



(12) 发明专利申请公开说明书

(11) CN 85 1 05516 A

CN 85 1 05516 A

(43) 公开日 1987年2月1日

(21) 申请号 85 1 05516

(22) 申请日 85.7.20

(71) 申请人 甘肃省化工研究院

地址 甘肃省兰州市城关区古城坪一号

(72) 发明人 段宝如 陈福波 夏雄兵 于永忠

(74) 专利代理机构 兵器工业部专利代理事务所

代理人 王维新

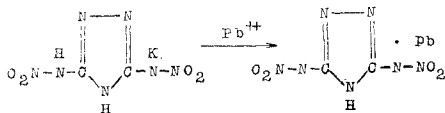
(54) 发明名称 二硝基胍唑铅的合成方法

(57) 摘要

本发明合成了一种新的起爆药二硝基胍唑铅(3,5-二(硝氨基)-1,2,4-三唑铅),同时还提出了一条用胍唑直接硝化法制取二硝基胍唑钾,再由二硝基胍唑钾制取二硝基胍唑铅的合成路线。直接硝化法改进了原有的二硝基胍唑钾合成方法,产率提高6~30倍。以二硝基胍唑钾作为原料,通过置换反应制取二硝基胍唑铅,则是本发明首次提出的任务。本发明的合成方法适合于工业化生产。

242/87101870/20

4. 一种合成二硝基胍唑铅的方法，其特征是：以二硝基胍唑钾为原料，用铅离子置换其中的钾离子生成所说的二硝基胍唑铅，其反应式为：



2. 如权利要求1所述的方法，其特征是：先将二硝基胍唑钾溶于水，然后搅拌中缓慢加入含铅离子的溶液。

3. 如权利要求2所述的方法，其特征是：用水量40倍于二硝基胍唑钾的重量，反应过程中温度保持在75°~85℃之间，比较好的含铅离子溶液是硝酸铅溶液。

4. 一种按照权利要求2或者3所述的方法合成的三硝基胍唑铅颗粒，其特征是：80%的颗粒度在30~80微米之间。

5. 一种合成所说的二硝基胍唑钾的方法，其特征在于：利用浓硫酸和浓硝酸对胍唑直接硝化生成二硝基胍唑，然后在含钾离子的溶液中进行成盐反应得到二硝基胍唑钾。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征是：先将胍唑均匀分散在浓硫酸中，再缓慢滴入浓硝酸进行硝化，然后将全部硝化液缓慢加入含钾离子的冰水溶液中，硝化过程每用一摩尔硝酸须用六摩尔硫酸。

7. 如权利要求5或者6所述的方法，其特征是：硫酸浓度为7.5~8.5%，硝酸浓度为80%以上，分散胍唑时硫酸的温度控制在0°~5℃之间，硝化温度保持在-5~-15℃范围内，硝化时间1.5~7小时，用硫酸钾向反应提供钾离子。

二硝基胍唑钾的合成方法

本发明涉及有机化学中含能材料的合成方法：尤其是用于引发其他含能材料的化合物的合成方法。

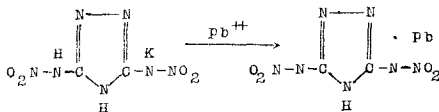
二硝基胍唑钾(3,5—二(硝氨基)—1,2,4—三唑钾)是在研究有机化学反应的过程中得到的一种副产物。其合成路线在1953年Journal of the American Chemical Society, Vol. 75, pp953~962上有详细报道。已有的合成路线反应复杂、操作步骤多、反应时间长，而且由于反应本身的限制，总产率很低，成本不易降低。因此，该合成路线对于研究反应是有价值的，而对于工业生产则不大适用。关于二硝基胍唑钾的性能和可能的用途，上述文献未作讨论。在本发明之前它一直未引起人们的注意。

本发明人注意到二硝基胍唑钾带有两个硝基。对其性能进行研究后发现，因为二硝基胍唑钾含有占分子量17%的钾离子，影响了其爆炸能量，而且感度较高，不适合作为常规使用的猛炸药。如果将其作为起爆药使用，又因为它的火焰感度较低，爆炸传播性不好而不能满足要求。此外，该化合物呈酸性，与金属相容性差，而且有水溶性，这些都是作为爆炸材料所应当避免的。

发明人的目的在于合成一种二硝基胍唑的重金属(例如铅)盐，以便得到一种性能、尤其是各项感度指标优于二硝基胍唑钾的化合物。因此提出本发明的任务是：设计一种化学方法，利用二硝基胍唑钾作为原料，通过引入铅离子来改善感度，形成一种新的爆炸性物质二硝基胍唑铅(3,5—二(硝氨基)1,2,4—三唑铅)。

为了给生产二硝基胍唑铅提供原料，必须改进原有的二硝基胍唑钾合成方法。本发明进一步的目的是：找到一种新的二硝基胍唑钾合成路线，它必须便于进行工业化生产，不存在原有合成路线存在的问题，并且容易与二硝基胍唑铅的制备方法相结合，形成一种完整的合成二硝基胍唑铅的方法。

本发明利用如下反应实现了上述第一个任务：



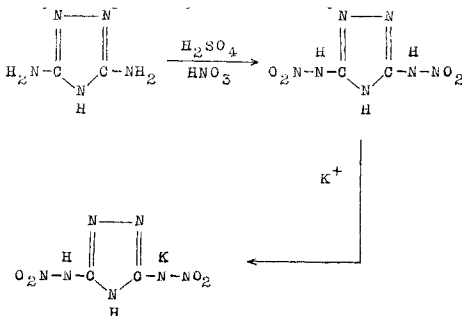
其方法是：以二硝基胍唑钾作为原料，利用盐类的置换反应，用铅

离子置换二硝基胍唑钾中的钾离子，生成所需产物二硝基胍唑铅。
上述反应是在水中进行的，操作过程是：先将二硝基胍唑钾全部溶于水中，为增加溶解效果，可以提高水的温度。搅拌下加入含铅离子的溶液，有黄色沉淀生成。滤取该沉淀，经水洗至PH值约等于7，便得到黄色二硝基胍唑铅颗粒。

上述制取二硝基胍唑铅的方法只利用了简单的化学反应，操作过程也不复杂，全部操作都是化学专业一般技术人员所掌握的方法。反应条件没有特殊要求，极易进行工业化生产。该方法制得的二硝基胍唑铅为黄色颗粒，80%的颗粒度在30~80微米之间，流散性良好，对火工品装药操作有利。该产品的热安定性和化学安定性好，几乎难溶于一切溶剂。具有爆炸性质，爆速和爆热均满足对起爆药的要求。火焰感度、针刺感度和静电感度都比较理想，可作为各种火工品装药的构成成份，尤其是有可能作为一种实用的单质起爆药使用。该方法制得的二硝基胍唑铅没有毒性，不会给生产和使用者带来毒性反应。在湿状态基本丧失爆炸性，便于运输。

本发明采用如下方法实现了上述第二个任务：

用浓硫酸和浓硝酸对胍唑直接硝化生成二硝基胍唑，然后在含钾离子的溶液中进行成盐反应生成二硝基胍唑钾沉淀。其反应式是：



该反应的操作方法是：先将胍唑均匀分散在浓硫酸中，再缓慢滴入浓硝酸硝化1.5~7小时，生成的二硝基胍唑溶解在硝化液中；将上述硝化液缓慢加入含钾离子的冰水溶液中，便有淡黄色沉淀物生成。滤出该沉淀，经水蒸馏精制便得到二硝基胍唑钾。硝化过程中的关键因素是酸的浓度和两种酸的比例。硝酸：硫酸=1：6（摩尔比）时效果最好，

硫酸浓度宜在75~85之间,硝酸浓度应大于80%。为保证硝化的正常进行,应将反应温度控制在0℃以下。硝化效果在很大程度上取决于胍唑的分散操作,分散操作时把温度控制在0~5℃范围内容易取得满意的反应效果。可以使用一切水溶性含钾离子的物质向反应提供钾离子,但使用硫酸钾、碳酸钾或者氢氧化钾比较好。

本发明的二硝基胍唑钾合成路线与原有合成路线完全不同。该合成路线的步骤少,反应时间短、方法简单、产率比原合成路线高6~30倍,反应过程不产生任何难以处理的产物。用该路线合成二硝基胍唑钾的收率很高,很容易实现工业化生产。如果将该合成路线同本发明制备二硝基胍唑钾的方法和结合,可以很容易地构成一种工业化生产二硝基胍唑钾的制备方法。

下面是本发明两个比较好的实施例。所用的全部用具均按照化学实验室或者化工生产中的一般习惯和要求选取。

1. 二硝基胍唑钾的合成

反应器皿中放入80%浓硫酸1040毫升,开始降温,至0~5℃时,将120克按照美国专利2648670和2648671所述的方法合成的胍唑均匀地分散在浓硫酸中。待温度降至-5~-15℃之间时,缓慢滴加97%浓硝酸120毫升并不停地搅拌。加完后保持温度在-10℃左右静置3.5小时。在2000克水中放入2500克冰,并加入200克硫酸钾。搅拌下将硝化液缓慢加入冰水中。静置半小时左右后滤出淡黄色沉淀,干燥后得141.5克二硝基胍唑钾。

2. 二硝基胍唑铅的制备

反应器皿中放入4000毫升水和100克经水蒸馏精制的二硝基胍唑钾,加热至全溶,比较合理的温度是75~85℃。搅拌下均匀滴加600克加热到同一温度范围的25%硝酸铅溶液。加完后自然冷却至室温。滤出黄色沉淀物,经水洗至中性,干燥后得二硝基胍唑铅140克,产率约为80%。产品80%的颗粒的粒度在30~80%微米之间。