambridge (неопубликованная работа, 1958).



## Разложение и воспламенение при действии ядерных частиц и ионизирующих излучений

Бомбардировка кристалла быстрыми ядерными частицами представляет собой удобное средство подведения к определенным участкам его значительных количеств энергии. Изучались физические и химические превращения в твердых веществах, вызываемые облучением нейтронами,  $\alpha$ -частицами, протонами, осколками, образующимися при делении тяжелых ядер, ионами аргона и ртути, отрицательными  $\pi$ - и  $\mu$ -мезонами и т. д.; использовались также рентгеновское и  $\gamma$ -излучение и электроны. Эти работы начаты совсем недавно, и нет никакого сомнения в том, что в результате дальнейших исследований удастся объяснить многие из описанных в настоящей главе явлений. Общий обзор действия излучений на вещества приведен в работах Смолуховского [25] и Дайнса и Вайнярда [31].

В ранних работах по разложению некоторых ВВ при действии  $\alpha$ -частиц, протонов и т. д. был сделан вывод, что возникновение взрыва обусловлено активацией нескольких соседних молекул в кристаллах. Например, Кальман и Шранклер [1] описали взрыв тротила, гремучей ртути и азидов при действии на них интенсивного пучка протонов или ионов аргона и ртути. Пул [2] бомбардировал йодистый азот частицами, полученными из радиевого источника, и пришел к выводу, что отдельная  $\alpha$ -частица способна возбудить взрыв в этом веществе. Мюраур и Эрто [5] получили взрыв ацетиленида серебра, бомбардируя его быстрыми электронами. Они считали, что полученный результат можно объяснить точно таким же образом.

Однако из работ, рассмотренных в гл. 3 по тепловому взрыву, в гл. 5 по инициированию взрыва ударом и в гл. 6 по инициированию взрыва светом, следует, что размер очага,

в котором возникает взрыв, или очага разогрева, обычно больше, чем размер группы, состоящей из нескольких молекул. Для того чтобы мог развиваться взрыв, диаметр очага разогрева должен превышать  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  см.

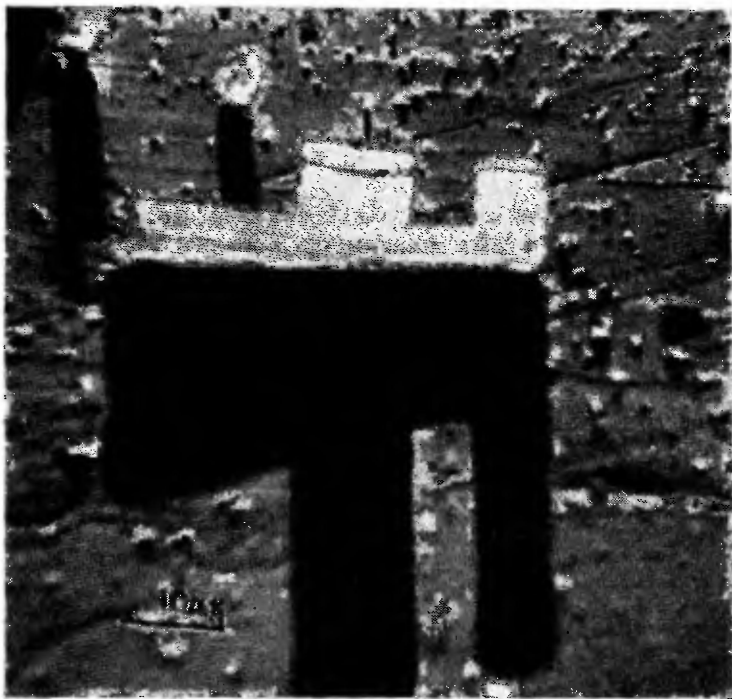
В настоящее время проводятся опыты, целью которых является преодоление этой трудности. Иницирующие ВВ облучались электронами [3, 4, 11, 12, 33], рентгеновскими лучами [11, 12], нейтронами [3, 5], осколками, образующимися при делении тяжелых ядер [3, 6, 7],  $\alpha$ -частицами [2, 8, 10, 32] и  $\gamma$ -лучами [13]. Ни об одном взрыве при бомбардировке осколками ядер или  $\alpha$ -частицами, за исключением тех, которые наблюдались в случае йодистого азота, пока не сообщалось. Однако это вещество обладает необычными свойствами. Результаты опытов позволяют предположить, что активации или возбуждения небольшого числа соседних молекул вообще недостаточно для возникновения взрыва. Чтобы очаг разогрева мог привести к взрыву, распространяющемуся на весь кристалл, его диаметр должен намного превышать размер группы, состоящей из нескольких молекул. Для создания такого очага необходимы источники излучения очень большой интенсивности.

### БЫСТРЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Изучение разложения при действии электронов производилось несколькими методами. Боуден и Сингх [3] использовали для облучения пучок электронов из электронного микроскопа, приспособленного для работы на отражение [15]. Электронный пучок, направленный на образец, отражался от его поверхности под углом  $8^\circ$ . Сила тока в пучке при ускоряющем напряжении 75 кВ была равна 200 мкА. Грукок [4] использовал в качестве эмиттера раскаленную вольфрамовую проволочку, причем интенсивность потока электронов определялась температурой проволочки. В устройстве, напоминавшем диод, эта проволочка играла также роль катода.

Азиды свинца и серебра при действии пучка электронов могут взрываться. Этот взрыв отчасти обусловлен разогревом облучаемого электронами кристалла — явлением, хорошо известным в электронной микроскопии. В этом

легко убедиться, поместив в микроскоп невзрывчатое вещество, например кристаллы нитрата калия. Эти кристаллы при действии пучка электронов плавятся (фиг. 66). Однако при облучении вещества быстрыми электронами наряду



Ф и г. 66. Снимок кристалла нитрата калия, оплавливающегося под действием пучка электронов, полученный с помощью отражательного электронного микроскопа.

с плавлением будет иметь место возбуждение его молекул, что следует учитывать при рассмотрении механизма реакции [18] (см. гл. 2).

### МЕДЛЕННЫЕ НЕЙТРОНЫ

Боуден и Сингх [3] для облучения ВВ использовали радиоактивный сурьяно-бериллиевый источник, дающий при-

мерно  $10^6$  нейтр/сек. Более интенсивные потоки нейтронов получали с помощью циклотрона. Мюраур и Эрто [5] использовали атомный реактор ZOE в Шатийоне. Они имели возможность работать с потоками интенсивностью до  $10^{15}$  нейтр/см<sup>2</sup> в случае медленных тепловых нейтронов и  $10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> в случае быстрых нейтронов с энергией 2 Мэв.

В табл. 25 приведены приближенные значения потоков, использовавшихся Боуденом и Сингхом, общее число атомов в 1 см<sup>3</sup> облучаемого вещества и число радиоактивных центров — атомов металла и азота, образовавшихся в 1 см<sup>3</sup> образца за 1 сек. Эти результаты показывают, что в большинстве случаев при облучении веществ медленными нейтронами образуется значительное количество быстрых атомов отдачи. Несмотря на то что по соседству с этими атомами значительная доля энергии переходит в тепло, никакого взрыва не возникает. Ацетиленид серебра также не взрывается при облучении его нейтронами. Существуют и

Таблица 25

Взрывчатое вещество	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Нейтронный поток, нейтр/см <sup>2</sup> ·сек ( $\times 10^6$ )	Общее число атомов в 1 см <sup>3</sup> ( $\times 10^{22}$ )	Приближенное число ядер металла, реагирующих в 1 см <sup>3</sup> за 1 сек ( $\times 10^6$ )	Приближенное число ядер азота, реагирующих в 1 см <sup>3</sup> за 1 сек ( $\times 10^6$ )
Азид кадмия <sup>1</sup>	0,729	300	1,56	300	6
Азид лития <sup>2</sup>	0,570	70	4,01	20	2
Ацетиленид серебра <sup>3</sup>	0,381	30	0,38	Ag <sup>107</sup> 0,7	—
Азид серебра <sup>4</sup>	0,745	100	1,21	Ag <sup>109</sup> 27	1
Азид свинца <sup>5</sup>	1,875	20	2,71	Ag <sup>107</sup> 4 Ag <sup>109</sup> 10	0,8
Йодистый азот <sup>6</sup>	1,40	6	1,64	J <sup>127</sup> 0,5	0,04

<sup>1</sup> N<sup>14</sup> (n, p) C<sup>14</sup>, протоны 0,6 Мэв, атомы отдачи C<sup>14</sup> 40 кэв; Cd<sup>113</sup> (n, γ) Cd<sup>114</sup>, γ-каскад 5,1 Мэв.

<sup>2</sup> Реакция азота: Li<sup>6</sup>(n, α)H<sup>3</sup>, α 2,1 Мэв и H<sup>3</sup> 2,7 Мэв.

<sup>3</sup> Ag<sup>107</sup>(n, γ)Ag<sup>108</sup>, γ-каскад 4,5 Мэв.

<sup>4</sup> Реакции серебра и азота.

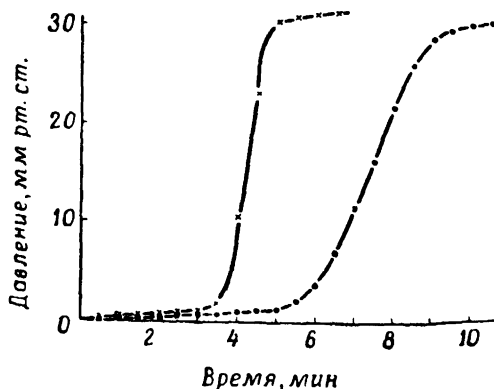
<sup>5</sup> Реакции свинца роли не играют; реакция азота.

<sup>6</sup> J<sup>127</sup>(n, γ)J<sup>128</sup>, γ 8,5 Мэв; основные процессы распада: J<sup>128</sup>, β 2,1 Мэв.

<sup>7</sup> Ag<sup>109</sup>(n, γ)Ag<sup>110</sup>, γ-каскад 10 Мэв; основные процессы распада: Ag<sup>108</sup>, β 2,12 Мэв, γ 0,6 Мэв; Ag<sup>110\*</sup>, β 2,8 Мэв.

другие реакции и виды взаимодействия между нейтронами и атомами в исследованных кристаллах, которые могут быть рассмотрены.

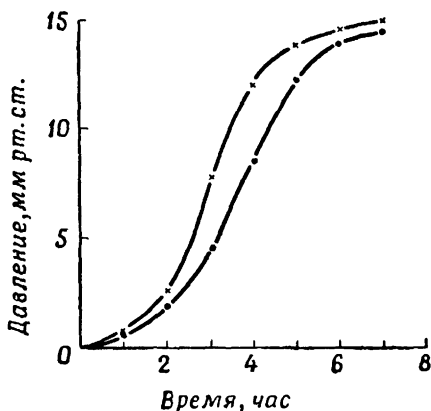
Мюраур и Эрто [5] изучали действие нейтронов на гремучую ртуть, азид свинца, перхлорат диазо-*m*-нитроанилина,



Ф и г. 67. Влияние облучения нейтронами на термическое разложение азид лития.

● необлученный образец; x облученный образец.

стифнат свинца и тетразен. Ни в одном случае взрыва не наблюдалось. Цвет тетразена при облучении несколько менялся. Цвет кристаллов азид натрия также менялся.



Ф и г. 68. Влияние облучения нейтронами на термическое разложение азид свинца.

● необлученный образец; x облученный образец.

Предполагалось, что бомбардировка нейтронами в конечном счете может привести к образованию (по диффузионному механизму) коллоидального натрия. Интересные результаты

можно будет получить с помощью более интенсивных пучков нейтронов.

Для некоторых азидов было установлено влияние облучения медленными нейтронами на термическое разложение, характеризуемое кривыми давление — время (фиг. 67 и 68). В случае азида лития, например, предварительное облучение медленными нейтронами уменьшает индукционный период почти вдвое и увеличивает скорость разложения.

### ПРОДУКТЫ ЯДЕРНОГО РАСПАДА

Бомбардировку кристаллов продуктами ядерного распада осуществляли путем нанесения на его поверхность тонкой пленки окиси урана [3, 6]. Затем эти кристаллы облучали медленными нейтронами. Захват нейтронов ядром  $U^{235}$  приводит к расщеплению ядра, и примерно половина осколков, образующихся в слое толщиной около 1  $\mu$ к, проникает в кристалл. Таким образом были облучены кристаллы азид свинца, азид кадмия и йодистого азота. Приблизительные количества продуктов распада, проникающих в кристалл в течение 1 час, приведены в табл. 26. Из таблицы видно, что единственным веществом, взрывающимся в указанных условиях, является йодистый азот [3, 6, 7]. Боуден и Сингх [3] бомбардировали кристаллы азидов свинца и кадмия осколками ядер при повышенной температуре вплоть до  $290^\circ$  (см. табл. 26). Даже при этой температуре, которая всего на  $40^\circ$  ниже температуры вспышки, взрывов не происходило.

При бомбардировке кристаллов осколками ядер многие степени свободы, обычно участвующие в химической реакции, получают значительно больше энергии, чем требуется для активации молекулы (порядка 2 эв). Следовательно, можно с уверенностью утверждать, что многие соседние молекулы при этом распадутся, хотя взрыва и не происходит [3, 30]. Физические превращения, сопровождающие прохождение продуктов распада по кристаллу, довольно сложны. Происходит ионизация, ядра атомов смещаются со своих обычных положений в решетке, а колебательные степени свободы сильно возбуждаются. Если предположить, что вся энергия частицы быстро превращается в тепло, то можно будет вычислить размер области, температура в которой по-

Таблица 26

Номер опыта	Система	Нейтронный поток, нейтрон/см <sup>2</sup> ·сек (× 10 <sup>6</sup> )	Общее число атомов U <sup>235</sup> в 1 см <sup>3</sup> вещества в слое толщиной 1 мк на кристаллах (× 10 <sup>16</sup> )	Приблизительное число распадов в 1 см <sup>3</sup> вещества в течение 1 час <sup>1</sup> (× 10 <sup>6</sup> )	Результат
1	Йодистый азот и окись урана	2	6,0	0,2	Взрыв
2	Йодистый азот и окись урана	4	6,0	0,4	»
3	Азид свинца и окись урана(150°)	30	70	40	Нет взрыва
4	Азид свинца и окись урана(225°)	40	70	50	То же
5	Азид свинца и окись урана(280°)	30	70	40	»
6	Азид свинца и окись урана(290°)	20	70	40	»
7	Азид кадмия и окись урана	20	300	200	»
8	Азид кадмия и окись урана(280°)	20	300	100	»

<sup>1</sup> 50% частиц проникает в глубь кристаллов.

вышается до некоторого равновесного значения. Мы видели, что повышение температуры очага разогрева до 400—500° может привести к взрыву (см. гл. 4). Приняв, что при распаде U<sup>235</sup> образуются Sr<sup>38</sup> с энергией 95 Мэв и Хе<sup>54</sup> с энергией 60 Мэв, а кинетическая энергия одного атома при 400° равна  $5,8 \cdot 10^{-2}$  эв, получим, что легкие осколки (Sr) будут нагревать от комнатной температуры до 400°  $1,6 \cdot 10^9$  атомов вещества. Следовательно, в азиде свинца, где длина пробега осколков равна примерно 10 мк, диаметр горячего цилиндра, содержащего такое число атомов, будет равен примерно 600 Å (см. также [30]). При прохождении частицы по веществу энергия, очевидно, выделяется неравномерно по всему пути, и соотношение между энергией ионизации и энергией возбуждения будет изменяться. Для

этого приближенного расчета мы примем, что на протяжении всего пути частицы соотношение энергий постоянно и равно какому-то среднему значению. Если ВВ предварительно нагрето до  $290^\circ$ , то эффективный диаметр очага разогрева (в предположении, что вся энергия выделяется в виде тепла) будет равен примерно 1200 А.

Таким образом, приведенные выше результаты представляют собой еще одно доказательство того, что разложение нескольких соседних молекул не приводит к взрыву. Это согласуется с результатами предыдущих исследований, показавших, что взрыв может возникнуть лишь в том случае, если размер очага разогрева не меньше  $10^{-5} - 10^{-3}$  см. Действительный размер очага зависит от его температуры и природы соединения. Чтобы получить очаг разогрева размером больше критического, необходима очень высокая интенсивность бомбардировки продуктами распада. Возможно, что при одновременном пересечении путей нескольких частиц размер очага разогрева окажется достаточным для того, чтобы произошел взрыв. Для выяснения этого вопроса необходимо провести исследования с источниками ионизирующего излучения очень высокой интенсивности.

Как уже упоминалось, поведение йодистого азота отличается от поведения других неустойчивых соединений тем, что взрыв его инициировать продуктами распада довольно легко. Однако хорошо известно, что йодистый азот — соединение необычное. Имеются сведения о том, что он обладает способностью взрываться при комнатной температуре, и только присутствие адсорбированного на поверхности его кристаллов аммиака [10] мешает этому (Мелдром [24]).

### **$\alpha$ -ЧАСТИЦЫ**

Гайсинский и Вален [9], а также Макларен [10] бомбардировали ВВ  $\alpha$ -частицами полониевого источника с энергией 5 Мэв. Как и при бомбардировке осколками ядер, единственным веществом, взрывающимся в этих условиях, был йодистый азот [2, 8, 10].

Пул [2] на основании результатов своих опытов с йодистым азотом пришел к выводу, что взрыв может вызвать



даже отдельная  $\alpha$ -частица. Макларен [10] считает этот вывод сомнительным. Некоторые результаты его работы приведены в табл. 27. Из таблицы видно, что период задержки взрыва увеличивается по мере уменьшения интенсивности потока  $\alpha$ -частиц, причем общее число частиц, необходимых для возникновения взрыва ( $Nt$ ), непостоянно.

Таблица 27

Иницирование взрыва йодистого азота  $\alpha$ -частицами<sup>1</sup>

Число $N$ $\alpha$ -частиц, попадающих в мишень в 1 сек	Период задержки $t$ , сек	$Nt$
150	> 3600	> 540 000
400	2220	888 000
539	2100	1 131 900
550	1080	594 000
770	420	323 400
810	1080	874 800
970	180	174 600
1150	10	11 500

<sup>1</sup> Интенсивность облучения меняли, изменяя расстояние между источником и образцом.

Если йодистый азот облучать в атмосфере аммиака, то взрыв полностью подавляется даже при очень низких давлениях аммиака. Пары воды также подавляют взрыв, в частности они затрудняют его развитие.

Глубина проникновения  $\alpha$ -частиц в йодистый азот больше 40 мк. Поскольку взрыв не возникает даже при низких давлениях аммиака, можно полагать, что его иницируют не те  $\alpha$ -частицы, которые проникли в глубь образца, а частицы, действующие на поверхность кристалла. Известно, что  $\alpha$ -частицы легко разлагают аммиак [29]. Макларен предположил, что взрыв возникает в результате удаления  $\alpha$ -частицами аммиака с поверхности кристаллов. Дальнейшее развитие взрыва йодистого азота напоминает его тепловое самовоспламенение [24].

Поскольку для иницирования взрыва необходимо очень большое число частиц, поверхность, с которой следует

удалить аммиак, должна быть большой по сравнению с размерами молекулы. Поэтому при уменьшении числа  $\alpha$ -частиц, соударяющихся со слоем йодистого азота в 1 сек, задержка взрыва увеличивается.

Действие облучения  $\alpha$ -частицами на изменение окраски кристаллов, образование очагов разложения и медленное разложение изучалось также на азиде свинца [9], азиде серебра [32], гремучей ртути, нитроглицерине, пикрате калия [2] и азиде бария [19].

## РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

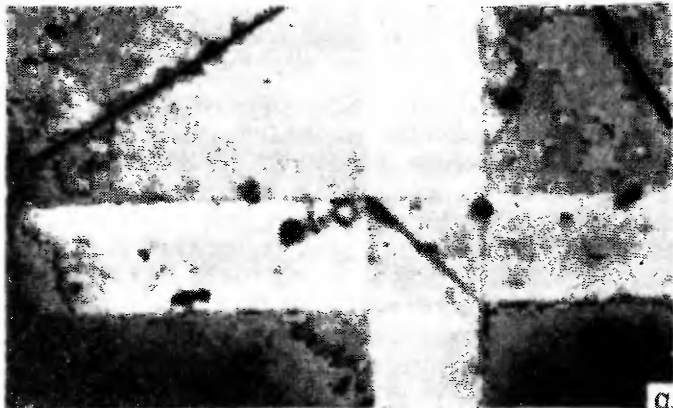
Боуден и Сингх [3] применяли рентгеновскую трубку на 220 кв с силой тока до 15 ма. Интенсивность облучения достигала 700 рентген/мин на расстоянии до 3 см.

Ни одно исследованное ВВ не взорвалось, но здесь также наблюдались изменение окраски и образование очагов разложения. Были исследованы азиды свинца, серебра и бария [16], азид натрия [26], перхлорат калия [26] и ряд других веществ.

## $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЕ

Изотоп золота  $\text{Au}_{79}^{198}$  испускает  $\gamma$ -лучи с энергией 0,41 Мэв, которые и были использованы для облучения ВВ в опытах Уоррена, Зигера и Дайтера [13], а также Кауфмана [14]. В этом случае взрыв также не возникал. Наблюдались только физические и химические превращения вещества. Так, хлорат натрия разлагался с выделением кислорода и образованием хлорида и перхлората натрия [20]. Уоррен, Зигер и Дайтер [13] наблюдали медленное разложение ряда инициирующих и вторичных ВВ. Грукок [28] установил, что задержка взрыва при данной температуре для кристаллов  $\alpha$ -азиды свинца, получивших дозу облучения  $10^8$  рентген, меньше, чем для необлученных кристаллов.

Интересные физические превращения в кристаллах азидов натрия и калия наблюдали Дрейфус и Леви [27]. Когда механически деформированные кристаллы получали дозу  $\gamma$ -лучей до  $10^7$  рентген, на отдельных участках кри-



Ф и г. 69. Фотографии кристалла азиды калия [27].  
*a*—пересечение двух полос двойного лучепреломления в кристалле перед облучением; *b*—тот же кристалл после облучения его  $\gamma$ -лучами ( $10^7$  рентген); на частично разложившемся кристалле видны выравненные углубления; значительное разложение наблюдается также в местах пересечения плоскостей (1 12), связанных с полосами двойного лучепреломления и с поверхностью кристалла.

сталлов наблюдалось появление пирамидальных углублений, образовавшихся, как после травления кристалла кислотой, а разложение начиналось на гранях кристалла (фиг. 69). Они обнаружили, что эти углубления возникают главным образом в тех местах поверхности, где имеются дефекты (см. [37]).

Как рентгеновские, так и  $\gamma$ -лучи легко взаимодействуют с веществом, выбивая электроны. Хотя некоторая часть  $\gamma$ -лучей может непосредственно привести к образованию ионных пар, большая доля энергии излучения будет рассеиваться в результате фотоэлектрического поглощения и рассеяния Комптона. Любые тепловые или химические эффекты электромагнитного излучения обусловлены появлением этих электронов. Проходя в твердом веществе путь длиной в несколько миллиметров, электроны вызывают ионизацию и возбуждение других электронов. Аналогичное действие оказывают и более богатые энергией вторичные электроны, выбитые при первичной ионизации. Ионизация и возбуждение азидных ионов часто прямо или косвенно приводят к разложению вещества.

### ВЫВОДЫ

Ряд химических соединений облучали элементарными частицами и осколками ядер. Многие наблюдавшиеся при этом физические и химические превращения можно объяснить ионизацией, вызванной в твердом веществе частицами или атомами отдачи. В результате облучения могут образоваться атомы или радикалы [34]. Кроме того, в кристаллической решетке появляются дефекты, а вокруг них возникают заметные напряжения. Это может повлиять на скорость диффузии, увеличение которой может изменить скорость разложения [25, 36]. Детальный механизм реакций в твердом веществе, инициированных ионизирующими излучениями, все еще не ясен.

Единственным веществом, взрывающимся при облучении, является крайне неустойчивый йодистый азот. Взрыв его вызывают и  $\alpha$ -частицы и осколки ядер. Азиды и другие чувствительные соединения не взрываются даже при облучении их богатыми энергией частицами. Этот факт согласуется с результатами исследований по воспламенению

ВВ теплом, ударом и светом. Для того чтобы произошел взрыв, размер очага разложения должен быть не меньше критического. Этого размера очаг разложения не достигает даже при действии богатых энергией осколков ядер. Когда станут доступны потоки частиц еще большей энергии, вероятность одновременного пересечения путей нескольких частиц, например осколков ядер, увеличится, что сможет привести к взрыву.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kallmann H., Schrankler W., *Naturwiss.*, **21—23**, 379 (1953).
2. Poole H. H., *Sci. Proc. Roy. Soc., Dublin*, **17**, 93 (1922).
3. Bowden F. P., Singh K., *Proc. Roy. Soc.*, **227A**, 22 (1954).
4. Grooscock J. M., 2nd ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955, p. 411.
5. Muraour H., Ertaud A., *C. R.*, **237**, 700 (1953).
6. Feenberg E., *Phys. Rev.*, **55**, 980 (1939).
7. Fabry P., Magnan C., Muraour H., *C. R.*, **209**, 436 (1939).
8. Henderson G. H., *Nature*, **109**, 749 (1922).
9. Haissinsky M., Walen R. J., *C. R.*, **208**, 2067 (1939).
10. McLaren A. C. (неопубликованная работа, 1956); Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
11. Grooscock J. M., Tompkins F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **223A**, 267 (1954).
12. Garner W. E., Ed., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, Ltd., 1955, p. 86—88; Гаpнер В. Е., *Химия твердого состояния*, Издательство иностранной литературы, 1961.
13. Warren K. S., Seeger D. E., Dieter C. F., ORNL Rep. 1720, November 1955.
14. Kaufman J. V. R., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
15. Menter J. W. J., *Inst. Met.*, **81**, 163 (1952).
16. Андреев К. К., Харитон Ю. Б., Ред., *Сборник статей по теории взрывчатых веществ*, 1940, стр. 80.
17. Neal H. G., *Canad. J. Chem.*, **31**, 91, 1153 (1953).
18. Sawkill J., *Proc. Roy. Soc.*, **229A**, 135 (1955).
19. Garner W. E., Moon C. H., *J. Chem. Soc.*, 1398 (1933).
20. Sharman L. J., McCallum K. J., *J. Chem. Phys.*, **23**, 597 (1955).
21. Massey H. S. W., *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 24 (1952).
22. Allen A. O., *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 79 (1952).
23. Jaffe W., *Ann. Phys. Leipz.*, **42**, 303 (1913).
24. Meldrum F. R., *Proc. Roy. Soc.*, **174A**, 410 (1940).
25. Smoluckowski R., *Molecular Engineering*, MIT, August 1956; *Phys. Soc.*, 252 (1955).

26. Heal H. G., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 210 (1957).
27. Dreyfuss R. W., Levy P. W., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
28. Grooscock J. M., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
29. Burt B. P., Bauer T., *J. Chem. Phys.*, **23**, 466 (1955).
30. Young D. A., *Disc. Roy. Soc.* (1957).
31. Dienes G. J., Vineyard G. H., *Radiation Effects in Solids*, Interscience, 1957.
32. Сатр М., Cambridge (неопубликованная работа, 1957).
33. Flanagan T. B., *Nature*, **181**, 42 (1958).
34. См. ссылки в книге Laidler K. J., *The Chemical Kinetics of Excited States*, Oxford University Press, 1955.
35. Cunningham J., Heal H. G., *Nature*, **179**, 1021 (1957).
36. Seitz F., Turnbull D., Ed., *Solid State Physics*, 1956, Vol. 2, Chapter «Displacement of Atoms during Irradiation».
37. Fisher J. C., Johnston W. G., Thompson R., Vreeland J., Jr., Ed., *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, N. Y., 1957, p. 116.

## Спонтанный взрыв

Известны твердые и жидкие ВВ, обладающие способностью взрываться спонтанно, без всякой видимой причины. Такие взрывы наблюдались при кристаллизации азидов свинца и ртути (II) из соответствующих растворов в различных условиях. Хлоразид  $\text{ClN}_3$ , бромазид  $\text{BrN}_3$ , йодазид  $\text{JN}_3$ , хлористый азот  $\text{NCl}_3$ , азид меди  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  и азид кремния  $\text{Si}(\text{N}_3)_4$  — очень чувствительные вещества, которые часто взрываются при комнатной температуре;  $\text{Pb}(\text{N}_3)_4$  разлагается в растворе и не может быть выделен из него в кристаллическом состоянии. До сих пор нет удовлетворительного объяснения возникновения взрыва при кристаллизации из раствора. Главная трудность заключается в постановке соответствующих опытов, которые позволили бы выяснить причины возникновения взрыва. Однако были проведены предварительные опыты, и в этой главе описаны некоторые из полученных результатов. Связь между строением и устойчивостью вещества, описанная в гл. 4, поможет нам понять некоторые из этих явлений [1].

Другим типом взрыва, который будет рассмотрен в этой главе, является взрыв при обнажении поверхности вещества. К таким веществам относится йодистый азот (см. гл. 7). Известно, что он может взрываться при комнатной температуре, если с его поверхности удалить аммиак [2, 10].

## СПОНТАННЫЙ ВЗРЫВ АЗИДОВ СВИНЦА И РТУТИ (II)

Азид свинца  $Pb(N_3)_2$  и азид ртути  $Hg(N_3)_2$  могут существовать в двух кристаллических модификациях. В случае азид свинца одна кристаллическая модификация ( $\alpha$ ) является ромбической, а другая ( $\beta$ ) — моноклинной [3, 4].  $\alpha$ -Азид свинца, представляющий собой устойчивую модификацию, получается в виде белого осадка при быстром смешении раствора азид натрия с раствором ацетата или нитрата свинца.  $\beta$ -Азид свинца обычно готовят по описанному Майлсом [3] методу медленной диффузии; он образуется в виде игл при медленной взаимной диффузии водных растворов азид натрия и нитрата свинца. Кристаллографические свойства  $\alpha$ - и  $\beta$ -азид свинца приведены в табл. 28 [3, 5, 6].

Таблица 28

## Свойства двух кристаллических модификаций азид свинца

Модификация	Параметры решетки, А			Число молекул в элементарной ячейке	Теплота образования	$\Delta H$ обр., ккал/моль	Плотность
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
Ромбическая $\alpha$ - $Pb(N_3)_2$ . . . . .	6,628	11,312	16,246	12	115,5	4,71	
Моноклинная ( $\varphi=90^\circ 10'$ ) $\beta$ - $Pb(N_3)_2$ . .	5,090	8,844	17,508	8	115,8	4,93	

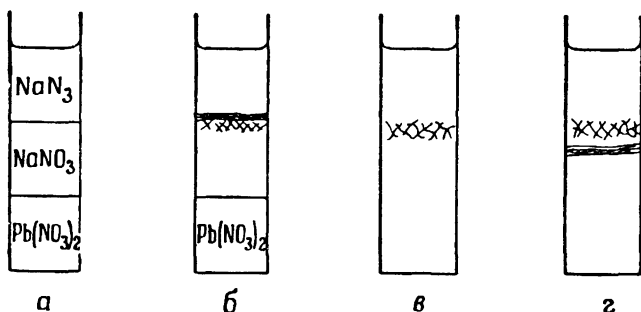
Часто утверждают, что  $\beta$ -азид свинца гораздо чувствительнее к удару, чем  $\alpha$ -азид [3, 4], и что особенно высокой чувствительностью обладают большие кристаллы  $\beta$ -азид. Согласно одному из предположений, выдвигавшихся для объяснения высокой чувствительности, в больших кристаллах существуют внутренние напряжения, в связи с чем азид свинца обычно получают в виде мелкодисперсного порошка (декстринированный азид). Однако, как показывают результаты последних работ, оба эти утверждения вряд ли справедливы. Так, Грей и Уоддингтон [6] установили, что разница между теплотами образования  $\alpha$ - и  $\beta$ -азидов свинца невелика; они обнаружили также, что азиды с разной чув-



ствительностью обычно имеют и различные теплоты образования (см. приложение 3). Хоукс и Уинклер [7] вырастили крупные кристаллы  $\alpha$ -азида свинца, которые оказались устойчивыми в течение длительного времени. Кристаллы длиной 3—4 мм были относительно мало чувствительны и не взрывались при раздавливании или разламывании.

### Взрыв при росте кристаллов $\beta$ -азида свинца

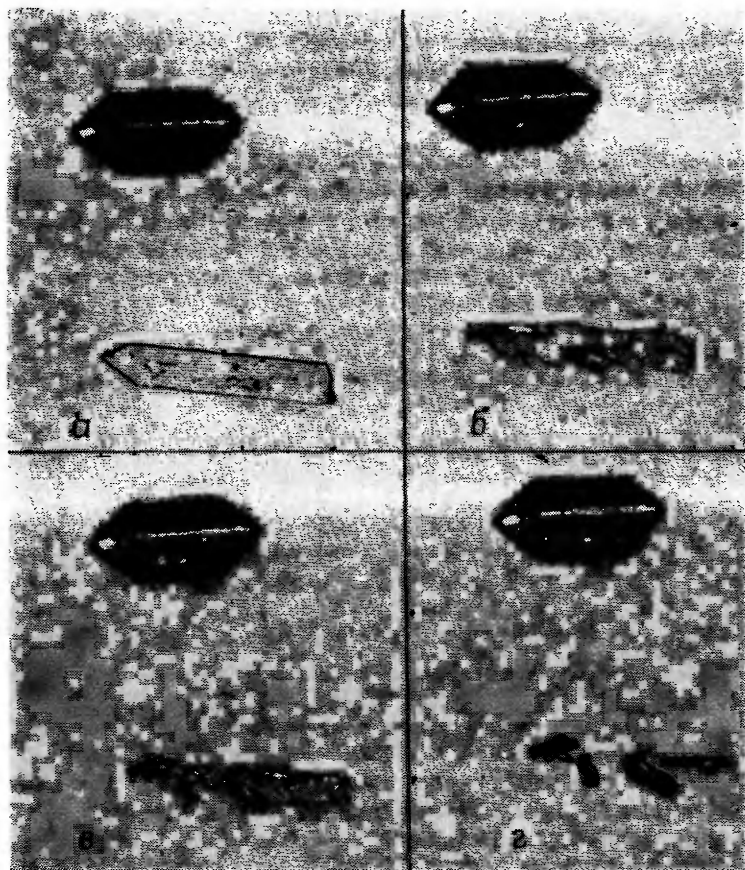
Майлс [3] получал кристаллы  $\beta$ -азида свинца при диффузии раствора азида натрия в раствор нитрата свинца (фиг. 70). Образующийся азид свинца выделяется в виде



Фиг. 70. Диффузионная кристаллизация  $\beta$ -азида свинца. *а*— начало опыта; *б*— помутнение раствора и быстрый рост нескольких кристаллов, взрыва не происходит; *в*— рост кристаллов явно замедляется, наблюдаются как микровзрывы, так и сильные взрывы; *г*— образование слоя мелких кристаллов, растущего вниз, взрыва не происходит.

длинных игольчатых кристаллов. Майлс обнаружил, что спонтанные взрывы могут возникать в период роста кристаллов. Однако изолированные кристаллы, достигавшие иногда 4 см длины, как оказалось, не особенно чувствительны. В условиях опыта, когда азид находится в контакте с раствором свинцовой соли,  $\beta$ -форма может превращаться в  $\alpha$ -форму. На фиг. 71 показано превращение  $\beta$ -азида свинца, находящегося в воде рядом с  $\alpha$ -азидом свинца при комнатной температуре, в  $\alpha$ -форму [14]. Это превращение осуществляется также в том случае, если  $\beta$ -азид хранится при высокой температуре (около 160°).

Роджерс и Гаррисон [8] пытались определить условия, при которых происходит взрыв во время кристаллизации



Фиг. 71. Превращение  $\beta$ -азид свинца в  $\alpha$ -азид в присутствии кристалла  $\alpha$ -азид в растворе [14].

$\beta$ -азид свинца. В одной из серий опытов три раствора вливали в пробирку так осторожно, что они не смешивались друг с другом (см. фиг. 70). В пробирке получалось три

слоя жидкости: нижний — 2 мл 20%-ного раствора нитрата свинца, средний — 1 мл 20%-ного раствора нитрата натрия и верхний — 2 мл 10%-ного раствора азидата натрия. Спустя некоторое время (15—30 мин) в слое нитрата натрия появлялись кристаллы азидата свинца, причем вначале они образовывались вблизи стенок сосуда. Сильный взрыв обычно происходил через 6—12 час после начала опыта. Однако при внимательном наблюдении было обнаружено, что сильному взрыву предшествует серия очень слабых взрывов. Рост кристаллов сопровождается отчетливым «пощелкиванием». Это пощелкивание можно было записать на магнитофонную ленту, а в темной комнате иногда удавалось увидеть, что оно сопровождается крошечными вспышками света. Растворы при этом как будто остаются неподвижными. Сильный взрыв всегда следует вскоре после серии таких слабых «щелчков».

Спонтанные взрывы наблюдались и в других условиях. Например, если приготовить раствор, смешивая 0,3 мл 5%-ного нитрата свинца, 0,3 мл 2%-ного азидата натрия и 2 мл воды, то никакого осадка вначале не выпадает. Кристаллы появляются примерно через полчаса, а еще через некоторое время может произойти взрыв. Характерной чертой всех экспериментов, в которых происходил взрыв кристаллов, было то, что концентрация азидата в растворе вокруг кристалла первоначально лишь немного превышала концентрацию насыщенного раствора. Никаких взрывов не наблюдалось, если азид быстро осаждался из значительно более концентрированных растворов. Небольшое повышение температуры (примерно на 10°) очень сильно увеличивает вероятность взрыва.

Спонтанные взрывы азидата свинца происходят и в том случае, когда он кристаллизуется из насыщенных растворов в ацетате аммония. Кристаллизация азидата свинца была детально изучена Тейлором и Томасом [17]. Они тщательно контролировали концентрацию раствора, температуру и условия охлаждения и могли предсказывать момент возникновения спонтанного взрыва. Например, для 1%-ного раствора азидата свинца в 5%-ном ацетате аммония условия кристаллизации можно было подобрать такими, что взрыв происходил через 40—45 мин. В случае 0,6%-ного раствора азидата свинца взрыв возникал через

225—250 мин, а 0,5%-ного — примерно через 480 мин. В опытах с 0,5%-ными растворами азид свинца взрывы наблюдались в 70% опытов. В тех случаях, когда взрыва не происходило, получались крупные хорошей формы кристаллы азид свинца.

Тейлор и Томас провели также контрольный опыт, чтобы показать, что спонтанные взрывы не связаны с образованием в растворе крупных кристаллов азид свинца. Они обнаружили, что в растворе, содержащем 0,7% азид свинца, большое количество крупных кристаллов образуется примерно за 30 мин до возникновения взрыва. Эти кристаллы были отфильтрованы, а маточный раствор собран. В предсказанное заранее время маточный раствор взорвался, тогда как отфильтрованные кристаллы азид свинца остались без изменения.

Помимо этого, Тейлор и Томас установили, что возникновение спонтанного взрыва можно предотвратить добавлением к раствору небольших количеств некоторых соединений, например поливинилового спирта, декстрина и других гидрофильных полимеров. Известно, что эти соединения изменяют габитус кристаллов многих неорганических и органических веществ.

Для объяснения возникновения взрывов было выдвинуто несколько предположений. Роджерс и Гаррисон [8] полагают, что в растворе могут образовываться небольшие количества крайне неустойчивого вещества. Гарвалик [16] разработал тепловой механизм, согласно которому взрыв возбуждается теплом, выделяющимся при агрегации мелких кристаллов в процессе их роста. Экспериментальное доказательство вполне очевидно. В растворе взрыва не возникает. Он связан с очень ранними стадиями кристаллизации, и именно эта ступень требует детального изучения.

Взрыв может быть связан с быстрым осаждением мелких кристаллов из раствора, который оказался локально пересыщенным вследствие того, что зародыши кристаллизации были удалены выросшими на них кристаллами. Еще одно предположение заключается в том, что в первый момент осаждения, перед тем как сгруппироваться в устойчивую решетку, конденсирующиеся молекулы могут обладать подвижностью, достаточной для протекания быстрой реакции.

### Спонтанный взрыв $\alpha$ -азида свинца

Оказалось, что спонтанный взрыв может возникать также при кристаллизации  $\alpha$ -азида свинца [15]. Если небольшой кристалл  $\alpha$ -азида свинца поместить в пересыщенный раствор азида свинца в ацетате аммония, то на ранних стадиях роста кристалла может произойти взрыв. В случае крупных кристаллов взрывов не наблюдалось.

### Спонтанный взрыв $\beta$ -азида ртути (II)

Спонтанный взрыв может произойти также при получении  $\beta$ -азида ртути диффузионным методом аналогично тому, как это было описано для  $\beta$ -азида свинца. Взрыв может возникнуть только в том случае, если количество кристаллов  $\beta$ -азида ртути в растворе невелико. Он гораздо интенсивнее, чем взрыв при кристаллизации  $\beta$ -азида свинца. Азид ртути взрывается также при перекристаллизации из горячих водных растворов.

Кристаллы азида кадмия при выращивании их диффузионным методом спонтанно не взрываются. Однако спонтанный взрыв может произойти, если азид кадмия получать по реакции между кадмием и водным раствором азотистоводородной кислоты. Томас [17] описал опыт, в котором стержень из металлического кадмия был частично погружен в 4%-ный раствор азотистоводородной кислоты. Примерно через 30 мин происходил сильный взрыв. Этот опыт повторялся несколько раз с одним и тем же результатом.

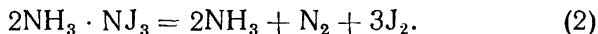
### ВЗРЫВ ЙОДИСТОГО АЗОТА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Йодистый азот взрывается на воздухе при нагревании до 50°. Уравнение реакции имеет следующий вид [9]:



Гарнер и Латчем [10] установили, что если йодистый азот высушить над слоем  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 0,02 мм рт. ст., то его термическое разложение можно изучать при температурах ниже 0°. Однако если давление падает ниже 0,02 мм рт. ст., то уже при  $-11^\circ$  йодистый азот взрывается.

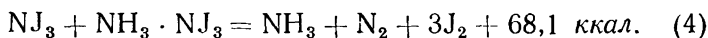
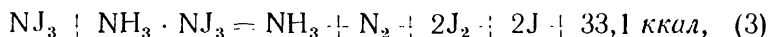
Мелдрам [2, 11] показал, что при низких давлениях уравнение реакции отличается от приведенного выше:



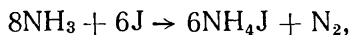
Аммиак и пары воды замедляют разложение йодистого азота; при давлении аммиака 0,01 мм рт. ст. реакция прекращается.

Влияние давления газа проявляется главным образом в уменьшении скорости диффузии аммиака от поверхности разлагающегося вещества, в результате чего концентрация аммиака у поверхности возрастает.

Энергия активации реакции (2) составляет 18—19 ккал/моль. Предполагается, что такое количество энергии необходимо для удаления аммиака от поверхности твердого  $\text{NH}_3 \cdot \text{NJ}_3$ . Остающийся после удаления аммиака  $\text{NJ}_3$  неустойчив и разлагается с выделением тепла. Взрыв развивается из образующегося очага разогрева. Вероятно, реакция протекает по одному из следующих уравнений:



Если элементарный йод действительно образуется, как следует из уравнения (3), то он может взаимодействовать с аммиаком согласно уравнению [см. уравнение (1)]



давая йодистый аммоний.

Из результатов опытов, описанных выше, видно, что присутствие аммиака при определенных условиях может предотвратить взрыв йодистого азота, инициируемый теплом (гл. 3), светом (гл. 6), ударом (гл. 5) или действием ионизирующего излучения (гл. 7).

Ингибирующее действие аммиака наблюдалось и при разложении некоторых других солей аммония, например перхлората  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и нитрата  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [12].

Был получен также взрывчатый бромистый азот

$\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ , представляющий собой темно-красное твердое вещество [13]. Это вещество неустойчиво и при температуре выше  $-70^\circ$  взрывается с образованием азота, бромистого аммония и аммиака.

### ВЫВОДЫ

На ранних стадиях кристаллизации азидов свинца и азидов ртути (II) происходят спонтанные взрывы. Теории, которая могла бы объяснить эти явления, не существует. Показано, что взрыв обусловлен не фазовым превращением или снятием внутренних напряжений в кристалле, а чем-то другим. Необходимо провести экспериментальное исследование роста кристаллов, особенно на ранних стадиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Evans B. L., Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **238A**, 568 (1957).
2. Meldrum F. R., *Proc. Roy. Soc.*, **174A**, 410 (1940).
3. Miles F. D., *J. Chem. Soc.*, 2532 (1931).
4. Garner W. E., Gomm A. S., *J. Chem. Soc.*, 2133 (1931).
5. Pfefferkorn G., *Naturforsch.*, **3a**, 364 (1948).
6. Gray P., Waddington T. C., *Nature*, **176**, 653 (1955).
7. Hawkes A. S., Winkler C. A., *Canad. J. Res.*, **25**, 548 (1947).
8. Rogers G. T., Harrison P. L., P. C. S. Communication № 63, November 1955.
9. Eggert J., *Z. Elektrochem.*, **27**, 547 (1921).
10. Garner W. E., Latchem W. E., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 567 (1936).
11. Meldrum F. R., *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 947 (1938).
12. Bircumshaw L. L., Newman B. H., *Proc. Roy. Soc.*, **227A**, 115 (1954).
13. Schmeisser M., *Naturwiss.*, **28**, 63 (1940).
14. Azaroff L. V., *Z. Krist.*, **107**, 362 (1956).
15. Kaufman J. V. R., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
16. Harvalik Z. V., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
17. Taylor G. W. C., Thomas A. T. (неопубликованная работа, 1957); (частное сообщение Министерства снабжения, ERDE, Waltham Abbey, Essex).
18. Bowden F. P., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).

## Быстрое развитие взрыва

Предыдущие главы были посвящены вопросам, связанным с инициированием реакции в твердых веществах и возникновением взрыва. В настоящей главе мы несколько подробнее рассмотрим развитие взрыва из очага разложения. Самый простой путь исследования развития реакции в твердом веществе до взрыва — это определение скорости распространения пламени, которое может быть осуществлено, например, с помощью высокоскоростной съемки.

Процесс развития взрыва из очага, в котором он возникает в тонком слое твердого вещества при действии относительно слабого энергетического импульса, можно подразделить на несколько последовательных стадий:

1. Горение со скоростью, возрастающей до нескольких сот метров в секунду.

2. Переходная зона, в которой горение, пройдя по слою взрывчатого вещества около 0,5 см, переходит в детонацию с малой скоростью. Скорость такой детонации (1000—2000 м/сек) превышает скорость звука, и перед фронтом пламени в этом случае обычно распространяется ударная волна.

3. При достаточно большой толщине слоя последней стадией процесса может быть устойчивая детонация с большой скоростью (не менее 5000 м/сек).

Первая часть настоящей главы посвящена развитию взрыва в тонких слоях или пластинках ВВ. Совершенно очевидно, что в наших представлениях о детонационной области имеются существенные пробелы. Толщина реакционной зоны при детонации может составлять всего 0,1 мм,



а температура и давление в ней очень высоки, поэтому получить какие-либо сведения о реакциях, протекающих в этой зоне, крайне трудно. Справедливость гидродинамической теории детонации, разумеется, не вызывает сомнений, и ее можно вполне успешно применять для предсказания характеристик детонации с большой скоростью [1—4]. Однако эта теория дает очень мало сведений о конкретном механизме детонации.

При взрыве тонкого слоя вещества горение распространяется от кристалла к кристаллу по поверхности. Во многих случаях поверхность кристалла оплавляется, и горение происходит в жидкой фазе или в парах. Поэтому иногда важно знать, как ведет себя отдельный кристалл. Этот вопрос рассматривается в конце главы.

### НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ГОРЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Скорость, с которой распространяется горение в тонком слое вещества, зависит от ряда факторов. Конечно, одним из самых важных факторов является теплота реакции. Однако на скорость влияют также интенсивность источника воспламенения, характер оболочки, давление окружающего газа, тепловые характеристики и размеры слоя. Кроме того, следует принимать во внимание строение вещества и механизм его разложения [20, 40].

В тонких слоях (толщиной 0,1—0,5 мм) вторичных ВВ, например тэна, взрыв начинается в виде сравнительно медленного горения, которое ускоряется до тех пор, пока не достигнет скорости порядка нескольких сот метров в секунду. После достижения такой скорости горение переходит в устойчивую детонацию с малой скоростью (1000—2000 м/сек). Аналогичным образом ведут себя и некоторые из более чувствительных веществ [5]. Например, гремучая ртуть при воспламенении ее раскаленной проволокой может гореть с начальной скоростью около 5 см/сек. Стифнат свинца и такие органические азиды, как циануртриазид и тринитротриазидобензол, также сгорают с небольшой скоростью. Скорость горения циануртриазидов 6 м/сек, тринитротриазидобензола 3 см/сек. Что касается неорганических азидов, то они не горят, а детонируют, причем дето-

нация возникает за время меньше  $10^{-7}$  сек совсем рядом с тем участком, на котором произошло воспламенение (см. фиг. 82 на стр. 226). Это различие в поведении азидов довольно просто объяснить, если рассмотреть возможные виды разложения ВВ. Азиды разлагаются с образованием металла и азота в несколько стадий:



Тепло выделяется быстро, и детонация происходит сразу же после воспламенения. В случае более сложных соединений возможен многостадийный механизм разложения. Так, нитроэфир и органические азиды разлагаются по радикальному механизму. Кроме того, при высокой температуре пламени возможно протекание пиролитических реакций, при которых происходит разрыв связи С—С. Таким образом, при разложении вещества образуется ряд промежуточных соединений, которые затем сами разлагаются и окисляются. Отсюда следует, что при горении таких веществ в различных зонах происходит ряд реакций.

Свободные радикалы, присутствующие в пламени твердых ВВ, изучены еще очень мало, так как количественных данных по спектрам поглощения пока нет. При горении циануртриазида, тринитротриазидабензола и гремучей ртути спектры поглощения содержат полосы циана CN. Помимо этих полос, в спектрах органических азидов идентифицированы полосы Свана, принадлежащие  $\text{C}_2$ .

С другой стороны, при рассмотрении горения твердых ВВ следует учитывать, в каком физическом состоянии находится вещество. Многие из способных гореть соединений имеют гораздо более низкую температуру плавления, чем та, при которой скорость разложения их становится достаточно большой. Поскольку горячие газообразные продукты сгорания находятся в контакте с поверхностью кристалла в течение довольно продолжительного времени, реакции могут предшествовать плавлению и испарению вещества. В этом случае основные экзотермические процессы будут происходить в парах и выделяющееся тепло будет передаваться обратно к поверхности кристалла.

Скорость горения слоя ВВ можно изменить, если на поверхность кристаллов нанести очень тонкую пленку инертной жидкости или инертного твердого вещества.

Было показано, что в случае смеси, подобной черному пороху, в присутствии 1,2% стеариновой кислоты скорость горения при комнатной температуре и атмосферном давлении уменьшается примерно на 80% [7]. Вероятно, стеариновая кислота с ионными карбоксильными группами адсорбирована на поверхности частиц углерода в виде мономолекулярного слоя.

### ПЕРЕХОД ГОРЕНИЯ В ДЕТОНАЦИЮ С МАЛОЙ СКОРОСТЬЮ

В случае таких ВВ, как тэн, горение, происходящее в переходной зоне, о которой шла речь в предыдущем разделе, переходит в устойчивую детонацию с малой скоростью. Теперь необходимо пояснить, как при детонации с малой скоростью образуется ударная волна. Предположения относительно структуры зоны перехода горения в детонацию были выдвинуты рядом исследователей [4, 8, 9]. Все они основаны на сходных представлениях, обзор которых был недавно составлен Боуденом и Иоффе [9].

Важность образования взвеси мельчайших частиц ВВ в газообразных продуктах сгорания для перехода горения в детонацию была показана Андреевым [10]. Если такая взвесь взрывается, то происходит быстрый рост давления, вызывающий увеличение скорости горения. Горение, происходящее при постоянно возрастающих давлении и температуре, приводит к образованию в твердом веществе ударной волны.

Результаты опытов по горению слабо спрессованных твердых вторичных ВВ показали, что под влиянием роста динамического давления во фронте горения газообразные продукты проникают в глубь вещества. Чем выше скорость горения, тем больше плотность порошка, при которой газы еще прорываются в глубь заряда. Если в результате проникновения во взрывчатое вещество образуется достаточно толстый слой взвеси его частиц в газообразных продуктах сгорания, то в нем может произойти взрыв. Рост давления в результате этого взрыва может оказаться достаточным для того, чтобы произошел взрыв всего заряда.

При быстром горении сильно спрессованного ВВ пылевое облако образуется из не полностью сгоревших частичек, уносимых потоком газа.

Таким образом, для перехода горения в детонацию, очевидно, необходимы два условия: образование взвеси и возможность возникновения взрыва в ней. Давление, при котором происходит горение, влияет на этот процесс двояким образом: повышение давления препятствует образованию взвеси, но благоприятствует возникновению взрыва (вследствие увеличения скорости горения взвеси). В определенных пределах давлений сочетание двух этих факторов вызывает взрыв, при давлениях выше и ниже этих пределов взрыва не происходит.

С другой стороны, Кистяковский [9, стр. 88] придерживается той точки зрения, что градиенты давления возникают в пустотах между кристаллами. Газы, образующиеся при горении, не могут легко выйти из этих пустот, и давление в них растет. Скорость горения в этом случае увеличивается, и газы оттекают от фронта горения все с большей скоростью. Образуется ударная волна, способная привести к быстрому сгоранию тех слоев ВВ, через которые она проходит. Выделяющаяся при этом энергия усиливает ударную волну, что в конце концов может привести даже к устойчивой детонации с большой скоростью.

### **ДЕТОНАЦИЯ С МАЛОЙ СКОРОСТЬЮ В ТОНКИХ СЛОЯХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Скорости детонации тонких слоев (0,1—0,5 мм) азидов и фульминатов приведены в табл. 29 [5]. Они лежат в пределах 1000—2000 м/сек. Тонкие слои тэна и нитроглицерина при инициировании взрыва слабым импульсом детонируют точно так же, только с малой скоростью (около 2000 м/сек). Эта скорость постоянна, и детонация с такой скоростью распространяется на значительные расстояния.

Окончательно механизм распространения детонации с малой скоростью еще не установлен. В случае детонации с большой скоростью ударная волна оказывается достаточно интенсивной для того, чтобы в результате адиабатического сжатия, предшествующего возникновению в слое химической реакции, температура конденсированного ВВ возросла более чем на 1000°. Однако при детонации с малой скоростью сжатие твердого вещества ударной волной не может привести к значительному росту температуры. Мнения о фак-

Таблица 29

**Скорости детонации в тонких слоях некоторых неорганических азидов и фульминатов (инициирование раскаленной проволокой)**

Вещество	Скорость детонации, м/сек	
	свободно расположенный слой	слой, накрытый пластинкой
LiN <sub>3</sub> . . . . .	Разложение	900
TlN <sub>3</sub> . . . . .	Взрыв не распространяется	1 500
AgN <sub>3</sub> . . . . .	1 500	1 700
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2 100	—
NaCNO . . . . .	500	500
TlCNO . . . . .	1 000	1 250
AgCNO . . . . .	1 700	1 900
CuCNO . . . . .	(1 100)	(1 300)
Cd(CNO) <sub>2</sub> . . . . .	1 400	1 800
Hg(CNO) <sub>2</sub> . . . . .	0,05	—

тическом повышении температуры довольно противоречивы. Ратнер [11] оценил его примерно в 40°. Зельберг [12] приводит более высокое значение, но и в этом случае температура слоя недостаточно высока, чтобы обеспечить самораспространение реакции (табл. 30). Таким образом, необходимо найти какие-то другие пути, обеспечивающие распространение детонации с малой скоростью. Следует рассмотреть три фактора:

Таблица 30  
Повышение температуры ΔT в нитроглицерине, вычисленное для различных скоростей распространения детонации [12]

Скорость, м/сек	ΔT, °C
689	170
898	250
1 075	320
1 235	380

1. В случае подвижных жидкостей ударная волна может облегчить распространение реакции за счет дробления жидкости на мелкие капли, попадающие в реакционную зону. Образуется большая поверхность горения, так что скорость его сильно возрастает

[8]. Диспергирование происходит и в случае твердых веществ, что приводит к образованию тонкой пылевой взвеси (см. также работу Андреева [10]).

2. Если в слое твердого вещества имеются газовые включения, то при сжатии их ударной волной образуются очаги разогрева с температурой в несколько тысяч градусов. Эти очаги разогрева могут стать новыми центрами быстрой реакции, что облегчит распространение детонации.

3. Твердые вещества, особенно те из них, температура вспышки которых близка к температуре плавления, например неорганические азиды, могут детонировать за счет разогрева слоев, находящихся перед фронтом пламени, в результате трения кристаллов друг о друга.

### ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ГАЗА И ВЕЛИЧИНЫ ОТНОШЕНИЯ УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НА ДЕТОНАЦИЮ С МАЛОЙ СКОРОСТЬЮ

Если сжатие газовых включений играет важную роль в распространении детонации с малой скоростью, то можно ожидать, что скорость детонации будет зависеть от начального давления газа. Это следует из рассмотрения роста температуры газа при адиабатическом сжатии:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

где  $T$  — температура,  $P$  — давление газа,  $\gamma$  — отношение удельных теплоемкостей. Боуден и Уильямс [13], а также Гартон [14] показали, что для некоторых вторичных ВВ скорость детонации действительно зависит от давления газа. Так, тонкий слой тэна при атмосферном давлении детонировал со скоростью 1500 м/сек. При давлениях выше 30 атм скорость быстро уменьшалась, а при 50 атм детонация распространялась с очень малой скоростью или прекращалась совсем [13]. Скорости детонации цилиндрических зарядов прессованного тетрила [14] приведены в табл. 31. С тротилом и нитрогуанидином были получены почти такие же результаты.

Таблица 31

**Влияние давления на скорость детонации тетрила  
плотностью 0,9 г/см<sup>3</sup> [14]**

Диаметр цилиндрической шашки, см	Давление, атм	Газ, заполняющий пустоты	Скорость детонации, м/сек
1,11	0,03	Воздух	1460
	1	»	1420
	14,3	Метан	910
	27,7	»	Детонация прекратилась
1,91	1	Воздух	1700
	14,3	Метан	1890
	21	»	1450
	27,7	»	1330
	47,7	»	Детонация прекратилась
2,39	1	Воздух	2860
	14,3	Метан	2330
	17,6	»	2085
	21	»	1695
	41	»	Детонация прекратилась

При замене воздуха ( $\gamma = 1,40$ ) аргоном ( $\gamma = 1,67$ ) скорость детонации тротила возрастает с 1380 до 1580 м/сек [15].

В описываемых опытах скорости изменялись от 900 до 2500 м/сек. Если детонация инициировалась более интенсивным инициатором, то скорость ее при атмосферном давлении возрастала; скорость детонации тетрила составила 4550 м/сек. Такая же скорость в атмосфере метана была получена при давлении 68 атм. На детонацию с большой скоростью природа газа столь сильного влияния не оказывает [14].

Приведенные выше результаты показывают, что наличие газовых включений между кристаллами ВВ играет основную роль в распространении детонации с малой скоростью. Количество газа, которое должно содержаться в

прессованной таблетке ВВ для того, чтобы облегчить распространение детонации, очень мало и составляет меньше 0,5% объема таблетки.

### **Сжатие газа и свечение взрыва**

Известно, что источником свечения при детонации является газ, окружающий ВВ [16, 17]. Температура газа в результате сжатия его ударной волной повышается. Патерсон [18] показал, что любое гранулированное вещество при прохождении через него ударной волны может светиться, причем интенсивность этого свечения может оказаться больше интенсивности свечения при взрыве. Это еще раз подтверждает, что газовые включения в заряде ВВ при прохождении детонационной волны нагреваются до очень высокой температуры.

### **Детонация нитроглицерина с малой скоростью**

Повышение начального давления при взрыве в атмосфере метана до 68 *атм* не влияет на детонацию нитроглицерина с малой скоростью [14]. Сжатие газовых пузырьков в жидкостях играет меньшую роль, чем в случае порошкообразных ВВ. Ударная волна дробит жидкость на мелкие капли, при этом образуется большая поверхность, которая и воспламеняется в результате подвода тепла от реагирующего вещества.

### **ТЕМПЕРАТУРА ВО ФРОНТЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ**

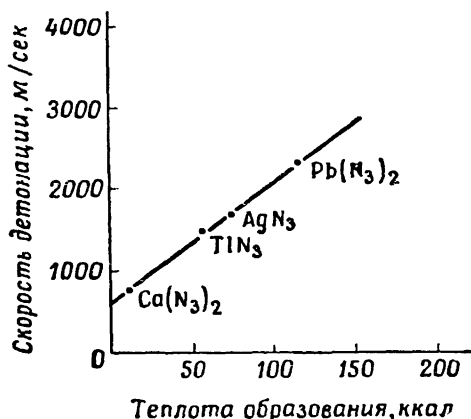
Температуру, развивающуюся при детонации, пытались измерить посредством анализа спектров излучения [19].

Температура детонации с малой скоростью определялась только в случае нитроглицерина. Она оказалась равной 3200°К. При детонации с большой скоростью температура равна 4000°К, что не слишком сильно отличается от температуры детонации 3200°К. Однако интенсивность света, излучаемого при детонации с большой скоростью, оказалась гораздо больше (примерно в 5 раз), чем при



детонации с малой скоростью. Температуры детонации тэна и гексогена лежат в пределах 5000—6000°К.

В табл. 29 приведены скорости детонации некоторых азидов. С увеличением потенциала ионизации металла



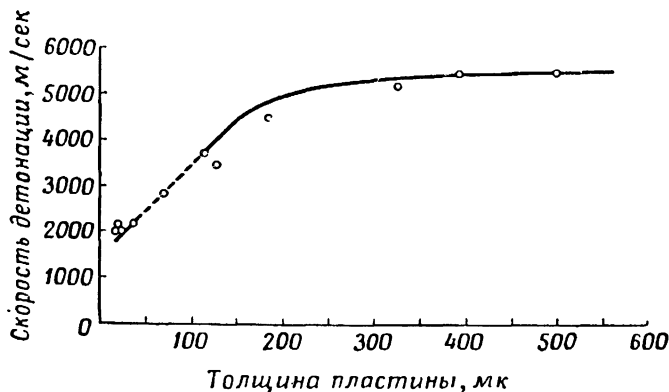
Фиг. 72. Изменение скорости детонации азидов в зависимости от теплоты их образования [21].

скорость возрастает [20]. Можно полагать, что при этом растет и температура реакционной зоны. Грей и Уоддингтон [21] установили, что между скоростью детонации азидов и теплотой его образования существует линейная зависимость (фиг. 72).

### ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДЕТОНАЦИИ И ДЕТОНАЦИЯ С МАЛОЙ СКОРОСТЬЮ ПРЕССОВАННЫХ ПЛАСТИНОК АЗИДА СВИНЦА

Влияние на скорость детонации азидов свинца толщины слоя этого вещества определял Макларен [22]. Азид свинца прессовали в виде очень тонких пластинок, толщина которых (20—500 мк) была сравнима с шириной реакционной зоны. Плотность этих пластинок составляла 3,14 г/см<sup>3</sup> (плотность кристалла 4,7 г/см<sup>3</sup>). Результаты опытов приведены на фиг. 73. Пластинки толщиной больше 400 мк детонируют со скоростью 5500 м/сек. При уменьшении толщины пластинок до 20 мк скорость детонации уменьшается до 2000 м/сек.

Макларен показал, что эти результаты можно объяснить на основании гидродинамической теории детонации. Он использовал теорию расширяющейся струи, развитую Джонсом [23]. В основе этой теории лежит тот факт, что детонация конденсированных ВВ всегда сопровождается разбросом разлагающегося вещества в горизонтальном



Фиг. 73. Зависимость скорости детонации от толщины прессованных пластинок азидо-свинца.

Экспериментальные точки лежат на кривой, рассчитанной в соответствии с гидродинамической теорией детонации.

направлении. Если этот разброс в пределах реакционной зоны происходит до того, как закончится реакция, то вещество частично разлагается при меньшей эффективной плотности, и скорость детонации будет меньше, чем при отсутствии разброса<sup>1</sup>. Расчеты Джонса относились к цилиндрическим зарядам, для которых принудительное движение вещества симметрично относительно оси. В опытах с очень тонкими пластинками ВВ это условие не выполняется, так как ширина пластинки (0,5 см) значительно больше ее толщины. Поэтому предполагается, что разброс вещества

<sup>1</sup> Представление о том, что распространение детонации в значительной мере определяется соотношением между скоростью реакции в детонационной волне и скоростью разброса вещества из реакционной зоны, введено Ю. Б. Харитоном [41]. — Прим. перев.

симметричен в вертикальном направлении относительно оси пластинки азида, а в горизонтальном направлении вещество практически не разбрасывается. Таким образом, можно ожидать, что при уменьшении толщины пластинки скорость детонации будет уменьшаться менее резко, чем в случае цилиндрического заряда, когда вещество разбрасывается в двух направлениях. Реакция инициируется во фронте ударной волны и распространяется на некоторое расстояние  $X$  в пределах реакционной зоны. Теория дает выражение для скорости детонации  $V$  при любой толщине пластинки в виде функции максимальной скорости устойчивой детонации  $V_0$  и отношения ширины реакционной зоны  $X$  к толщине пластинки. По толщине пластинки, для которой  $V = V_0$ , можно рассчитать  $X$ . Из фиг. 73 видно, что предельная толщина пластинки азид свинца лежит между 400 и 600  $\mu\text{к}$ . Это дает значение ширины реакционной зоны  $X$ , равное примерно 75  $\mu\text{к}$ . Теоретическая зависимость скорости детонации от толщины пластинки представлена сплошной кривой. В той области значений толщины, для которой эта теория справедлива, т. е. при толщинах пластинки, превышающих ширину реакционной зоны, теория довольно хорошо согласуется с опытом. Пунктирная кривая, соединяющая экспериментальные точки, полученные для пластинок толщиной меньше 100  $\mu\text{к}$ , является плавным продолжением теоретической кривой.

Ширину реакционной зоны при детонации азид свинца, равную 75  $\mu\text{к}$ , можно сопоставить с данными, полученными при устойчивой детонации с большой скоростью таких ВВ, как тротил. Для мелкодисперсного тротила ширина реакционной зоны составляет примерно 3  $\text{мм}$ , а для жидкого нитроглицерина — около 0,4  $\text{мм}$ .

### ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ И ФЛЕГМАТИЗАТОРОВ НА ДЕТОНАЦИЮ С МАЛОЙ СКОРОСТЬЮ

Добавление к ВВ невзрывчатых соединений может как увеличивать [24], так и уменьшать [25] скорость детонации в зависимости от природы разбавителя, а в случае твердых примесей — от размеров и плотности его частиц.

### Азид свинца

Добавление к азиду свинца жидкого парафина или талька приводит к уменьшению скорости детонации [25]. Добавление 30% жидкого парафина уменьшает скорость с 2500 до 480 м/сек.

### Тэн

Линдер [26] и Стромзё [27] изучали влияние на детонацию с малой скоростью тэна и  $\beta$ -октогена таких жидкостей, как насыщенные и фторированные углеводороды, вода и т. д. Добавление до 6% парафина не влияет на скорость детонации тонкого слоя тэна. При увеличении содержания парафина в тэне сверх 6% распространение детонации в тонком слое становится невозможным.

Анализ факторов, которые могут оказывать влияние на распространение детонации от одного кристалла тэна к другому, был произведен Линдером [26]. Он показал, что обычные тепловые характеристики флегматизатора не имеют большого значения. К таким характеристикам относятся скрытая теплота испарения и удельная теплоемкость. Сравнение предельных концентраций парафинового масла и воды, необходимых для подавления детонации мелкодисперсного тэна, показало, что распространение детонации прекращается при одинаковой толщине пленок этих жидкостей. Важным фактором является коэффициент температуропроводности, который и для масла и для воды составляет примерно  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/сек. Коэффициент температуропроводности пленки при неустановившемся тепловом импульсе длительностью в несколько микросекунд определяет профиль температур в радиальном направлении в кристалле тэна.

Результаты опытов по флегматизации ВВ водой, медицинским парафином и стеариновой кислотой позволяют предположить, что горение на поверхности может играть существенную роль даже при детонации. Это горение может возникнуть прежде, чем кристалл распадется на части (см. ниже). Однако ясно, что это довольно сложное явление требует дополнительного исследования.

### Гремучий студень

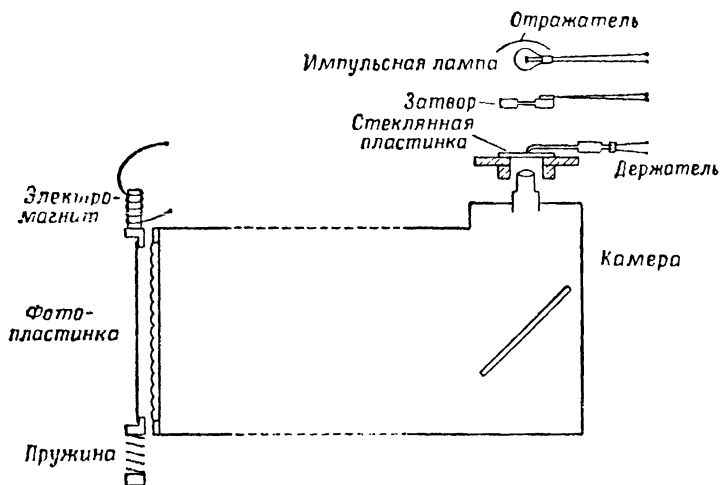
Влияние порошков инертных веществ на детонационную способность гремучего студня изучал Демпстер [24]. В качестве добавок применялись  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ . Добавление небольших количеств некоторых из этих веществ в виде мелкого порошка приводило к возникновению детонации, распространяющейся с большой скоростью, при тех диаметрах заряда, когда устойчивой обычно является детонация с малой скоростью. Добавка является сенсibilизатором в том случае, если плотность ее больше  $2,8 \text{ г/см}^3$ , а размеры частиц составляют  $0,5\text{—}10 \text{ мк}$ . Демпстер объяснил сенсibilизирующее действие этих добавок отражением ударных волн от частиц твердого вещества обратно в реакционную зону. Это отражение происходит в том случае, если плотность порошка больше плотности ВВ. Отраженная волна, особенно при взаимодействии ее в реакционной зоне с другими отраженными волнами, вызывает повышение температуры и давления. При отражении от всех частиц может выделяться количество энергии, достаточное для распространения детонации с большой скоростью. Однако возможны и другие объяснения, так что этот вопрос нельзя считать решенным окончательно.

Другой метод сенсibilизации гремучего студня заключается в том, что в него вводятся небольшие пузырьки воздуха. Это может быть сделано несколькими путями. Механизм сенсibilизации в этом случае состоит в адиабатическом сжатии захваченных газовых пузырьков.

### ГОРЕНИЕ И ВЗРЫВ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Изучение горения и детонации монокристаллов может дать ценные сведения о распространении детонации в твердом веществе. В гл. 4. было показано, что кристаллы некоторых ВВ при нагревании растрескиваются и раскалываются на мелкие кусочки по кристаллографическим плоскостям. Общая поверхность образца при этом значительно увеличивается. Установлено, что аналогичным образом ведут себя мелкие кристаллы некоторых ВВ и при горении. Горение монокристаллов [31] изучалось

с помощью камеры для микрокиносъемки, сконструированной Куртней-Прэттом [28—30]. Эта камера позволяла фотографировать явления длительностью в несколько миллисекунд и получать за это время 200 снимков с 500-кратным увеличением. Например, можно было исследовать



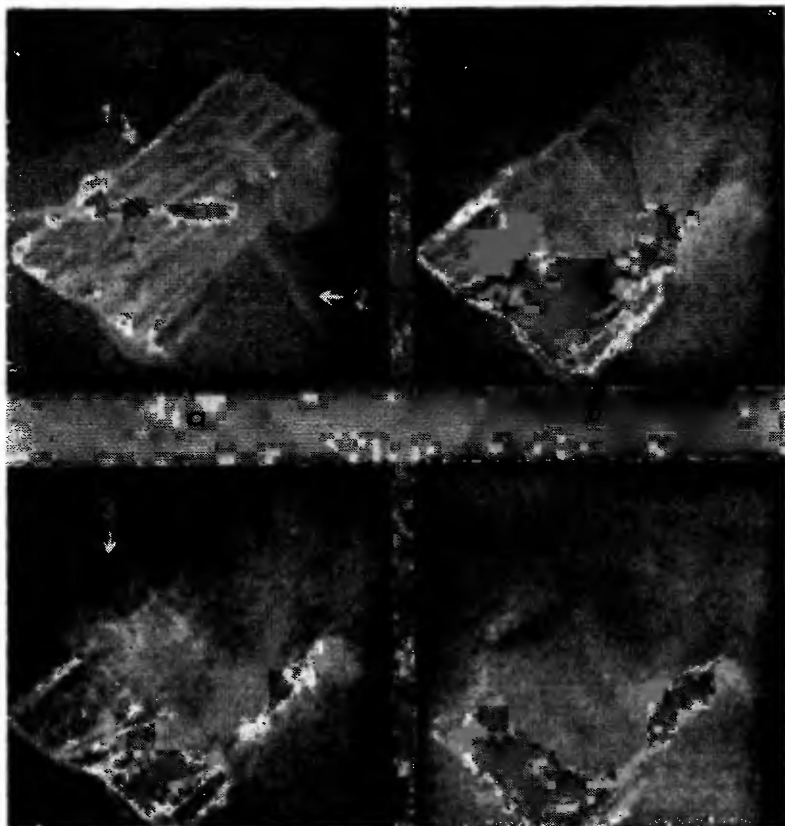
Фиг. 74. Схема установки, использовавшейся для изучения процесса горения монокристаллов.

Кристалл помещается на стеклянной пластинке и поджигается тонкой платиновой проволочкой, закрепленной в держателе. Силуэтные снимки получаются при освещении кристалла импульсной лампой с отражателем. Фотопластинка перемещается позади линзового раstra посредством электромагнита. Имеется пружина для увеличения скорости перемещения пластинки.

горение кристаллов длиной 0,1 мм. Схема установки приведена на фиг. 74. Кристаллы воспламеняли раскаленной проволочкой или светом от разряда конденсатора. Подробное описание кинокамеры можно найти в оригинальных статьях Куртней-Прэтта.

Было обнаружено, что кристаллы с дефектами при горении могут раскалываться на кусочки, которые разлетаются в стороны с большой скоростью. Часто можно заметить, что трещины распространяются впереди фронта пламени. Если кристаллы имеют сравнительно мало дефектов, то удастся определить положение фронта пламени и скорости горения. Некоторые фотографии горения кристаллов

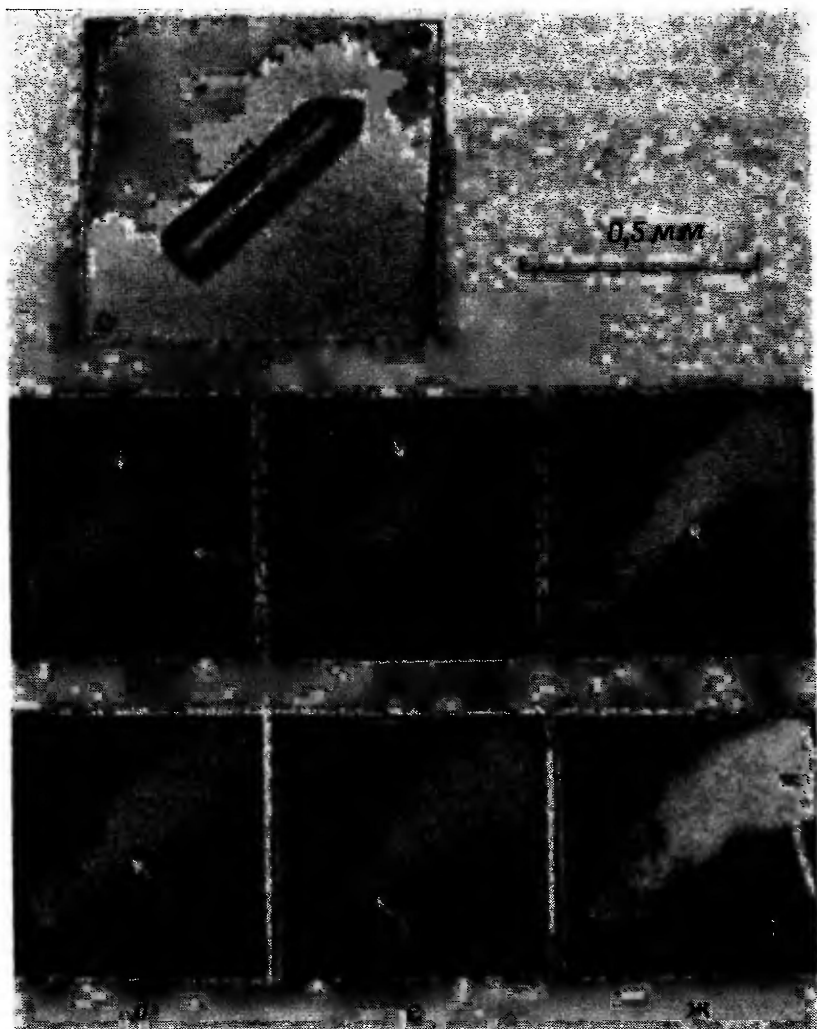
приведены на фиг. 75—79. Фиг. 75 показывает горение кристалла циануртриазида с заметными дефектами, воспламененного раскаленной платиновой проволочкой. Вид-



Ф и г. 75. Фотографии процесса воспламенения кристалла циануртриазида, поджигаемого платиновой проволочкой.  $\times 32$ .

Фотографии показывают, как кристалл дробится на кусочки; *a*—кристалл (1) с множеством дефектов, поджигаемый платиновой проволочкой (2); *b*—видно, как кусочек (3) отлетает от кристалла; *z*—остаток после сгорания кристалла.

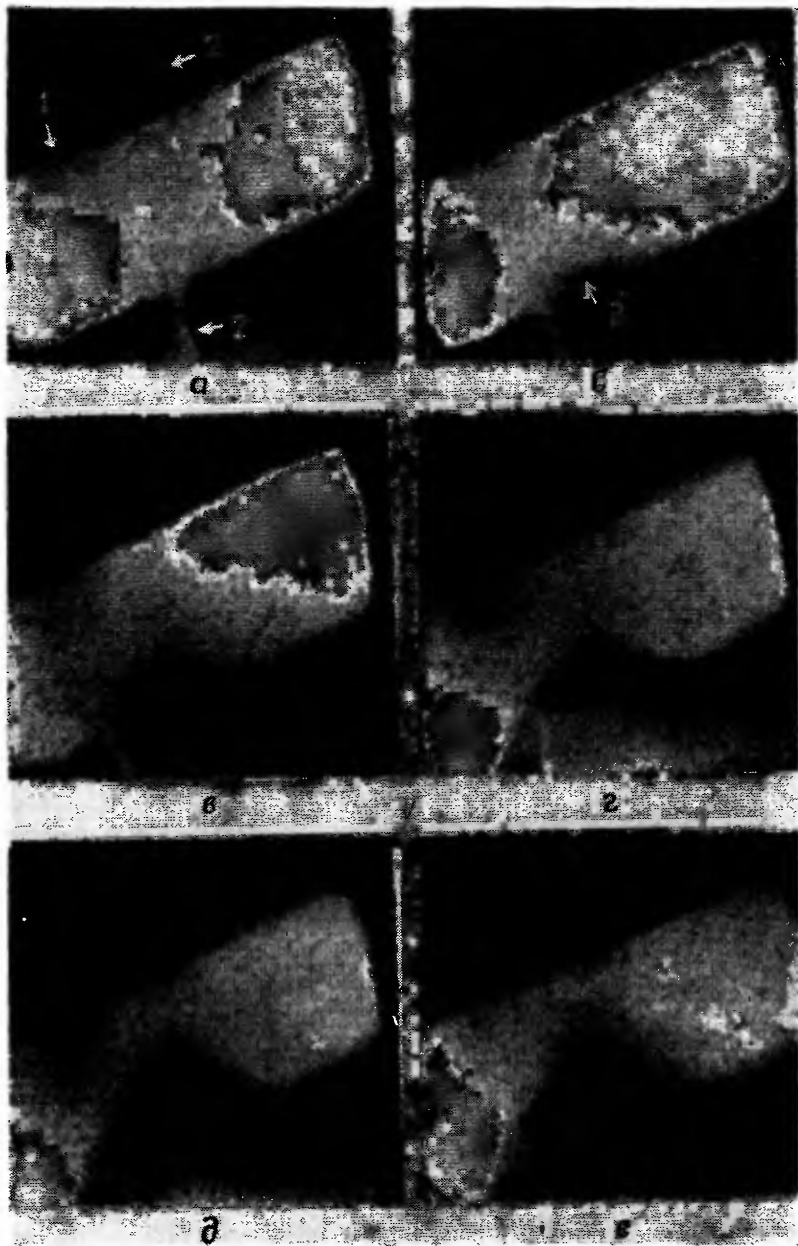
но, что кристалл раскалывается на кусочки, далеко отскакивающие от него. Раскалывание кристаллов наблюда-



Ф и г. 76. Фотографии процесса горения кристалла стифната свинца.  $\times 80$ .

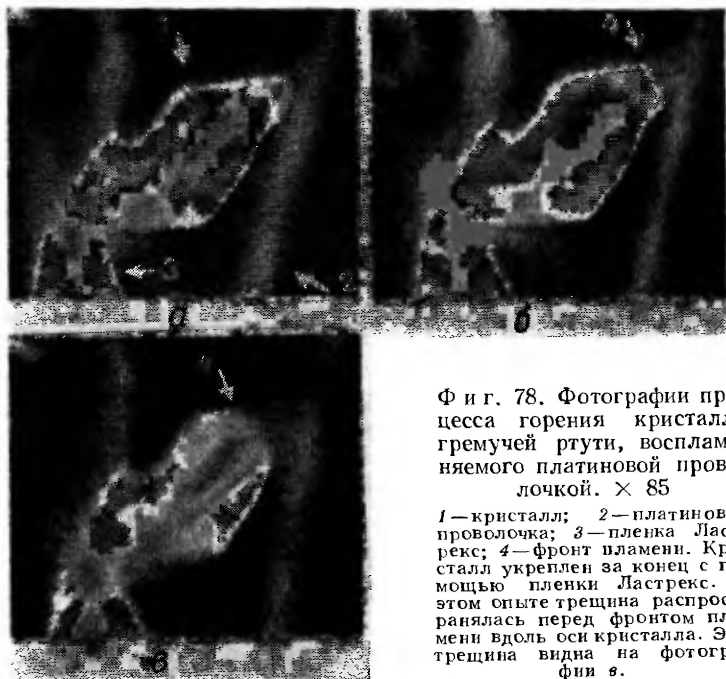
*a* — типичный кристалл (1); *b* — кристалл (1), прикрепленный к стеклянной пластинке в точке 2 и воспламененный платиновой проволочкой (3); фронт пламени находится в точке 4.





Ф и г. 77. Фотографии процесса горения кристалла тринитротриазидобензола, воспламеняемого платиновой проволочкой.  $\times 125$ . 1 — кристалл; 2 — платиновая проволочка; 3 — фронт пламени; скорость горения 0,055 м/сек.

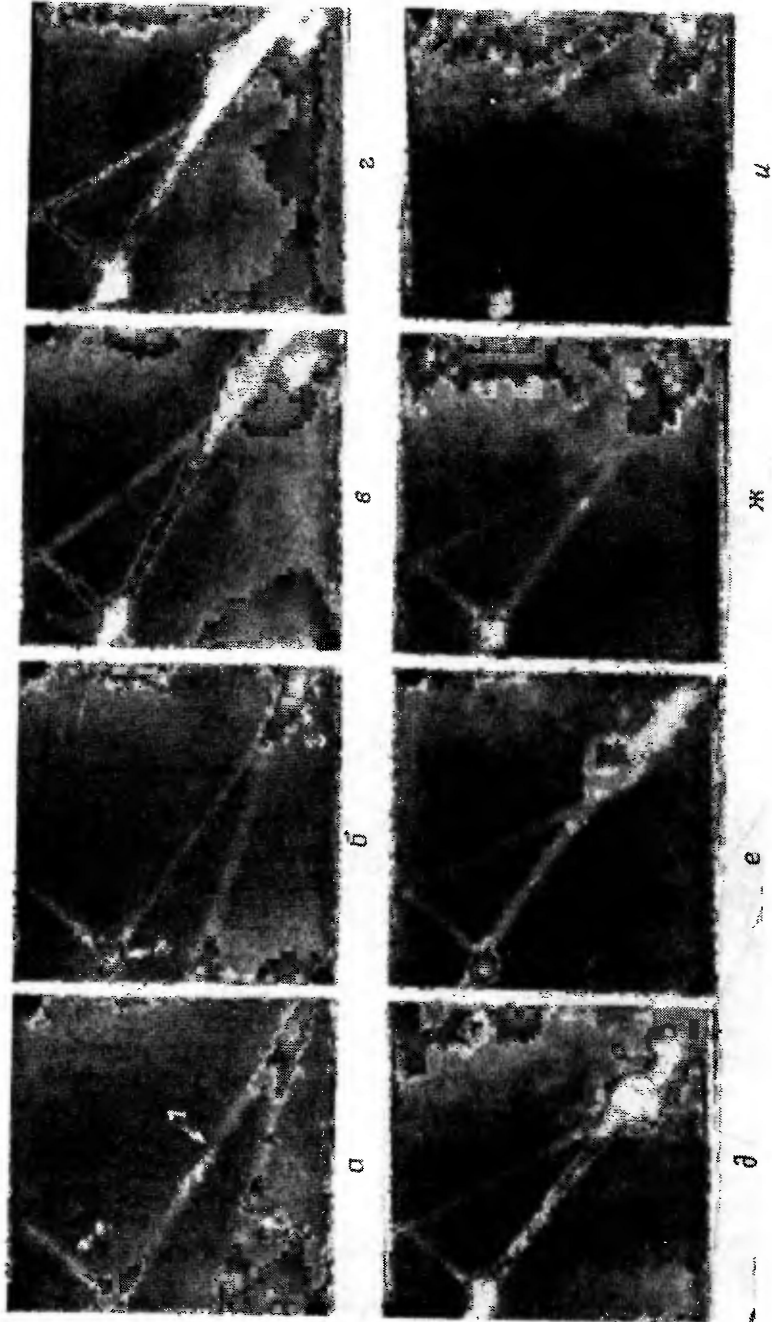
лось также в многочисленных опытах с гремучей ртутью (см. также [32]). На фиг. 76 видно, как воспламеняется и горит по всей длине со скоростью 4 м/сек кристалл стифната свинца, не содержащий заметных дефектов. Скорость горения зависит от ряда факторов. Она возрастает с увеличением диаметра и начальной температуры кристалла, что



Ф и г. 78. Фотографии процесса горения кристалла гремучей ртути, воспламеняемого платиновой провололкой.  $\times 85$

1—кристалл; 2—платиновая проволочка; 3—пленка Ластрекс; 4—фронт пламени. Кристалл укреплен за конец с помощью пленки Ластрекс. В этом опыте трещина распространялась перед фронтом пламени вдоль оси кристалла. Эта трещина видна на фотографии в.

можно объяснить уменьшением теплотерь в окружающую среду. Если диаметр кристалла достаточно велик, то горение ускоряется и может перейти во взрыв. Так, при воспламенении кристаллов циануртриазида диаметром больше 1 мм в начальный период наблюдалось самоускоряющееся горение, которое продолжалось около  $3 \cdot 10^{-4}$  сек и затем переходило во взрыв. Снимки, на которых видно горение кристаллов тринитротриазидобензола и гремучей ртути, приведены на фиг. 77 и 78.



Ф и г. 79. Фотографии процесса плавления и взрыва азид серебра.  $\times 125$ .  
 1 — иглолочки азид серебра, воспламеняемые раскаленной платиновой провололочкой; 2 — платиновая провололочка; время от начала плавления в точке 3 (фотография б) до взрыва (фотография ж) равно 0,3 мсек; остаток серебра после взрыва в и.

Скорости горения монокристаллов не очень сильно отличаются от скоростей горения тех же веществ в виде тонких слоев толщиной 0,5 мм (некоторые из имеющихся данных приведены в табл. 32).

Таблица 32

## Скорости горения монокристаллов и тонких слоев

Соединение	Монокристалл			Скорость горения, см/сек	Скорость горения тонкого слоя толщи- ной 0,5 мм, см/сек
	размеры <sup>1</sup> , мм				
	<i>l</i>	<i>w</i>	<i>t</i>		
Тринитротриазидобензол	0,56	0,25	0,1—0,2	5	3
Гремучая ртуть	0,35	0,2	~0,2	20	5
Циануртриазид	3,0	0,35	~0,35	30	~600
Стифнат свинца	3,0	0,6—0,7	0,6—1,0	100	—
	0,45	0,15	0,15	4	
	0,82	0,82	~0,4	8	

<sup>1</sup> *l*—длина; *w*—ширина; *t*—толщина.

Поведение таких соединений, температура плавления которых ниже температуры вспышки, например азид серебра, отличается от поведения веществ, которые при взрыве не плавятся. Иголочки азид серебра взрываются, если их диаметр достигает примерно 0,025 мм. Скорость распространения составляет примерно 3000 м/сек. Если диаметр кристалла равен 0,01 мм, то азид серебра в некоторых случаях горит со скоростью порядка 7 м/сек. При воспламенении очень тонких иголочек азид серебра (меньше 0,01 мм) часть кристалла вблизи раскаленной платиновой проволоки плавится, образуя каплю разлагающегося вещества. Через долю миллисекунды капля взрывается, и взрыв распространяется на остальную часть кристалла (фиг. 79). Одно из возможных объяснений этого явления заключается в том, что взрыв происходит только в том случае, когда разлагающийся кристалл азид имеет

размер не меньше критического. При плавлении кристалла диаметр капли расплавленного азида увеличивается до тех пор, пока не достигнет критического значения. После этого начинается саморазогрев разлагающегося вещества, приводящий к взрыву.

Тот факт, что азид серебра способен гореть, если толщина слоя достаточно мала, представляет значительный интерес в связи с механизмами медленного разложения и взрыва азидов. Из полученных результатов следует, что механизм медленного разложения сходен с механизмом взрыва.

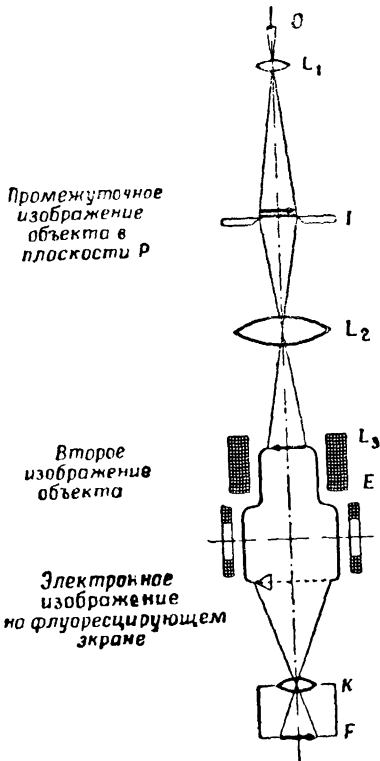
Поскольку азид серебра перед взрывом может плавиться, не исключено, что *расплавленный слой* играет определенную роль в возникновении взрыва и переходе его в детонацию с малой скоростью. Известно, что все как неорганические, так и органические одновалентные азиды перед взрывом могут плавиться. Плавление наблюдалось и в случае некоторых двухвалентных неорганических азидов. Температуры плавления органических ВВ, например тэна, конечно, значительно ниже температур вспышки. Плавление тэна перед взрывом наблюдалось рядом исследователей [33]. Подвижность частиц в жидкой или газовой фазе высокая, и условия для развития быстрых реакций здесь более благоприятны. Предполагалось [20], что переход разложения в горение или взрыв зависит от образования слоя расплавленного или испарившегося ВВ. Разумеется, могут быть и исключения. К ним относятся, например, ацетилениды и оксалаты, в случае которых наличие жидкой фазы несущественно для протекания быстрой реакции.

Из результатов опытов по распространению превращения с большими скоростями следует, что взрыв кристаллов нельзя рассматривать как однородный процесс. Если в кристаллах имеются дефекты, то при горении они растрескиваются, разрушаются и измельчаются.

### Детонация монокристаллов

Изучать детонацию монокристаллов очень трудно. Прибор, в котором можно было бы подробно исследовать этот процесс, до сих пор не разработан.

В случае твердых веществ большое влияние на ширину реакционной зоны и устойчивость детонации оказывает размер кристаллов. Эйринг и др. [35] подробно рассмотрели этот вопрос в отношении *детонации с большой скоростью*. При детонации кристаллы подвергаются действию высоких температур в течение очень короткого промежутка времени (порядка 1 мксек), и тепло не успевает проникнуть



Фиг. 80. Схема камеры со светочувствительной электронно-лучевой трубкой, преобразующей изображение с промежуточным изображением объекта в плоскости  $P$  [28—30].

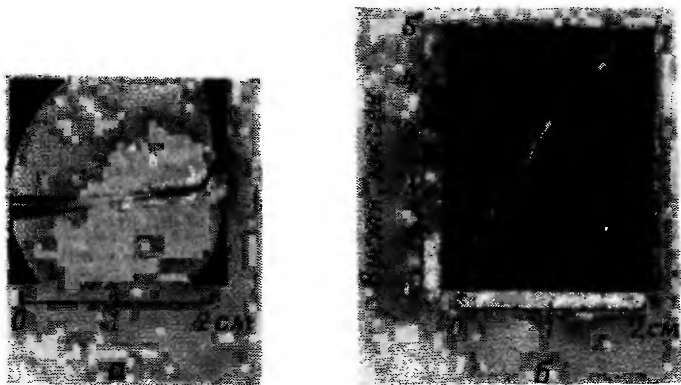
Если в плоскость  $P$  поместить щель, то эту установку можно будет использовать для итриховой съемки. При открытой в плоскости  $P$  апертуре можно получить обычные двумерные снимки при очень короткой выдержке. Помещаемый в плоскость  $P$  линзовый растр расчленяет изображение, получаемое с помощью фоточувствительного катода, на маленькие точечные элементы. При подаче на трубку напряжения развертки на флуоресцирующем экране появится серия сложных расчлененных изображений, которые можно сфотографировать, а затем выделить из них отдельные снимки.

$O$  — объект;  $L_1$  — объектив;  $L_2$  — линза с конъюгированными фокусными расстояниями 1:1;  $L_3$  — магнитная линза;  $E$  — электронно-оптический преобразователь;  $D$  — отклоняющие катушки временной развертки;  $K$  — съемочная камера;  $F$  — фотографическая эмульсия.

в них за поверхностные слои (см. гл. 3). Поверхностные слои реагируют, и реакция распространяется по кристаллу до тех пор, пока не достигнет середины. Анализ кривых, выражающих ширину реакционной зоны в виде функции радиуса кристалла, приводит к заключению, что заряд, состоящий из мелких кристаллов, всегда будет детониро-

вать устойчиво, а в случае заряда из кристаллов большего размера и крупных монокристаллов устойчивое распространение детонации не всегда возможно. Однако следует учесть, что при детонации с большой скоростью твердое вещество может разогреваться ударной волной. По детонации крупных монокристаллов проведено очень мало опытов. Полученные результаты показали, что возбудить детонацию больших (диаметром около 1 см) кристаллов тэна, гексогена и тротила очень трудно. Однако при достаточно интенсивном импульсе детонация все же возникала; монокристаллы при этом детонировали с большой скоростью [36].

Проблема *перехода* горения в детонацию и распространения *детонации с малой скоростью* в монокристаллах



Ф и г. 81. Фотографии кристалла азиды серебра.

*a*—фотография, полученная с помощью камеры со светочувствительной электронно-лучевой трубкой; *b*—фотография распространения взрыва в кристалле, полученная с помощью камеры со светочувствительной электронно-лучевой трубкой, преобразующей изображение.

отличается от проблемы распространения детонации с большой скоростью. Как указывалось выше, распространение детонации с малой скоростью зависит от образования очагов разогрева или реакционных центров перед фронтом пламени. Это могут быть газовые включения или измельченные ударной волной кусочки твердого вещества, которые

затем попадают в пламя. Поэтому, естественно, возникает вопрос, может ли распространяться по монокристаллу детонация с малой скоростью, если он идеален и не содержит никаких дефектов [34]. Ответ отнюдь не очевиден. В настоящее время имеются сведения о том, что такая детонация с большим трудом распространяется по однородным монокристаллам, хотя внутри кристалла может существовать некоторая неоднородность. Таким образом, как указывалось выше, большие монокристаллы таких веществ, как тэн, очень мало чувствительны к удару. Распространение детонации становится возможным только тогда, когда в кристалле имеются воздушные пузырьки или когда кристалл дробится на кусочки, которые попадают во фронт пламени. С другой стороны, Деб [37] показал, что небольшие монокристаллы тэна (длиной около 5 мм и диа-



Фиг. 82. Взрыв азида свинца, сфотографированный с помощью камеры Куртней-Прэтта [28—30].

Скорость детонации составляет примерно 2000 м/сек; стадии горения не наблюдается. Эта фотография изображения, появляющегося на светящемся экране, показывает распространение детонации на 4 мм по обе стороны от места ее возникновения

метром около 1 мм), не содержащие видимых воздушных пузырьков, могут детонировать со скоростью около 1500 м/сек. До сих пор не известно, дробится ли твердое вещество ударной волной впереди реакционной зоны. Выяснить это можно будет с помощью высокоскоростной фотографии.

Детонация монокристаллов азида серебра [38] изучалась с помощью камеры со светочувствительной катодной трубкой, приспособленной для штриховой съемки [28—30]. Схема камеры приведена на фиг. 80. Фотография кристалла (полученная с помощью камеры со светочувствительным катодом) показана на фиг. 81, а. Открытый кристалл вос-



пламенялся с одного конца раскаленной проволокой. На фиг. 81, б можно видеть распространение взрыва. Очевидно, сразу же после воспламенения возникает устойчивая детонация со скоростью примерно 4400 м/сек. Таким образом, скорость распространения в крупном компактном кристалле в этих условиях больше чем вдвое превышает скорость детонации тонкого слоя азида, состоящего из мелких кристаллов.

Следует также отметить, что свет при детонации кристалла излучается неравномерно: в некоторых областях, которые, вероятно, соответствуют разрывам в кристалле, он более яркий. Это явление имеет общий характер и позволяет предположить, что большая часть света, излучаемого при детонации взрывчатого вещества, обусловлена прохождением ударных волн через газовые пузырьки, дефекты и разрывы в кристалле. Этот вопрос уже рассматривался выше.

Переход горения в детонацию в монокристаллах и образование ударной волны нельзя описать так же, как в случае тонких слоев или прессованных пластинок (см. стр. 203). Проникновение газа в поры и образование пылегазовой взвеси исключаются<sup>1</sup>, поэтому должен быть предложен другой механизм. Одна из возможностей заключается в образовании расплавленного слоя. Этот вопрос рассматривался выше, в частности в разделе, посвященном детонации азидов.

### Сенсибилизация азидов

Влияние введения примесей в неорганические азиды описано в гл. 3. Присутствие частиц серебра в монокристалле азид серебра приводит к увеличению скорости детонации [39]. Введение в кристаллы азид свинца частиц графита также увеличивает скорость детонации свободного тонкого слоя его. Эти явления пытались объяснить увеличением

---

<sup>1</sup> Это неверно. Диспергирование вещества и образование пылегазовой взвеси могут происходить и при горении монокристалла, например, за счет неравномерного развития реакции в твердом веществе или в результате растрескивания кристалла под действием теплового удара. — *Прим. перев.*

количества электронных ловушек в системе. Однако очевидно, что для решения этого вопроса и вопроса о механизме ускорения рассмотренных выше реакций необходимо дальнейшее проведение исследований.

### ВЫВОДЫ

Результаты исследования перехода горения в детонацию с малой скоростью в тонких слоях твердых веществ позволяют сделать ряд важных выводов.

Первый из них заключается в том, что детонация соединений, разлагающихся по простому механизму, например неорганических азидов, может возникать сразу же после инициирования (в пределах  $10^{-7}$  сек). Более сложные вещества могут либо детонировать, либо гореть в зависимости от условий.

Распространение детонации с малой скоростью определяется тремя факторами:

1. Сжатием газовых пузырьков ударной волной перед реакционной зоной. Эти очаги разогрева становятся новыми центрами разложения и, таким образом, обеспечивают распространение ударной волны.

2. Дроблением твердого вещества на мелкие кусочки, попадающие в реакционную зону. Поверхность вещества сильно увеличивается, и скорость реакции может стать большой.

3. В случае некоторых веществ очаги разогрева перед реакционной зоной могут образоваться при трении кристаллов друг о друга.

Три этих фактора, по существу, сходны с теми, которые рассматривались в гл. 5 по инициированию взрыва твердых веществ ударом. Поскольку детонация развивается как поверхностное горение, скорость ее будет зависеть от характера поверхности твердых частиц. Некоторые вещества перед взрывом или детонацией плавятся и испаряются, а детонация в жидкой или газовой фазе может развиваться быстрее, чем в твердой. На характеристики горения влияют также инертные вещества, покрывающие поверхность кристаллов. Добавление разбавителей к таким веществам, как тэн, может практически полностью подавить их способность детонировать.

Показано, что монокристаллы с дефектами при горении растрескиваются, при этом образуется большая поверхность. Изучалась также детонация больших монокристаллов вторичных ВВ, например тэна. Результаты опытов показали, что инициировать детонацию в больших кристаллах, не содержащих заметных дефектов, очень трудно. Еще не известно, происходит ли при детонации таких кристаллов дробление вещества впереди фронта пламени, как описано выше, или нет.

Совершенно очевидно, что картина горения твердых веществ и распространения в них детонации с малой скоростью далеко еще не выяснена. Приведенные выше теоретические соображения можно считать лишь очень общими, поэтому необходимо иметь как можно больше количественных данных. Дальнейшее усовершенствование приборов и методов исследования поможет внести реальный вклад в развитие этой интересной области науки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor J., *Detonation in Condensed Explosives*, Oxford University Press, 1952.
2. Eyring H., Powell R. E., Duffey G. H., Parlin R. B., *Chem. Revs.*, **45**, 69 (1949).
3. Зельдович Я. Б., Компанеев А. С., *Теория детонации*, Гостехиздат, 1955.
4. Pease R. N., Ed., *Combustion Processes*, Oxford University Press, 1956, Part 5; *Процессы горения*, Физматгиз, М., 1961.
5. Bowden F. P., Williams H. T., *Proc. Roy. Soc.*, **208A**, 176 (1951).
6. Williams H. T., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1951.
7. Bentur S., Ish-Shalom M., Lenji L., Trocker Y., *Proc. Roy. Soc.*, **230A**, 33 (1955).
8. Bowden F. P., Gurton O. A. J., *Proc. Roy. Soc.*, **198A**, 350 (1949).
9. Bowden F. P., Yoffe A. D., *Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids*, Cambridge University Press, 1952; Боуден Ф., Иоффе А., *Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах*, Издательство иностранной литературы, 1955.
10. Андреев К. К., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957); *Изв. АН СССР, отд. техн. наук, Энергетика и автоматика*, № 4, 188 (1959).
11. Ратнер С. Б., *Acta Phys.-Chim. URSS*, **22**, 357 (1947); см. *ЖФХ*, **20**, 1377 (1946).

12. Selberg H. L., *Appl. Sci. Res.*, **5A**, 450 (1955).
13. Bowden F. P., Williams H. T., *Research*, **4**, 339 (1951).
14. Gurton O. A. J., 2nd ONR Conference on Detonation, Washington, 1955.
15. Cottrell T. L., Gibb J. G., *Nature*, **178**, 814 (1956).
16. Muraour H., *Chim. et Ind.*, **47**, 3 (1942).
17. Michael-Levy A., Muraour H., *C. R.*, **202**, 755 (1936).
18. Paterson S., *Nature*, **167**, 479 (1951).
19. Gibson F. C., Bowser M., Summers C. R., Scott F., Cooper J. C., Mason C. M., 2nd ONR Conference on Detonation, Washington, 1955, p. 39; *J. Appl. Phys.*, **29**, 628 (1958).
20. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
21. Gray P., Waddington F. C., 27th International Congress on Industrial Chemistry, Brussels, September 1954, p. 125.
22. Bowden F. P., McLaren A. C., *Nature*, **175**, 631 (1955).
23. Jones H., *Proc. Roy. Soc.*, **189A**, 415 (1947).
24. Dempster P. B., *Disc. Faraday Soc.*, **22**, 172 (September 1956).
25. Williams H. T., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1951.
26. Linder P., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
27. Stromsoe, University of Cambridge (неопубликованная работа, 1958).
28. Courtney-Pratt J. S., 2nd International Symposium on Photography, Paris, 1954; 2nd ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955.
29. Nethercot W., *The Times Science Review*, Winter, 1954, p. 17.
30. Courtney-Pratt J. S., Thackeray D. P. C., Apparatus for High Speed Photography 1956, Research Laboratory for the Physics and Chemistry of Surfaces, Department of Physical Chemistry, Cambridge; *J. Photog. Sci.*, **1**, 21 (1953); *J. Photog. Sci.*, **2**, 32 (1957); *Research*, **2**, 287 (1949); *J. Photog.*, **92B**, 137 (1952).
31. Evans B. L., Yoffe A. D., *Proc. Roy. Soc.*, **238A**, 325 (1956).
32. Garner W. E., Hailes H. R., *Proc. Roy. Soc.*, **139A**, 576 (1933).
33. Johansson C. H., Persson A., Selberg H. C., Sixth Symposium (International) on Combustion, N. Y., 1957.
34. Yoffe A. D., *Disc. Roy. Soc.* (1957).
35. Eyring H., Powell R. E., Duffey G. H., Parlin R. B., *Chem. Revs.*, **45**, 69 (1949).
36. Campbell A. W., Malin M. E., Holland T. E., 2nd ONR Symposium on Detonation, Washington, 1955, p. 336.

37. Deb S. K., University of Cambridge (неопубликованная работа, 1957).
38. Rogers G. T., University of Cambridge (неопубликованная работа, 1954).
39. Deb S. K., Evans B. L., Yoife A. D., *Nature*, **180**, 294 (1957).
40. Martin A. R., Yallop H. J., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 264 (1958).
41. Розинг В., Харитон Ю. Б., *ДАН СССР*, **26**, 360 (1940); Харитон Ю. Б., Вопросы теории ВВ, **1**, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 7.

## БИБЛИОГРАФИЯ

- Jones G. A., *High Speed Photography*, Chapman and Hall, 1952.
- Chesterman W. D., *The Photographic Study of Rapid Events*, Oxford University Press, 1951.
- Courtney-Pratt J. S., *Rep. Progr. Phys., The Phys. Soc., Ltd.*, **20**, 379 (1957).
- Saxe R. F., Chippendale R. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, 336 (1955).
- Saxe R. F., 3-rd International Congress on High Speed Photography, Butterworths Scientific Publications, 1956, Paper Z181.
- Brixner B., 2-nd International Symposium on Photography, Paris, 1956, p. 108.
- Zernow L., Hauver G. E., 3rd International Congress on High Speed Photography, Butterworths Scientific Publications, 1956, Paper № 66.
- Beckman, Whitley, *High Speed Framing Cameras*, Beckman and Whitley Inc., Saw Carlos, California.

# Приложения

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

### Температура самовоспламенения [1]

Соединение	Минимальная температура самовоспламенения, °С	Температура самовоспламенения с задержкой в 1 сек., °С
Азид свинца . . . . .	315	340
Стифнат свинца . . . . .	280	320
Тетрил . . . . .	265	300
Тэн . . . . .	215	255
Нитроглицерин . . . . .	210	220
Гремучая ртуть . . . . .	175	240

Другие значения температур самовоспламенения могут быть найдены в гл. 3, 5 и 6. Они не всегда совпадают друг с другом. Температура самовоспламенения зависит от таких факторов, как теплопроводность нагреваемого сосуда и газа, находящегося в этом сосуде, величина навески, скорость нагревания, степень измельчения твердого вещества и т. д. Температуры вспышки некоторых неорганических азидов приведены в обзоре [2]<sup>1</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Henkin H., *Ind. Engng. Chem.*, 44, 1391 (1952).
2. Andrieth L. F., *Chem. Revs.*, 15, 169 (1934).

<sup>1</sup> См. также книгу К. К. Андреева «Термическое разложение и горение взрывчатых веществ», М., 1957, стр. 278. — *Прим. перев.*

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Уравнения скорости реакции и энергия активации  
термического разложения некоторых неорганических  
азидов [1, 2]

Азид	Вид кинетического уравнения	Энергия активации, ккал/моль	Источник
AgN <sub>3</sub>	Уравнение мономолекулярной реакции . . . . .	40	[2]
		29	[9]
		44 (ниже 190°)	[10]
		31 (выше 190°)	[10]
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$p = kt$ . . . . .	38	[3]
	Уравнение мономолекулярной реакции . . . . .	37	[3]
NaN <sub>3</sub>	$p = kt$ . . . . .	34	[4]
KN <sub>3</sub>	$p = kt$ . . . . .	36	[4]
	(Некатализированная реакция) . .	49	[5]
Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(В парах К) . . . . .	41,5	[5]
	$\lg p = kt + C$ . . . . .	21	[6]
Sr(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Уравнение мономолекулярной реакции . . . . .	27	[6]
	$\lg p = kt + C$ . . . . .	20	[7]
Ca(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\lg p = kt + C$ . . . . .	18	[8]
	Уравнение мономолекулярной реакции . . . . .	19	[8]
CuN <sub>3</sub>	$p = [k(t - t_0)]^{1/3}$ . . . . .	26,5	[11]

## ЛИТЕРАТУРА

1. Waddington T. C., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1955.
2. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **241A**, 110 (1957).
3. Audubert R., *J. Chem. Phys.*, **49**, 275 (1952).
4. Garner W. E., Gomm A. S., *J. Chem. Soc.*, 2123 (1931).
5. Garner W. E., Marke D. J. B., *J. Chem. Soc.*, 657 (1936).
6. Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **215A**, 265 (1952).

7. Harvey, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 653 (1933).
8. Maggs J., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 433 (1939).
9. Marke D. J. B., *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 770 (1937).
10. Garner W. E., Ed., *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Scientific Publications, 1955, p. 238; Гарнер В. Е., *Химия твердого состояния*, Издательство иностранной литературы, 1961.
11. Bartlett B. E., Tompkins F. C., Young D. A., *Disc. Roy. Soc.* (May 1957).
12. Singh K. (будет опубликовано, 1958).



## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

## Термохимия неорганических азидов [1, 2, 8]

Теплоты образования $\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ , ккал/моль	
$\text{HN}_3$ газ. . . . .	.71,66
$\text{HN}_3$ жидк. . . . .	.64,37
$\text{LiN}_3$ . . . . .	2,58
$\text{NaN}_3$ . . . . .	5,08
$\text{KN}_3$ . . . . .	0,33
$\text{RbN}_3$ . . . . .	-0,07
$\text{CsN}_3$ . . . . .	-2,37
$\text{NH}_4\text{N}_3$ . . . . .	.26,79
$\text{CaN}_6$ . . . . .	.11,03
$\text{SrN}_6$ . . . . .	1,72
$\text{BaN}_6$ . . . . .	-5,32
$\text{CuN}_3$ . . . . .	67,23
$\text{CuN}_6$ . . . . .	140,4
$\text{AgN}_3$ . . . . .	74,17
$\text{Hg}_2\text{N}_6$ . . . . .	141,5
$\text{TlN}_3$ . . . . .	55,78
$\text{PbN}_6$ . . . . .	115,5
$\text{CdN}_6$ . . . . .	~108
$\text{N}_{3\text{газ.}}$ (азидный радикал) 116 $\text{N}_3^-$ газ. 45 } $\text{N}_3^+$ газ. 388 } [3]	
<p>Примечание. Индексы обозначают газообразные и жидкие вещества; остальные вещества кристаллические. Для перевода в электроновольты: <math>1\text{эв} = 23,05</math> ккал.</p>	

Теплоты разложения азидов —  $\Delta H$ ,  
ккал/моль

Азид	Разложение до металла	Разложение до нитрида
$\text{LiN}_3$ . . . . .	2,6	18,8
$\text{CaN}_6$ . . . . .	11,0	45,4
$\text{SrN}_6$ . . . . .	1,7	32,8
$\text{BaN}_6$ . . . . .	-5,3	23,6
$\text{PbN}_6$ . . . . .	115	
$\text{TlN}_3$ . . . . .	56	
$\text{AgN}_3$ . . . . .	74	
$\text{CuN}_3$ . . . . .	67	
$\text{CuN}_6$ . . . . .	140	
$\text{Hg}_2\text{N}_6$ . . . . .	141	

## Энергия кристаллической решетки, ккал/моль

LiN <sub>3</sub> . . . . .	194	RbN <sub>3</sub> . . . . .	152
NaN <sub>3</sub> . . . . .	175	CsN <sub>3</sub> . . . . .	146
KN <sub>3</sub> . . . . .	157		
NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> . . . . .	175	CaN <sub>6</sub> . . . . .	517
CuN <sub>3</sub> . . . . .	227	SrN <sub>6</sub> . . . . .	494
AgN <sub>3</sub> . . . . .	205	BaN <sub>6</sub> . . . . .	469
TlN <sub>3</sub> . . . . .	163,5	PbN <sub>6</sub> . . . . .	516

## Теплоты образования некоторых неустойчивых веществ

 $\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ , ккал/моль

Нитроглицерин . . . . .	Жидкие вещества	-85,4
Метилнитрат . . . . .		-35,4
Этилнитрат . . . . .		-45,8
Пропилнитрат . . . . .		-48
Гремучая ртуть . . . . .		+64,5
Тринитротриазидобензол . . . . .		+272
Стифнат свинца . . . . .		+107
Гексоген . . . . .	Твердые вещества	+14,4; +20,6
Тэн . . . . .		-126,7; -122,5
Тетрил . . . . .		+8
Тротил . . . . .		-10,2; -13,5
CaC <sub>2</sub> . . . . .		- 15
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> . . . . .		+ 83,9
NJ <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub> . . . . .		+ 35

Примечание. См. также работы Грея [4], Грея, Иоффе и Розслаара [5], Альтмана и Пеннера [6], а также таблицы термодинамических свойств [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gray P., Waddington T. C., *Proc. Roy. Soc.*, **235A**, 106, 481 (1956).
2. Handbook of Physics and Chemistry, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio.
3. Franklin J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 298 (1958).
4. Gray P., *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 344 (1956).
5. Gray P., Yoffe A. D., Roselaar L., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1496 (1955).
6. Altman D., Penner S. S., Combustion Processes, Oxford University Press, 1956; Процессы горения, Физматгиз, М., 1961.
7. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Inst. Tech. Press, Pittsburgh, 1953.
8. Geckler R. O., AGARD Report 1953.
9. Meldrum F. R., *Proc. Roy. Soc.*, **174A**, 410 (1940).
10. Garner W. E., *Sci. Progr.*, **33**, 209 (1938).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

## Теплоемкости некоторых взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Начальная температура, °С	Удельная теплоемкость, кал/г × град	Источник
Азид свинца . . . . .	100	0,100	} [1]
	200	0,117	
	250	0,116	
Гремучая ртуть . . . . .	110	0,119	
	125	0,120	
Тетразен . . . . .	100	0,367	
Стифнат свинца . . . . .	100	0,164	
	200	0,191	
Ацетиленид серебра . . . . .	95	0,0834	
	—	0,0815	
Азид серебра . . . . .	250	0,117	
Тетрил . . . . .	—	0,225	} [2]
Пикриновая кислота . . . . .	—	0,26	
Нитроглицоль . . . . .	—	0,4	
Тэн . . . . .	115	0,272	
Тротил . . . . .	—	0,35	
Нитроглицерин . . . . .	100	0,30	

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yuill A. M., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1953.
2. Беляев А. Ф., Матюшко Н., ДАН СССР, 30, 629 (1941).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

## Твердость кристаллов взрывчатых веществ

Взрывчатое вещество	Вес груза, г	Твердость по Виккерсу $H_V$ , кг/мм <sup>2</sup>	Источник
Азид серебра . . . . .	330	40	[1]
	50	52	
$\alpha$ -Азид свинца . . . . .	50	114	
	20	103	
$\beta$ -Азид свинца . . . . .	5	65	
Циануртриазид . . . . .	20	8	
Тэн . . . . .	20	14,7	[3]
	10	18,4	
Азид калия . . . . .	100	30—35	

Взрывчатое вещество	Индексы кристаллической формы Миллера	Твердость по Виккерсу $H_V$ [2] при весе груза	
		1 г	10 г
Гремучая ртуть . . . . .	0 1 0	13,5	14,4
	1 1 1	12,3	19,9
$\alpha$ -Азид свинца . . . . .	0 1 1	80	144
	0 1 3		
	1 2 0	99	165

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yuill A. M., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1953.
2. Todd G., Parry E., *Nature*, **181**, 260 (1958).
3. Wynne-Williams D. E. (неопубликованная работа).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

## Коэффициенты теплопроводности прессованных таблеток

Взрывчатое вещество	Средняя температура, °С	Плотность таблетки, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности и. <sup>4</sup> кал/см·сек × град	Источник
γ-Азид свинца . . . . .	45	3,62	4	} [1]
Азид таллия . . . . .	65	4,6	8	
Азид бария . . . . .	80	2,75	11	
Азид натрия . . . . .	68	1,765	25	
Тэн . . . . .	77	2,46	6	
Гремучая ртуть . . . . .	—	—	2,9	} [2]
Пикриновая кислота . . . . .	—	—	2,4	
Тетрил . . . . .	—	—	2,3	

Примечание. Данных по теплопроводности монокристаллов в литературе нет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. McLagen A. C. (неопубликованная работа, 1955).
2. Беляев А. Ф., Матюшко Н., ДАН СССР, 30, 679 (1941).

### ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Низкочастотные диэлектрические постоянные  $K$   
некоторых азидов металлов  
и трифенилметилазида

Азид	Частота, Мгц	$K$	Источник
$\text{NaN}_3$ . . . . .	1,35	6,0	} [1,2]
$\text{KN}_3$ . . . . .	50	6,9	
$\text{PIN}_3$ . . . . .	1,35	11,5	
$\text{AgN}_3$ . . . . .	1,35	9,4	
$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	1,5	7,7	
$\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ . . . . .	1,5	3,8	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}_3$ . . . .	1,2	2,1	[2]

### ЛИТЕРАТУРА

1. McLaren A. C., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
2. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Волновые числа характеристических колебаний иона  
и радикала азида<sup>1</sup>

Твердое соединение	Асимметричные колебания $\nu_3, \text{см}^{-1}$	Симметричные колебания $\nu_1, \text{см}^{-1}$	Деформационные колебания $\nu_2, \text{см}^{-1}$	Источник
LiN <sub>3</sub> . . . . .	2092	1369	635	[1—3]
NaN <sub>3</sub> . . . . .	2128	1358	639	
KN <sub>3</sub> . . . . .	2041	1344	645	
RbN <sub>3</sub> . . . . .	2024	1339	642	
CsN <sub>3</sub> . . . . .	2062	1329	635	
TlN <sub>3</sub> . . . . .	1857	—	636	
AgN <sub>3</sub> . . . . .	2073 и 1960	1334	631	
Ca(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2114	1381	638	
Sr(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2096	1373	635	
Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2123 и 2083	1354	650 : 637	
$\alpha$ -Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2080	1351	630	
NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> . . . . .	2050	1343	664 : 652	
NN <sub>3</sub> . . . . .	2140	1274	657 (738)	
CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> . . . . .	2143	1295	—	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CN <sub>3</sub> . . . . .	2105	1257	632 (620)	[4]
N <sub>3</sub> (радикал) . . . . .	2150	—	—	[5]

<sup>1</sup> Значения частот инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния взяты из работ Уоддингтона [1] и Мура [2]. См. также работу Грея и Уоддингтона [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Waddington T. C., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1955.
2. Moore P. W. J., Ministry of Supply Report (Unclassified) № 23/R/55.
3. Gray P., Waddington T. C., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 901 (1957).
4. Evans B. L., Ph. D. Thesis, Cambridge, 1957.
5. Milligan D. E., Brown H. W., Pimentel G. C., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1080 (1956).



## О Г Л А В Л Е Н И Е

От Издательства . . . . .	5
Предисловие к русскому изданию . . . . .	7
Предисловие к английскому изданию . . . . .	9
Наименования и формулы некоторых соединений . . . .	11
Г л а в а 1. Введение . . . . .	15
Г л а в а 2. Медленное разложение кристаллов . . . . .	22
Г л а в а 3. Тепловой взрыв . . . . .	42
Г л а в а 4. Строение и устойчивость неорганических соединений . . . . .	79
Г л а в а 5. Иницирование взрыва ударом . . . . .	97
Г л а в а 6. Иницирование взрыва светом . . . . .	141
Г л а в а 7. Разложение и воспламенение при действии ядерных частиц и ионизирующих излучений	179
Г л а в а 8. Спонтанный взрыв . . . . .	193
Г л а в а 9. Быстрое развитие взрыва . . . . .	202
П р и л о ж е н и я . . . . .	232