

与炸药安定性有关的 化学问题

国防工业出版社

目 录

1. 关于炸药的研究 (一些高活泼性金属叠氮化合物 [如叠氮化铜 (I)] 的感度与分解)	9
2. $Pb^{2+}/2,4,6$ -三硝基间苯二酚/ H_2O 体系的固相存在区域	15
3. 叠氮化铜的腐蚀	27
4. 对一些炸药安定性的看法	42
5. 黑索今和奥托今特别是它们与 TNT 混合物的热安定性	57
6. 差热分析和热重量分析应用于炸药相容性试验的可能性 和局限性	70
7. 工业炸药热分解的研究	77
8. 装在圆柱形铜管中的无气体烟火剂燃烧时热问题的研究	89
9. 等温发热计	101
10. 绝热量热计的实验研究	110
11. 叠氮化铅、雷汞、三硝基间苯二酚铅的薄层色谱	119
12. 使用二苯胺和中定剂作安定剂的火药的薄层色谱	134
13. 用作显色展开反应的中定剂及其衍生物的硝化	145
14. 氮的氧化物和二苯胺化合物之间反应的研究	151
15. 与火药安全技术监视有关的薄层色谱的应用	169
16. 火药薄层色谱研究	176
17. 与推进剂安定性有关的问题	194
18. 端接羧基聚丁二烯 (一种复合推进剂的燃料粘结剂) 的 化学应力松弛	211

与炸药安定性有关的 化学问题

(第一次国际专业会议论文集)

斯言石、秦保实 译

国防工业出版社

1975

内 容 简 介

本书是在瑞典斯德哥尔摩召开的国际专业会议的论文集。全书包括18篇有关炸药安定性方面的论文，主要内容为：提出了几种起爆药、炸药和发射药的热分解机理及其与塑料接触时的相容性，讨论了烟火剂燃烧时的热问题与导热方程，介绍了如薄层色谱分析等测试炸药安定性的新方法。

本书可供从事火、炸药科研和生产的技术人员以及有关院校的师生参考。

CHEMICAL PROBLEMS CONNECTED WITH THE STABILITY OF EXPLOSIVES

Jan Hansson

1968

*

与炸药安定性有关的化学问题

斯言石、秦保实 译

*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张7 145千字

1975年2月第一版 1975年2月第一次印刷 印数：0,001—4,000册

统一书号：15034·1391 定价：0.74元

译者序

大家知道，炸药的热分解和安定性是极其复杂的物理化学变化过程，是研究炸药理论的一个重要部分。它的研究成果不仅对于炸药的合成、加工、使用和贮存具有重要的指导意义，而且对于进一步研究燃烧反应动力学也是不可缺少的，因此，在国内外都已引起了广泛的兴趣。近十余年来，国外在这方面发表了近 200 篇论文，出版了一些专著和论文集，目前这方面的研究工作正在进一步迅速发展。1967 年 5 月，在瑞典斯德哥尔摩召开了第一次国际专业会议，讨论了与炸药安定性有关的化学问题。1970 年召开了第二次国际会议。接着 1973 年又在西德召开了第三次国际会议。每次会议都发表了《与炸药安定性有关的化学问题》的论文集。由此可见，这个领域里的研究工作是相当活跃的。

本书是根据在斯德哥尔摩召开的第一次国际专业会议的论文集翻译的。全书包括 18 篇论文，涉及的面较广，它在一定程度上反映了西欧各主要资本主义国家六十年代中期在这个领域内的研究水平。其主要内容大致可以归结为以下五个部分。

（一）起爆药的热分解问题

《关于炸药的研究》一文分析了金属叠氮化合物热分解的机理，通过对叠氮化铜（Ⅱ）和叠氮化银（Ⅰ）结构的研究，指出这类化合物不安定的根源在于其本身的结构特性，

同时指出晶体中的链带是“敏感中心”，分解反应首先在晶体表面缺陷处开始。《叠氮化铜的腐蚀》一文则重点叙述了敏感的叠氮化铜的生成原因，指出它是由起爆药叠氮化铅分解时所产生的叠氮化氢与铜作用而生成的。目前已知的有七种称之为叠氮化铜的结晶化合物，它们有不同的爆炸性能。文章末段提出了在军工生产中避免叠氮化铜生成的建议。另一篇文章的作者则介绍了他用测定溶度积的方法研究三硝基间苯二酚铅溶液的稳定界线，对 $Pb^{2+}/2, 4, 6$ -三硝基间苯二酚/ H_2O 体系的固相存在区域进行探索的情况。

(二) 炸药的热分解和安定性

《对一些炸药安定性的看法》一文，介绍了作者对梯恩梯 (TNT) 和奥克托金 (HMX) 的热分解及其与塑料接触时的相容性 (或称可配伍性) 进行长期观测的结果，其某些结论对指导炸药生产和贮存具有一定的意义。另一篇文章则对黑索金 (RDX)、HMX、RDX/TNT 及 HMX/TNT 四种炸药进行了形式动力学研究，提出了两种用测量炸药分解时放出气体的速度来确定炸药组份安定性的新方法。但测试精度不高，误差较大。《工业炸药热分解的研究》一文，主要介绍了作者对工业粉状炸药热分解进行考察的一些研究成果。

(三) 炸药放热的测定

《装在圆柱形铜管中的无气体烟火剂燃烧时热问题的研究》一文，通过测量不同直径的圆柱形铜管横切面的温度，求出烟火剂燃烧时的反应速度，并用简化法求解导热方程。《等温发热计》一文，指出用等温发热计测量在等温条件下贮存炸药的发热率的步骤和方法。另一篇文章——《绝热量

热计的研究》，介绍用测量绝热过程的放热来预示热爆炸的诱导期，给出了绝热条件下梯恩梯的“温度-时间”曲线的实例。

(四) 薄层色谱分析

本文集中有多篇文章谈到薄层色谱分析技术在炸药研究中的应用。例如，有的文章介绍用薄层色谱分析技术分析起爆药，并用多种展开剂使炸药安定剂与分解产物分离；用薄层色谱法鉴定火药中定剂的变化，以作为 65°C 监视试验的补充实验；也有的文章通过对中定剂的指示剂和无色化合物的薄层色谱进行考察，从而提出一种包括用硝化剂处理在内的新方法；还有人运用薄层色谱分析技术研究氮的氧化物和二苯胺化合物之间的反应；并且有人通过对多种类型火药的薄层色谱研究，试图用薄层色谱法取代现用的棕烟试验和监视试验。另外，还有文章介绍采用薄层色谱法将火药各组份分离开，例如，用三组份展开剂分离二苯胺的分解产物，用二组份展开剂分离其他添加物。

(五) 其他分析技术的采用

《与推进剂安定性有关的问题》介绍了用测定硝化纤维素溶液的粘度来确定其分解程度，指出粘度的降低和分解程度的加深相一致。文章还研究了氧和碱对粘度下降的影响。《端接羧基的聚丁二烯的化学应力松弛》一文，是关于一种复合推进剂的燃烧粘结剂化学应力松弛的研究报告，文章介绍在 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行连续应力松弛测定和间隙应力松弛测定，以审视样品的耐老化性能和稳定性能。

我们认为，本论文集涉及到的问题是炸药研究领域较为重要的问题，它的翻译出版对我国这方面研究工作的发展

是有所裨益的。

由于我们的马列主义、毛泽东思想水平不高，业务知识有限，在译校中肯定会有错误和不当之处，恳请读者批评指正。

译 者

目 录

1. 关于炸药的研究 (一些高活泼性金属叠氮化合物 [如叠氮化铜 (I)] 的感度与分解)	9
2. $Pb^{2+}/2,4,6$ -三硝基间苯二酚/ H_2O 体系的固相存在区域	15
3. 叠氮化铜的腐蚀	27
4. 对一些炸药安定性的看法	42
5. 黑索今和奥托今特别是它们与 TNT 混合物的热安定性	57
6. 差热分析和热重量分析应用于炸药相容性试验的可能性 和局限性	70
7. 工业炸药热分解的研究	77
8. 装在圆柱形铜管中的无气体烟火剂燃烧时热问题的研究	89
9. 等温发热计	101
10. 绝热量热计的实验研究	110
11. 叠氮化铅、雷汞、三硝基间苯二酚铅的薄层色谱	119
12. 使用二苯胺和中定剂作安定剂的火药的薄层色谱	134
13. 用作显色展开反应的中定剂及其衍生物的硝化	145
14. 氮的氧化物和二苯胺化合物之间反应的研究	151
15. 与火药安全技术监视有关的薄层色谱的应用	169
16. 火药薄层色谱研究	176
17. 与推进剂安定性有关的问题	194
18. 端接羧基聚丁二烯 (一种复合推进剂的燃料粘结剂) 的 化学应力松弛	211

目 录

第一章 绪论	1
第二章 基本理论	10
第三章 计算方法	25
第四章 实验研究	40
第五章 工程应用	55
第六章 结论与展望	70
参考文献	80
附录	90

1. 关于炸药的研究

(一些高活泼性金属叠氮化合物〔如叠氮化铜(Ⅱ)〕的感度与分解)

某些金属叠氮化合物(如铜、银、汞、铅等的叠氮化合物)被用作起爆药,但是关于它们的高感度(特别对冲击、摩擦和电场的感度)的原因却了解得很少。可以相信:有关这些化合物的结构资料可给其分解历程提供重要的知识,而且可使它的使用更为有效。由这些化合物精确的结构数据,也可以计算键的强度(如在叠氮基团内)和不同分解历程的活化能。作为此计划的一部分,本研究院已测得叠氮化铜(Ⅱ)的结构,并从它的晶体结构和某些其它金属叠氮化合物的分解历程,提出这些化合物可能的起爆机理。

引 言

当叠氮基团(N_3)被配位到具有高电离势的元素上时,形成的化合物大体上对分解有高的敏感度。现在引起的问题是:这一特性是否显示在这类化合物的结构中。这已不是新的问题,例如 Günther⁽⁹⁾等人曾提出用系统测量由晶体结构确定的原子距离的差别来解释叠氮化合物的敏感性。这种验证在那时是件不容易的事,因为很多叠氮化合物的结构分析需要的精密仪器和计算设备最近才能得到。然而,通过汇集起来的结构资料与慢分解的实验结合,以此为基础就可进一

步推断搞清反应历程。应指出：二级结构效应如掺杂质、不同的缺陷和表面结构等均可以改变分解历程和分解速度。

结 构 概 观

早就出现的许多测定结构的物理方法就指出，叠氮基团有二种不同的结构式。由 Fischer^[6]和 Curtius^[8]提出环状结构，Thiele^[10]提出线性结构。在很长一段时间内，环状结构更为流行，因为很容易理解成叠氮化合物的高活泼性来自于打开拉紧的环。此问题早在 1925 年当 Hendricks 和 Pauling^[10]测定 NaN_3 和 KN_3 的结晶结构时就解决了。他们毫不含糊地证明了这些化合物中 N_3 原子团几乎是线性的，并对称于中心氮原子。



自此以后叠氮原子团的线性对称结构被证实存在于离子键叠氮化合物中。Gray^[8]指出，该基团中两个 $\text{N}-\text{N}$ 的距离近于 $1.15 \text{ \AA}$ 。Hughes^[11]和 Knaggs^[13]各自测定了第一个含共价键叠氮基如三叠氮三聚氰〔2, 4, 6-三叠氮三嗪 $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$ 〕的晶体结构。在两人的测定中发现，共价键 N_3 基团都几乎是线性对称，结构中叠氮配合基是共面的，而且在三嗪环上成 120° 角度。在叠氮基内部的两个 $\text{N}-\text{N}$ 的距离有明显差别，是 $1.26 \text{ \AA}$ 和 $1.11 \text{ \AA}$ ，较长的键更靠近三嗪环。Gray^[8]和 Mugnoli^[14]等从其它碳链叠氮配合基中发现有来自对称 N_3 基团的相似畸变。Amble^[1]在气态叠氮化氢中也有发现。

1964 年 Brosset 和 Agrell^[2]公布了第一个精确的共价键金属叠氮化合物 $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ 的结构，同时 Palenik^[15]

公布了 $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5](\text{N}_3)_2$ 的结构。两个结构都包括不对称的叠氮配合基,在 N_3 单元内 $\text{N}-\text{N}$ 距离是明显不同的,但比上面提到过的碳键化合物稍小。然而在钴化物中的叠氮阳离子则近似地对称于中心氮原子。

除 Hughes⁽¹²⁾关于叠氮化银(I)结构的研究之外,至今(1967年)还没有公布过用作起爆药的金属叠氮化化合物的精确结构数据。因为这些化合物有特殊的结构特性,可能用来

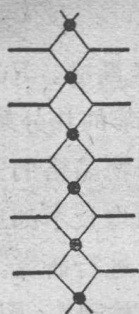


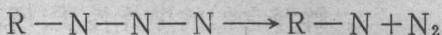
图1-1¹ 由叠氮化铜(I) 出明显的热运动。这些自由叠氮配合基组成 $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]_n$ 的链

解释它们的爆炸性质,所以这些叠氮化化合物的结构测定工作得到开展。本院首先解决的结构是由 Söderquist⁽¹⁸⁾解决的 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 结构。由图 1-1 可以看出,结构从中心组合,平面链差不多是沿着晶体轴伸展。在链的重复单元中,两者不相靠的 N_3 基团几乎是线性的,至少有一个有很大的不对称性。这个基团只在一末端被配位,另一端的自由氮表现

分解和感度

离子键叠氮化化合物的缓慢分解历程,主要是用 Gray⁽⁸⁾指出的在晶体表面和缺陷处分解的受激态的形成来解释。如上所述,叠氮化合物中的金属配合基键,将随着电离势的增

加由离子键转变为共价键。然而 Garner^[7] 在测定叠氮化合物的分解容易程度和感度时曾指出, 电离势的含义和组份的电子亲合力有所不同, 叠氮基团的结构与取向也彼此都不相同。在共价键金属叠氮化合物中, 叠氮配合基中的氮原子和金属原子之间有直接键。Deb^[4] 等指出, 因为特殊的结构表征着每个共价固态叠氮化合物, 不同的化合物有不同的分解情况, 但在初始阶段经常有下式的链断裂:



Franklin^[6] 等指出 HN_3 在热分解时有此种键断裂。Russell^[10] 报导了某些含碳键的叠氮化合物如叠氮苯的热分解的键断裂。Walker^[20] 等人指出, 固体叠氮化合物晶格的完全破裂可以取不同的途径, 然而必须用精密的物理技术如电子衍射、扫描电子显微镜、质谱等在超高真空中进行研究。

由叠氮化铜 (II) 和叠氮化银 (I) 的结构研究(图 2) 可推断出它们高感度的大概原因。

在叠氮化铜 (II) 的结构链带中有叠氮基团的强振动, 对小能量输入可能颇为敏感。这些链带可能就是“敏感中心”。例如在 $Cu(N_3)_2$ 链带中叠氮基团的 N—N 距离接近于二氮气体 (dinitrogen gas) 中观察到的 1.10 Å 的 N—N 距离, 初始的分解历程可能是链带中 N_2 的逸出。由于链带的叠氮配合基间的紧密接触, 如 $Cu(N_3)_2$ 为 3.08 Å 和 AgN_3 为 3.00 Å, 一有扰动就容易通过晶体传播, 结果产生完全分解(爆炸)。

为了证实这些假设 (由于极化及配合基间的紧密接触使 N_3 基团不对称), 需要有更多的高活泼性金属叠氮化合物起爆药的晶体结构方面的完整知识。例如 Saha^[17] 采用单晶衍

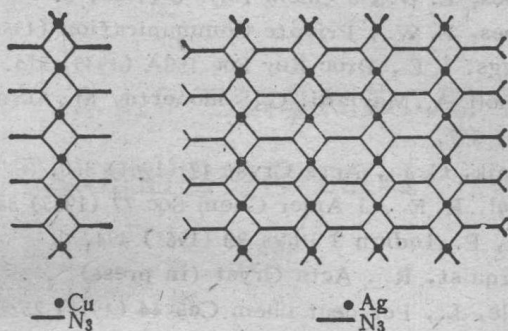


图1-2 叠氮化铜(Ⅰ)(左)和叠氮化银(Ⅰ)(右)的结构单位的比较

射数据, 对迄今最常用的叠氮化合物起爆药 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的结构进行的精密研究, 将可能解释叠氮基团及其化合物的分解历程。

〔瑞典斯德哥尔摩国防研究院〕 R. Söderquist

参 考 文 献

- [1] Amble, E., Dailey, B. P., J Chem Phys 18 (1950) 1422.
- [2] Brosset, C., Agrell, I., Nature 202 (1964) 1210.
- [3] Curtius, T., Ber deut chem Ges 23 (1890) 3023.
- [4] Deb, S. K., Yoffe, A. D., Proc Roy Soc 256A (1960) 528.
- [5] Fischer, E., Ann Chem 190 (1878) 67.
- [6] Franklin, J. L., Dibeler, V. H., Reese, R. M., Krauss, M., J. Amer Chem Soc 80 (1958) 298.
- [7] Garner, W. E., Chemistry of the Solid State, London 1955, p. 237.
- [8] Gray, P., Quart Rev 17 (1963) 441.
- [9] Günther, P., Porger, J., Rosband, P., Z Phys Chem 6B (1930) 459.
- [10] Hendricks, S. B., Pauling, L., J Amer Chem Soc 47 (1925) 2904.

- [11] Hughes, E. W. , J Chem Phys 3 (1935) 1.
- [12] Hughes, E. W. , Private Communication (1966).
- [13] Knaggs, I. E., Proc Roy Soc 150A (1935) 576.
- [14] Mugnoli. A., Mariani, C., Simonetta, M., Acta Cryst 19 (1965) 367.
- [15] Palenik, G. J. , Acta Cryst 17 (1964) 360.
- [16] Russel, K. E. , J Amer Chem Soc 77 (1955) 3487.
- [17] Saha, P. , Indian J Phys 39 (1965) 494.
- [18] Söderquist, R. , Acta Cryst (in press).
- [19] Thiele, J. , Ber deut chem Ges 44 (1911) 2522.
- [20] Walker, R.F., Gane, N., Bowden, F. P., Proc Roy Soc 294A (1966) 417.

2. $\text{Pb}^{2+}/2, 4, 6\text{-三硝基间苯二酚}/\text{H}_2\text{O}$

体系的固相存在区域

概 论

2, 4, 6-三硝基间苯二酚因它的三个硝基基团而起强酸性反应, 作为起爆药使用的是它的中性和碱性铅盐。制备这些盐是将铅盐溶液与三硝基间苯二酚的碱或碱土金属盐溶液加在一起而成的。沉淀过程中的溶液成分决定了生成两种盐中的某一种。如果获知这两种铅盐的存在区域, 就能事先确定制备这个沉淀物的条件。虽然本文偏重于理论方面, 但其研究结果对实验者也可能是重要的。

Willi 和 Möri⁽¹⁾ 确定了三硝基间苯二酚的酸常数为 0.13 和 4.37, 三硝基间苯二酚是一个相当强的酸, 例如, 它的酸性比磷酸强。

两种铅盐是有确定成分的固体物。中性盐 $\text{PbTric} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 一般称为斯蒂芬酸铅, 金属离子和酸阴离子的比例为 1:1。三硝基间苯二酚离解的二价阴离子简写为 Tric。此外, 这个化合物的每个分子式中还有一个结晶水。

第二种盐 $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$, 一般称为碱性斯蒂酚酸铅。金属离子和酸阴离子的比例是 2:1, 为了与过剩的正电荷相平衡, 在晶格内还有氢氧离子。因此这个化合物也可理解为氢氧盐。