

高 等 院 校 教 材

起 爆 药 学

劳允亮、黄浩川 编著

国 防 工 业 出 版 社

统一书号
15034·2043
定价1.85元

起爆药学

劳允亮、黄浩川 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书比较全面地叙述常用的和近年来新研制的起爆药及其物理化学性质, 爆炸性能, 化学原理和制造工艺。主要包括: 起爆药的感度与安定性; 起爆药的结晶学基础, 单质起爆药, 混合起爆药; 复盐类起爆药和不属于上述各类的其它起爆药以及起爆药的理化分析与安全技术等。同时, 对国外起爆药科研方面的发展和生产技术方面的成就, 书中也做了论述。

本书可做为高等院校有关专业的教科书。也可供从事引燃和引爆器材、起爆药生产和科研的工程技术人员参考。

起 爆 药 学

劳允亮、黄希川 编著

国防工业出版社 出版

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

787×1092¹/₁₆ 印张17³/₄ 412千字

1980年6月第一版 1980年6月第一次印刷 印数: 0,001—1,300册

统一书号: 15034·2043 定价: 1.85元

前 言

起爆药是炸药的一个分支，它是各种引燃和引爆器材的能源。起爆药最主要的特征是对外界作用比较敏感，可以用较小的、简单的初始冲能，如火焰、撞击、针刺、摩擦、电能、热能和光能等即能引起爆轰。当它被引爆以后，能够输出足够的能量以引爆猛炸药，使猛炸药迅速转为稳定的爆轰实现爆炸过程。因此，在军事上和各种工程中，都离不开起爆药，它们都需要借助于起爆药完成其爆炸过程，发挥出巨大威力。

由于起爆药具有直接在外力作用下起爆的能力，故又称为引爆剂或初级炸药。

解放后，我国起爆药的生产有了飞跃地发展，在科学研究领域中也出现了不少的新成果。同时，近年来国外起爆药的基础理论和新产品的研制也有很大的进展。我们收集和综合了上述生产和科研的成就，在1974年编写《起爆药》教材的基础上，经过试用后，又进行了修改和重新整理编写成此书。

书中的叙述本着加强基础理论教学的精神，努力体现理论联系实际的原则，注意实践和实验数据的应用，力求能为研制和生产性能好、威力大、作用可靠和使用安全的优质起爆药提供基本理论和实践知识。

在编写过程中，得到有关厂和研究所的大力支持。吴喜初、赵同旌、何群生、温书荣、杨玉良、王有贵、万玉壁等同志曾对本书提过不少宝贵意见。马文彪、于峰、陈福梅、朱玉、刘伟钦等同志给以指导和鼓励，文利文同志为本书描绘全部图纸。最后，陈福梅同志对原稿进行了认真地审阅和修改。对于上述各位同志的热情帮助，表示衷心感谢。

限于编者的水平，本书中缺点和错误在所难免，希望批评指正。

编 者

1979年元月

目 录

绪 论	1	§ 6-2 迭氮化物的物理化学性质	72
§ 1 起爆药发展历史的简述	1	§ 6-3 迭氮化钠的性质与制造	80
§ 2 起爆药的特性	2	§ 6-4 水合肼法制造迭氮化钠的原 理及其工艺	84
§ 3 对起爆药的基本要求	9	§ 6-5 迭氮化铅的概述	87
§ 4 起爆药的分类	9	§ 6-6 氮化铅的理化性质和爆炸性能	88
第一篇 起爆药的感度与安定性	17	§ 6-7 氮化铅结晶的自爆与控制剂在 结晶过程的作用	98
第一章 起爆药的感度	17	§ 6-8 氮化铅品种系列的发展及其 主要特征	101
§ 1-1 起爆药的热感度	17	§ 6-9 氮化铅的制造原理	107
§ 1-2 起爆药的火焰感度	20	§ 6-10 糊精氮化铅的制造	117
§ 1-3 起爆药的冲击感度	21	§ 6-11 聚乙烯醇氮化铅的制造	119
§ 1-4 起爆药的摩擦感度	22	§ 6-12 羧甲基纤维素氮化铅的制造	120
§ 1-5 起爆药对静电和电火花感度	23	§ 6-13 导电氮化铅的制造	123
第二章 起爆药的热分解与安定性	30	§ 6-14 其它迭氮化物起爆药	123
§ 2-1 起爆药的热分解机理	30	第七章 硝基酚类重金属盐起爆药	127
§ 2-2 起爆药热分解的试验方法	33	§ 7-1 概述	127
§ 2-3 起爆药的安定性	41	§ 7-2 三硝基间苯二酚的性质	129
§ 2-4 起爆药的相容性	43	§ 7-3 三硝基间苯二酚的制备工艺	130
第二篇 起爆药的结晶学基础	46	§ 7-4 三硝基间苯二酚铅的理化性质	132
第三章 结晶过程的基本原理	46	§ 7-5 三硝基间苯二酚铅的爆炸性能	136
§ 3-1 溶解度与超溶解度曲线	47	§ 7-6 三硝基间苯二酚铅工艺条件 的论证	138
§ 3-2 晶核的生成	49	§ 7-7 三硝基间苯二酚铅的几种改 性产品	142
§ 3-3 加晶种的诱发结晶	51	§ 7-8 二硝基间苯二酚的合成及其 铅盐的制备	143
§ 3-4 晶体的成长	52	§ 7-9 三硝基间苯二酚的钡盐	147
§ 3-5 晶体的生长形态与习性	53	第八章 硝基重氮化物起爆药	148
§ 3-6 影响晶体生长形态的外部因素	55	§ 8-1 二硝基重氮酚的概述	148
第四章 晶体的内部构造与实际 晶体的不完整性	58	§ 8-2 二硝基重氮酚的性质	149
§ 4-1 空间点阵	58	§ 8-3 二硝基重氮酚生产方法的分析	158
§ 4-2 晶体的分类	59	§ 8-4 制备二硝基重氮酚的重氮化 反应机理	160
§ 4-3 晶体的不完整性——缺陷与位错	62	§ 8-5 二硝基重氮酚的生产流程	165
第五章 晶体化学概述	65	§ 8-6 二硝基重氮酚生产废水的处理	168
§ 5-1 化学键与晶格类型	65		
§ 5-2 原子半径和离子半径	65		
§ 5-3 同质多晶与类质同晶	66		
第三篇 单质起爆药	70		
第六章 迭氮化物起爆药	70		
§ 6-1 迭氮酸的性质	71		

第九章 四氮起爆药	171	§ 13-6 氮化铅与硝基间苯二酚类“共晶” 起爆药	231
§ 9-1 四氮烯起爆药的概述	171	第十四章 络合物起爆药	237
§ 9-2 四氮烯的理化性质	172	§ 14-1 络合物起爆药的概述	237
§ 9-3 四氮烯的爆炸性能	173	§ 14-2 几种络盐起爆药	242
§ 9-4 四氮烯的制造原理与工艺	175	第十五章 其它起爆药	246
§ 9-5 四氮茂或四唑类起爆药	180	§ 15-1 乙炔化合物起爆药	246
§ 9-6 四唑基双铅盐类起爆药	189	§ 15-2 有机过氧化物起爆药	250
第十章 雷酸盐类起爆药	193	§ 15-3 胍氮及硝基胍氮盐起爆药	253
§ 10-1 雷汞的概述	193	§ 15-4 氮的卤化物、硫化物、硒化 物以及连氮二硫化碳类起 爆药	254
§ 10-2 雷汞的物理化学性质	193	§ 15-5 硝胺盐起爆药	256
§ 10-3 雷汞的爆炸性能	196	§ 15-6 中棕酸盐起爆药	257
§ 10-4 雷汞制造的工艺原理	200	§ 15-7 草酸盐	257
§ 10-5 雷汞制造的工艺过程	205	§ 15-8 耐热起爆药及点火药	257
§ 10-6 雷汞生产中“三废”的治理	207	§ 15-9 含硼及氟起爆药	258
§ 10-7 其它无机雷酸盐	210	§ 15-10 二硝基苯并呋咱 1- 氧基金属盐起爆药	259
第四篇 混合起爆药	212	第六篇 起爆药的理化分析与 安全技术	260
第十一章 击发药	212	第十六章 常用起爆药的理化分析	260
§ 11-1 击发药的概述	212	§ 16-1 氮化铅的纯度分析	260
§ 11-2 击发药的一般组成及其作用	213	§ 16-2 三硝基间苯二酚铅的纯度分析	265
§ 11-3 含雷汞击发药	216	§ 16-3 二硝基重氮酚的氮量分析	268
§ 11-4 无雷汞和无锈蚀击发药	217	§ 16-4 四氮烯的化学分析	269
§ 11-5 几种混合起爆药	220	§ 16-5 雷汞的化学分析	269
§ 11-6 击发药和混合起爆药 的混制方法	220	第十七章 起爆药的安全技术	271
第十二章 针刺药	222	§ 17-1 工房建筑方面的安全要求	271
§ 12-1 针刺药的概述	222	§ 17-2 工房结构方面的安全要求	274
§ 12-2 针刺药的组成	222	§ 17-3 静电的聚集与防静电措施	275
第五篇 复盐类起爆药	224	§ 17-4 起爆药生产的职业中毒及其 预防	276
第十三章 包结化合物起爆药	224	参考资料	277
§ 13-1 包结化合物起爆药的概述	224		
§ 13-2 包结化合物的特性及分类	225		
§ 13-3 包结化合物的生成条件及其 生成过程	227		
§ 13-4 包结化合物起爆药的实例	227		
§ 13-5 斯蒂芬酸铅与斯蒂芬酸钾 的复盐起爆药	231		

绪 论

§ 1 起爆药发展历史的简述

起爆药这门学科是劳动人民在长期生产实践和科学实验中逐渐发展起来的。

我们伟大的祖国对起爆药的发展作出了极其重要的贡献。根据历史的记载，最早的起爆药就是黑火药。众所周知，黑火药是我国四大发明之一。远在公元前，我国劳动人民就对黑火药的三种主要成分，硝石、硫磺和木炭积累了丰富的知识，为黑火药的发明奠定了基础。公元7世纪盛唐时代，炼丹家孙思邈和清虚子等在他们各自的炼丹术著作中，就写有火药的燃烧性及其应用。10世纪后，宋太祖时就有“飞火”即“火炮”、“火箭”等用于兵事的记载。1040年宋真宗时，在宋都开封建立了制备火药的工厂“火药窑子作”。其后，又相继发明了“火枪”、“霹雳炮”等。可见那时我国劳动人民不仅掌握了火药的性能，而且还掌握了它的应用。在12~13世纪，黑火药传入了欧洲。公元1242年黑火药第一次在国外才有专门记载。1331年在国外黑火药才开始应用于火炮。其后又逐步改进，出现了其它的起爆药。

大家知道，早期的火炮是从炮口装药，用作起爆和发射作用的都是黑火药。后来，为了提高火炮的射击速度，作发射药用的黑火药从后膛填入，另在火炮和轻武器上设有传火孔，外装少量传火药以引燃发射药。由于黑火药引燃作用不可靠，因此，有人开始改进黑火药，并致力于寻找作为引燃和引爆的新起爆药。

起爆药的发展与引燃和引爆器材的发展是分不开的。大致可分为四个阶段：

第一阶段 从黑火药应用到18世纪出现氯酸盐药剂。

第二阶段 从发现雷汞到19世纪出现雷汞雷管。

第三阶段 发现迭氮化铅及其它新起爆药，并广泛用于引燃和引爆器材的装药。

第四阶段 第二次世界大战后迄今的发展。

1786年，在法国发现了氯酸盐与易燃物混合，易受撞击而爆炸。从而出现了氯酸盐、木炭和硫磺的混合物代替黑火药作引燃药，改进了火炮和轻武器的传火孔结构。其后，又出现将起爆药单独装入一个金属孟中，称为击发火帽。这一阶段可以认为由原始的黑火药发展到击发发火的氯酸盐起爆药阶段。

击发火帽的出现，促进了起爆药的研究。由于氯酸盐起爆药很不安全，且有易吸潮等缺点，促使研究者寻找更为有效的起爆药。1600年发现雷金和雷银具有敏感的特性；1660年（有的说1630年）德国人进而发现了雷汞。由于这种药剂受简便的冲击力即能发火引燃发射药，故而发明了装雷汞的击发火帽。这一时期的枪炮结构已完全脱离传火孔的落后结构，基本上采用了击发火帽引燃发射药的方法。击发药的配方又进一步发展为雷汞、硫化锑、氯酸钾、玻璃粉以及粘合剂的混合成分。

19世纪基础化学的发展，促进了炸药化学的研究。1846年发现了硝化甘油和硝化棉。1864年诺贝尔发明了雷汞雷管。由于引爆敏感度小而新炸药的威力大，又出现了复式雷

管。这种复式雷管已与现代的雷管相似。起爆药由击发药发展到引爆炸药的领域，扩大了它的使用范围。

1890年发现了迭氮化铅，德国、美国和苏联等国于20世纪初相继使用了这种起爆药，使引爆器材进入了一个新的阶段。此外，1910年出现四氮类起爆药。19世纪后期又研究出二硝基重氮酚、斯蒂芬酸铅等。使雷管的发展除火雷管外，又出现了电（引燃）雷管。继续燃导火索后又出现了异爆索等。

在第四阶段中，起爆药还有很大发展。雷汞雷管在炮弹装药中，已逐步为威力更大、更为安全的迭氮化铅雷管所代替。随着火箭、导弹新式武器的发展，相应地对各种引燃引爆器材的起爆药、点火药、击发药等提出更高的要求。因此，不难看出，随着火药、猛炸药以及火工品的发展，“起爆药”已逐步形成具有实际和理论意义的学科。

§2 起爆药的特性

起爆药虽是炸药的一个类别，既具有猛炸药的某些性质，但又具有显著不同的性质。因此，要在猛炸药和起爆药之间划一明确的界线是不容易的。有些起爆药如二硝基重氮酚本来就是一种猛炸药，而泰安又是一种比较敏感的猛炸药，在特定的条件下，也就是一种具有起爆药特性的物质。但是，起爆药本身具有的特性则可以认为：起爆药爆炸变化具有较快的加速度，具有较高的起爆能力，对于简单的、较小的起爆初始能量较为敏感以及大多数起爆药属于生成热为负值的吸热化合物。这四个方面的特殊性就构成区别于猛炸药的特殊本质。

一、起爆药爆炸变化的加速度

起爆药的爆炸变化过程，可以分成相互联系，而又相互区别的两种不同过程，即燃烧与爆炸。爆炸变化在起爆药中扩展的过程，在一定条件下可以转变为稳定爆轰。因此，起爆药在受某种初始冲能引爆时的变化过程，可以用爆炸变化速度来表明。爆炸变化速度的快慢，可以用单位重量起爆药爆炸所经的时间表示，或以爆炸变化过程在单位时间内沿药柱传播所经的长度来表示。爆炸变化速度的增长即爆炸变化的加速度，在一定的条件下可以达到的爆速最大值即稳定的爆轰速度。

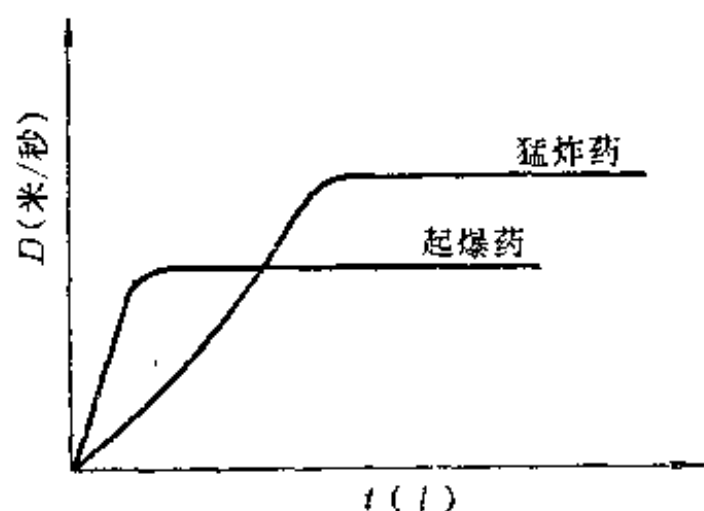
由于起爆药和炸药的性质，初始冲能的引爆条件以及其它因素的差异，爆炸变化的加速度过程，有着显著的区别。在一定条件下，起爆药受初始冲能引爆，由开始燃烧转变为稳定爆轰，其所需的时间或药柱长度，较之炸药由开始燃烧转变为爆轰所需的时间或药柱长度要短的多。也就是说，起爆药的爆炸变化速度的增长比炸药的爆炸变化速度的增长要快得多。现将二者的特点示意如图绪-1。

有人曾做过这样的试验，在一个透明的有机玻璃管中，按照复式雷管装药的方式，把三硝基间苯二酚铅、氮化铅和泰安分层压入，在底部（即装三硝基间苯二酚铅处），以热丝起爆。用高速照像进行扫描记录，可以得到如图绪-2所示的曲线。

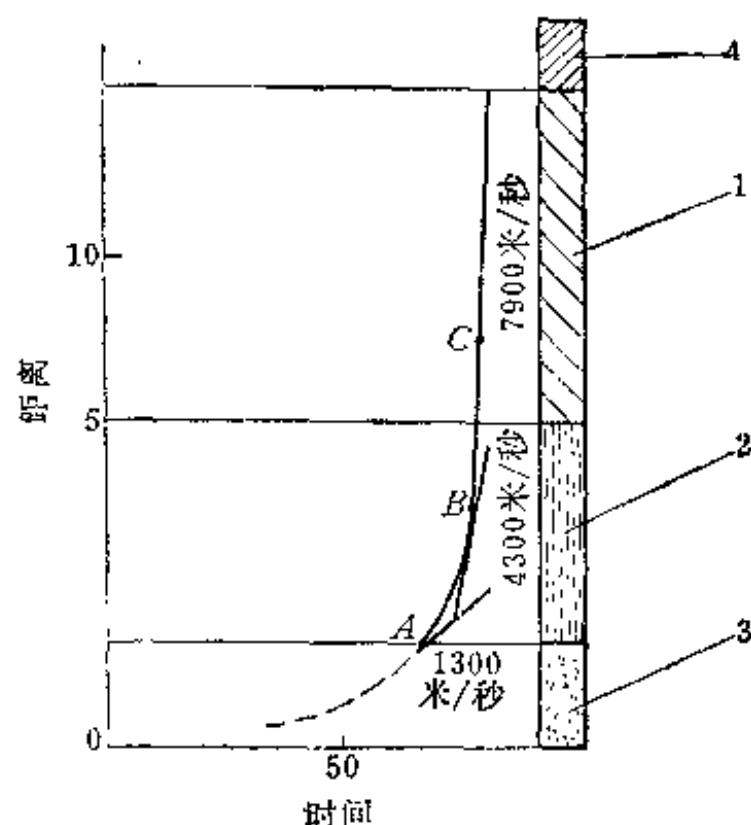
图绪-2的横坐标是时间 t ，纵坐标是爆轰波走的距离 s ，曲线任一点的斜率 $\frac{ds}{dt}$ 是该点的爆速。曲线下面的虚线，由于感光不足，扫描记录不明显是推测的。

A点：1300米/秒；B点：4300米/秒；C点：7900米/秒。因此，这条曲线说明了爆轰的成长过程，在三硝基间苯二酚铅接近2毫米的长度内，爆速从接近于0增长到1300米/秒，

平均加速度为每毫米 650 米/秒。在氯化铅接近 2 毫米的长度内, 爆速从 1300 米/秒增长到 4300 米/秒, 平均增加速度为每毫米 1500 米/秒。而泰安中平均加速度则小的多。所以, 起爆药的爆炸变化速度的增长比起猛炸药爆炸变化速度的增长要快的多。



图绪-1 起爆药与猛炸药爆炸变化速度的增长曲线

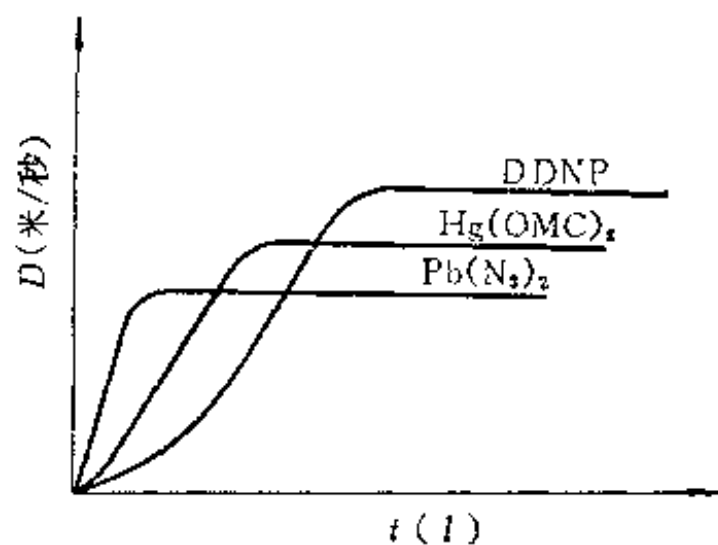


图绪-2 雷管中爆速增长曲线

1—泰安; 2—迭氮化铅; 3—三硝基间苯二酚铅; 4—惰性塞子。

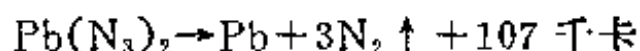
上述特点乃是起爆药与猛炸药之间的主要区别。当然, 影响爆炸变化速度增长快慢的因素是很多的, 如药剂本身的性质、物理状态、装药条件、外界起爆能力的强弱、药柱直径的大小以及外壳的坚固程度等。但是, 就起爆药与猛炸药相比较, 前者本身就具备着易于使爆炸变化速度迅速增长的条件。如起爆药对外界能量的感度大, 所需的起爆能量小, 它们的密度较大, 爆炸后在单位体积和时间内放出能量多。并且能量的逐层传播的情况, 也较密度小的炸药要快等。

在各种起爆药中, 它们的爆炸变化加速度的增长情况也各不相同。由图绪-3 可见, 氯化铅的爆炸变化加速度较之其它起爆药要大的多。试验研究证明, 细结晶氯化铅在空气中以灼热金属丝引燃, 认为其燃烧阶段小于 10^{-7} 秒。即细结晶氯化铅一经激发就能极快地从燃烧转变成爆轰, 达到稳定的爆速。这一过程以至目前还较难得准确测定。



图绪-3 几种起爆药爆炸变化速度的增长曲线

有人认为, 氯化铅爆炸变化加速度比较快, 其主要原因在于氯化铅分解步骤简单, 分解初期所形成的产物往往对反应产生自动催化加速作用, 热量释放较为迅速。因而在发火后能很快的转为爆轰。氯化铅的分解反应为:



故其爆炸变化加速度大。其它起爆药如雷汞、三硝基间苯二酚铅等, 当引爆时燃烧阶段较氯化铅长, 但较猛炸药短的多。

二、起爆药的起爆力

某些炸药虽然具有上述特点——爆炸变化加速度大, 易由燃烧转变为爆轰, 但能否用

作起爆药，还决定于它的起爆力是否足够强。所谓起爆力，就是指炸药在爆炸后，能够引起其它猛炸药达到稳定爆轰的能力。如果它的起爆力弱，即爆炸后不足以引起猛炸药达到稳定爆轰，则该炸药装药必定爆炸不完全，甚至完全不爆，这样当然不能完成应有的效用。所以这样的炸药就不能用作起爆药。另外，起爆药的起爆力越大，炸药达到稳定爆轰所需的爆速增长期就越短。也就是说，炸药处在低爆速的时间越短，消耗在增长爆速的药量越少，因而可以更好的发挥炸药的效能。同时，起爆力大的起爆药可制成体积较小的火工品。

根据许多研究结果看来，影响起爆药起爆力的主要因素有：

起爆药的爆炸加速度越高，它的起爆力越大。例如，氮化铅 $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$ 的爆炸变化加速度比雷汞大，所以它的起爆力比雷汞也大。根据试验得知，爆炸变化速度增长最快的是雷(酸)镉 $[\text{Cd}(\text{ONC})_2]$ ，只用0.008克雷镉(于8*雷管中)即足以起爆特屈儿。而雷汞的爆炸变化速度增长较慢，所以在同样条件下，要0.29克才能引起特屈儿爆轰。曾有人试验，在雷汞上面加0.5毫克氮化铅，则起爆力增加约一倍。这主要是氮化铅的爆炸变化加速度较大，受初始起爆能引爆时，即以很大速度冲击而使雷汞起爆，加速了雷汞达到爆轰过程。

起爆药的猛度，也是影响起爆力的因素。起爆药的爆炸，所以能引起猛炸药爆轰，是由于起爆药爆炸后形成爆轰波向猛炸药进行冲击的结果。而爆轰波的强弱却与起爆药猛度大小有关，因而猛度越大，则它的起爆力亦越大。

在一定的条件下，起爆药的比重大，假密度大(相对而言)起爆力亦大；起爆药的爆速大，爆温高，起爆力亦大；起爆药所装填金属壳之坚固性对起爆力亦有一定影响。一般说来，金属壳坚固性高，则起爆力大。故同样的起爆药，如用纸壳装填起爆药，则在起爆同样的猛炸药时，所需之起爆药量就比用金属壳装填的大得多。其它因素如起爆药结晶颗粒形状、大小等都能影响起爆力。

用来衡量起爆药起爆力最简单的标志是极限起爆药量。即以能引爆0.5克猛炸药装药达到稳定爆轰时的最小起爆药量表示。通常是将起爆药以500公斤/厘米²压药压力装入8*雷管中，猛炸药以1000公斤/厘米²压药压力。装有起爆药的雷管爆炸后能穿透4毫米厚的铅板，且其炸孔之孔径不小于雷管之外径，为爆轰完全。此时，起爆药的最小装药量称为极限装药量。以极限装药量表示之常用起爆药的起爆威力如表绪-1。

表绪-1 起爆药的极限起爆药量

起 爆 药	特屈儿(克)	苦味酸(克)	梯恩梯(克)
雷 汞	0.29	0.30	0.36
雷 银	0.02	0.05	0.095
迭氮化汞	0.045	0.075	0.145
迭氮化银	0.02	0.035	0.07
迭氮化铅	0.025	0.025	0.09
二硝基重氮酚	0.075	—	0.163
三迭氮化三聚氰	0.06	0.06	0.13
六次甲基三过氧化二胺	0.06	0.06	0.08
过氧酸硝基氮苯	—	0.15	—
三硝基间苯二酚铅	一点药量仍不能起爆猛炸药		
四氮烯	一点药量仍不能起爆猛炸药		

从表绪-1 可以看出, 氯化铅的爆炸变化加速度大, 故其起爆力最大, 使用时极限装药量亦最少。故目前氯化铅已被广泛用来装填各种火工品, 特别适用于小尺寸的火工品。而雷汞的爆炸变化加速度小于氯化铅, 故起爆力小, 目前只用在混合起爆药和部分火雷管中。

除了上述极限药量以外, 测定起爆药起爆力的方法还有很多种, 如铅铸试验、弯钉试验、沙试验、凹痕试验等。在国外, 凹痕试验已被列入标准方法。

三、起爆药的敏感性

起爆药的另一重要特性, 就是对外界作用比较敏感, 可以用较小的、简单的初始冲能, 如火焰、撞击、摩擦、针刺或电能等即能引起爆轰。起爆药对外界作用的敏感程度即感度是有很大大差别的。不难看出, 引爆所需初始冲能愈小, 则该起爆药愈敏感。例如, 碘化氮, 这种起爆药若用羽毛轻轻触动就能引起爆炸。有的起爆药则需要较大的外界能量才能起爆, 这是由于起爆药对外界作用有不同的敏感度所致。因此我们说, 起爆药在外界作用下, 发生爆炸的难易程度就称起爆药的感度。

作为外界初始冲能来看, 可以利用不同类型的能量, 可以是机械的(如冲击、针刺、摩擦等), 热的(如加热、火焰等), 电的(如电阻丝发热、放电火花等)。除此而外, 还有很多形式可以激发起爆药的爆炸变化, 如激光、辐射、射频、静电等。与这些初始形式相对应的, 起爆药对各种外界作用有着各种不同的感度。如撞击感度、针刺感度、摩擦感度、热感度、火焰感度、电感度和激光感度等。

各种起爆药对各种不同形式的初始冲能具有一定的选择性。例如, 迭氮化铅比斯蒂芬酸铅对机械作用更敏感, 而对热作用则较之钝感。正是由于这一特性, 我们在生产和使用中, 需要根据不同火工品的战术技术要求, 选择不同的起爆药。因此, 研究起爆药的敏感度, 对于确定使用它们的可能性, 以及选择最便于为某种初始冲能与一定能量数值引爆的药剂, 则是极其重要的任务。

起爆药的感度是由许多因素决定的。这些因素可以归纳为内在因素和外在因素。起爆药的内因是决定起爆药敏感程度的根本因素, 内在因素即指起爆药本身的物理化学性质。诸如:

(1) 键能: 起爆药发生爆炸反应首先必须破坏分子中原子间的键, 若键能愈小, 破坏它就愈容易, 所以感度亦就愈大。反之, 则感度愈小。例如, 含有 N_3 基团的起爆药, 由于 N_3 基团易于展开, 其键能较小, 所以其化学活泼性比较大, CNO 基团也是比较活泼。—O—O—基团, 四唑基团等, 其键能都比较小, 容易破坏。故表现出比较敏感的特性。键能大小对起爆药感度的影响, 仅仅是指单个分子。实际上, 我们接触的不是单个分子, 是以装药形式的大量分子。而起爆药发生爆炸, 又是以能量层层传递的方式, 爆炸沿整个装药自行传播。因此, 起爆药的感度由一系列物理化学的因素而定, 键能的大小, 仅仅是这些因素之中的一个。

(2) 分子结构与成分: 起爆药的感度首先决定于键能之大小, 而键能的大小又由起爆药的分子结构和成分而定, 所以它和键能是有联系的。

大家知道, 单质起爆药的分子中都含有各种不稳定的原子团或基团, 这些原子团亦可称为爆炸原子团。起爆药分子中所含不稳定原子团的性质、所在位置和数量, 影响着起爆药的感度。一般情况下, 所含原子团稳定性愈小, 数量愈多, 则感度愈大。如含有一 $C \equiv C$ —(乙炔衍生物); $N-N$ 结合(重氮化物、迭氮化物、四氮化物); —O— $N \equiv C$

(雷酸盐); $-\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ (硝基化合物) 等。这些不稳定的原子团分解时, 放出大量热能很快

转为爆轰。在一般情况下, 起爆药分子中含有相同的不稳定的原子团时, 感度随键能的减小而增高。故重金属的迭氮化物比碱金属的迭氮化物敏感。即重金属的迭氮化物较之碱金属迭氮化物更易于快速分解。

(3) 活化能: 炸药的活化能实际上就是炸药爆炸的一个能栅。这个能栅越高, 越不易跨过这个能栅而爆炸, 也就是感度越小。相反, 活化能越小, 感度就越高。应该指出, 活化能受外界条件影响很大, 所以不是所有情况都严格遵守这个规律的。

(4) 其它因素: 如起爆药的爆热、生成热、热容量与导热性等都对感度有所影响。

决定起爆药感度的内在因素, 即它的物理化学性质都是不可以人为的给以改变的。但是决定起爆药感度的外在因素, 则可根据实际需要人为的改变某些因素, 使起爆药感度增大或降低, 因此, 它在实际应用上有着很大意义, 这些因素有:

(1) 结晶的形状与颗粒的大小: 关于起爆药的结晶结构与感度的关系, 近代各国都有所研究, 但都没有做出一定的结论。总的看来, 结晶形状的不同, 其感度不同。这主要是由于它们晶格能量的不同而决定的。例如, 氮化铅有 α 型与 β 型。 α 型为棱柱状, β 型为针状, 由于 β 型氮化铅具有的晶格能量较低, 所以它比 α 型氮化铅的机械感度敏感的多。在其晶粒破碎时可发生自爆现象。各种氮化物由于晶格能不同, 它们的冲击感度也有较大差别, 表绪-2 为几种迭氮化物的冲击感度:

关于起爆药的结晶结构与感度的关系, 随着近代固体物理学的发展, 提出了很多论证, 诸如晶格的缺陷, 晶体的位错等, 这些因素可以使起爆药处于一种“介稳状态”。所以对机械或外界能量表现其敏感性。

表绪-2 各种迭氮化物的冲击感度

迭氮化物	落锤重量(克)	锤面直径(厘米)	感 度 上 限	
			落药(毫米)	爆炸(%)
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	1.52	1.55	225	100
$\text{Cd}(\text{N}_3)_2$	1.52	1.55	195	100
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$	1.52	1.40	119	100
$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$	1.52	1.35	65	100

关于结晶颗粒的大小与感度的关系。一般认为, 起爆药的大粒结晶是比较敏感的, 即起爆药的感度随结晶颗粒的加大而提高, 反之, 随颗粒的减小而降低。此看法被一些试验结果所证实。但亦有某些试验数据与此完全相反, 如在某些情况下, 可将迭氮化铅个别大的颗粒增长至 3 厘米。这样大的结晶用刮刀可以任意刮成粉状。故可认为, 感度随颗粒的增大而减小和随颗粒减小而感度提高。其原因是小颗粒结晶能够很好的吸收能量, 小颗粒的结晶有较大的装药比表面。各个结晶皆由表面开始反应。因此, 结晶颗粒愈小, 开始反应的速度就愈大。

至于不同的研究者得到各种起爆药的实验数据存在着矛盾的现象, 我们认为, 这主要是由于结晶过程不同之故, 因为在不同情况下, 可能产生不同的结晶过程, 其所得结晶是

千差万别的。关于结晶颗粒大小与感度关系，应该视晶体颗粒上的棱角多少、锋利程度、晶体表面上存在的缺陷和位错等因素联系起来分析。如果晶体表面上的棱角较少，晶体表面缺陷和位错不显著，则对机械感度就可能表现钝感。反之，小结晶也会表现出敏感。一般说来，较大结晶容易出现表面缺陷和位错，或可能出现较尖锐的棱角，故多数表现出比较敏感。这就是说，起爆药结晶过程不同，可能结晶为不同的晶形，而晶形不同明显的会影响着起爆药的感度。因此，某些研究者可获得一些关系，而其它研究者又可获得相反的关系。另一方面，在不同的结晶过程中，以不同杂质形式留在物质中，对起爆药的感度也有不同的影响。

(2) 装药时的压药压力即装药密度对起爆药的感度亦有一定影响：一般说来，压药压力增高即装药密度的增大，会使某些起爆药的撞击和摩擦感度降低。它主要是因为装药密度的增大，在受外力的条件下，使药粒之间的相对摩擦减少或是使结晶之间的相对位移减小而使感度降低，反之，则感度增加。因此，在一般情况下，起爆药是不允许在松装状态下进行运输，必须把它压装成火工品，这样才能保证运输过程中的安全。同时装药密度的增大，亦可加强起爆药的起爆力。但另一方面，装药密度的增大，亦会使起爆药的火焰感度下降。因为密度大时，表面被压得比较紧密，空隙较少，高温的燃烧产物不能深入至内部，所以不易点燃，若表面疏松则火焰感度即会大大增加。所以压力过高时，常会引起拒爆现象。这一点，尤其是对雷汞更加重要，当装填雷汞时，稍微过压即会出现瞎火或只燃烧而不爆炸的现象。压装雷汞当压力超过 500 公斤/厘米² 时，对火焰会产生“压死”现象。

(3) 药温和感度也有很大关系，温度的增高会使起爆药的感度加大，当药温近于爆发点时，则给以很小能量即爆炸。因温度升高即接受外界热量，使起爆药中原子间的键能减弱，故易分解而爆炸。例如，温度对雷汞和四氮烯冲击感度的影响如图 4 中曲线所示。

相反的，温度下降感度也下降，据试验，雷汞在 -110℃ 时，则出现拒爆现象。

温度对起爆药感度的影响，在实际生产过程和使用以及贮存中都有重大意义。如在生产中严格控制烘药，倒药的温度即可保证生产的安全。考虑到我国南北方夏季气温相差悬殊，温度差别大，若某种起爆药对温度变化有特殊的感受，则不宜使用。

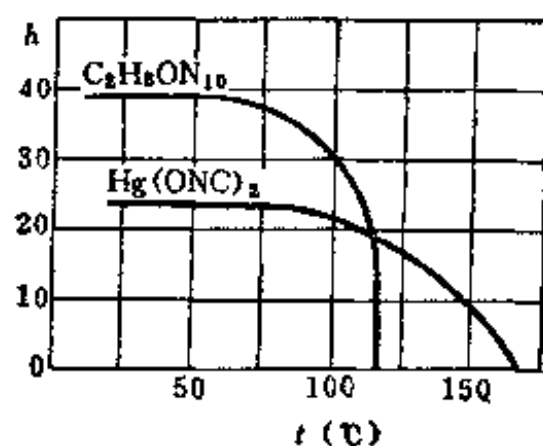


图 4 雷汞和四氮烯的冲击感度与温度的关系曲线

(4) 起爆药中的附加物或杂质的存在，可以大大改变起爆药的感度：一般说来，所有的惰性杂质都有降低起爆药感度的作用。例如，对热的作用，由于惰性杂质的存在吸收一部分热能，使其本身温度升高，但它不参加反应，故起爆药的起爆就需要更大的热能，使得起爆药的感度下降。至于机械感度，则有两种不同的情况，某些杂质可升高起爆药的感度，而另一些杂质又可降低起爆药的感度。因此，可以把凡是能使感度提高的杂质或附加物称为增感剂，反之，则称为钝感剂。增感剂通常是一些硬度较高、熔点较高、带有尖锐的棱角的物质。如石英砂、细玻璃、各种金属粉末及颗粒，具有尖锐棱角的固体物质等。这些物质对起爆药的感度影响，主要因为，引起爆炸作用的能量集中在这些物质颗粒的个别尖锐棱角上，容易形成“热点”，因此容易起爆。例如，混合起爆药，在雷汞中加入硫化

铋颗粒，这样就增加了雷汞的机械感度，同时硫化铋的颗粒越大，则混合的击发药越敏感。就是说，当击发药在火帽中受击发时，硫化铋的尖锐棱角容易形成摩擦中心，形成热点而引起爆炸。故硫化铋在击发药中起了增感作用。钝感剂，通常是一些油脂物质、热容量及导热性大，发火点高的一些物质。如石蜡、沥青、糊精等高分子化合物，它们能够降低起爆药感度。因为它能在起爆药的结晶表面形成一层可塑性的柔软薄膜，将结晶包围起来，这样当装药受到机械作用时，减少结晶颗粒之间摩擦使得冲击的作用变得较弱，故使起爆药钝感。为了降低起爆药的感度，将这些杂质（或附加物）加入起爆药的过程叫做钝感化。附加物对起爆药的感度影响见表绪-3。

表绪-3 附加物对起爆药的感度影响

起爆药	敏感剂	钝感剂	冲击感度(下限)(厘米)	摩擦感度(发火%)
雷汞	—	—	3.5	25
雷汞	硫化铋	—	1.5~2.5	90~95
结晶三硝基间苯二酚铅	—	—	11.5	70
结晶三硝基间苯二酚铅	—	沥青	26.5	20

说明：冲击感度的试验条件为400克落锤，压药压力为400公斤/厘米²，摩擦感度为摩擦摆重1500克，压药压力为6公斤/厘米²。试验雷汞的摆角为50°，试验结晶三硝基间苯二酚铅的摆角为80°。

不难看出，人们可以根据实际需要，将增感剂或钝感剂加入起爆药中，就可以控制和改变起爆药的感度或某些性能。因此，在某些情况下，该过程将是一项很重要的技术课题。各种常用起爆药的性能数据，列在本章最后的表绪-6中。

四、大多数起爆药为吸热化合物

大多数起爆药是生成热为负值的吸热化合物，这是起爆药的一个特性，但它不是唯一不可缺少的特性。

根据热化学理论，所有的物质都可划分为吸热性化合物和放热性化合物两种。物质由化学元素形成分子时，所放出或吸收的热量称为生成热。放热化合物的生成热为正，而吸热化合物的生成热为负。一般说来，吸热性炸药的特点是爆炸变化所放出的热比放热性炸药所放的热更强烈。因为在形成分子时，所吸收的能量愈大，则在它们分解时所放出的能量也愈大。与其它爆炸化合物不同处，是大多数起爆药为吸热性化合物。

爆热是炸药的物理常数之一。其值可用下式表示：

$$Q = Q_1 - Q_2$$

式中 Q ——爆热； Q_1 ——爆炸生成物的生成热； Q_2 ——炸药的生成热。所以爆热即爆炸生成物的生成热与炸药生成热之差。因此，我们总是希望炸药的生成热为负值。但就一般炸药来看，其生成热多为正值，起爆药则绝大多数为负值。兹将某些起爆药和猛炸药的生成热列在表绪-4中，以供参考。

由表绪-4看出，虽然有些起爆药是生成热为正值的放热化合物，如果我们再研究猛炸药的生成热，其中也有生成热为负值的吸热化合物。因此，不能以生成热来严格的划分炸药与起爆药的界限，但就大多数来看，起爆药是生成热为负值的吸热化合物。

表绪-4 起爆药的生成热

起 爆 药	猛 炸 药	分 子 式	生成热(千卡/克分子)
雷 汞		$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	- 62.6
迭氮化铅		$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	- 110.8
三硝基间苯二酚铅		$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$	- 107.0
三迭氮三聚氰		$\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$	- 219
过氧化三丙酮		$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$	+ 21.7
	特屈儿	$\text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	- 9.9
	黑索金	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$	- 21.3

§ 3 对起爆药的基本要求

在军事上采用某一种起爆药时, 必须满足如下基本要求:

要求起爆药要有足够的起爆力。如前所述, 起爆药的起爆力愈大, 则对被引起爆轰的炸药所作的功就愈大。同时, 所需的起爆药量愈小, 这样为缩小火工品的体积, 为火工品的“小型化”提供条件。随着起爆药量的减少, 就能提高各种火工品在使用, 运输过程的安全性。

要求起爆药要有适当的感度。起爆药必须具有适当的感度, 它即要易于被较小的, 简单的初始冲能所引爆, 又必须保证在制造、压装、运输、使用及弹药发射过程中的安全。

要求起爆药要有高度的安定性。所谓起爆药的安定性, 就是指在一定时期内, 对热、对光、对水分和空气中的二氧化碳等外界因素以及装药时对金属壳体等接触后, 不改变其本身的物理化学性质和爆炸性能的能力。起爆药的安定性可分为物理安定性和化学安定性。物理安定性是决定于各种因素可能产生物理变化的趋势。如起爆药的吸湿性, 挥发性等物理性质。化学安定性则决定于起爆药发生化学变化的速度。如受热、光等产生分解的数量或速度; 与金属壳体长期接触不产生化学变化等。总之, 起爆药必须经受住在 $\pm 40 \sim 50^\circ\text{C}$ 长期贮存而不变质, 长期与金属壳体接触而没有变化, 不因受阳光照射而分解等。起爆药的安定性能, 对于起爆药的制造、储存、使用等各方面均具有十分重要的意义。

要求起爆药具有良好的流散性和压药性。因为起爆药都是压装到管壳中使用, 而且压药前要用容量法计量装到管壳中, 由于每一个管壳中装填的药量都不大, 所以微小的误差也会影响起爆药作用的可靠性。因此, 为保证压药安全和装药均匀, 起爆药应力求纯度高颗粒均匀, 假密度大, 有良好的流散性和压药性。

此外, 在起爆药的制备方面, 要求原料资源广泛易得, 国内可以供应, 生产工艺简便, 安全, 重现性好以及“三废”尽可能少等。

§ 4 起爆药的分类

起爆药依其组分可以分为单质起爆药、混合起爆药、复盐或包结化合物和络合物起爆药三类。由于近代武器弹药的发展, 起爆药中的各类又发展成各自的系列。

单质起爆药系指单一成分的起爆药, 它们多数都是内部含有爆炸性基团。依其爆炸基

团类别及化学成分，可列举以下几种：

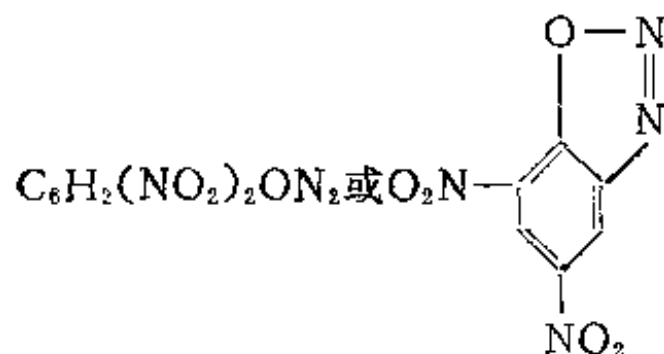
一、N—N 结合

属于这类的爆炸物是很多的，在起爆药中主要有如下三类：

1. 重氮化合物类

这类化合物的基团特征是一 $\text{C}=\text{N}_2$ 或 $\text{—C—N}\equiv\text{N}^+\text{x}^-$ 。如硝基重氮苯 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{N}_2]$ ；

二硝基重氮酚即 DDNP 其分子式和结构式为：



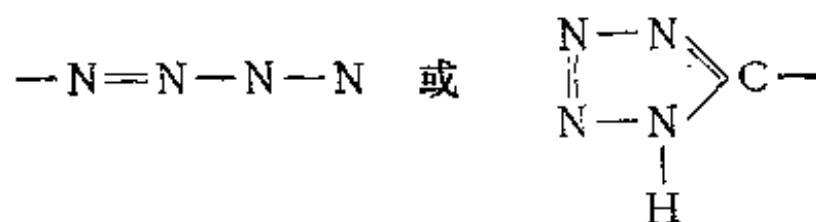
又如，硝基重氮苯过氯酸盐 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2-\text{N}\equiv\text{N}^+\cdot\text{ClO}_4^-]$ 等。

2. 迭氮化物类

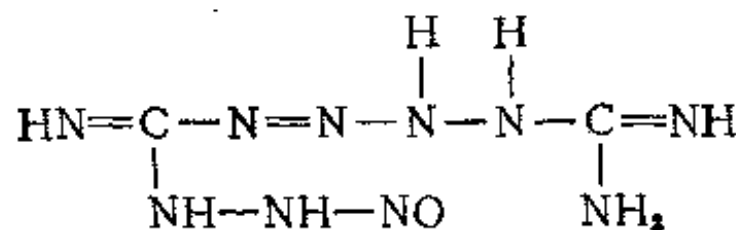
这类化合物的基团特征是一 $\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ 的无机或有机衍生物。如迭氮化铅 $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$ 、迭氮化银 $[\text{AgN}_3]$ 、三迭氮三聚氰 $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3]$ 、三硝基三迭氮苯 $[\text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{N}_3)_3]$ 等。

3. 长链或环状多氮化物类

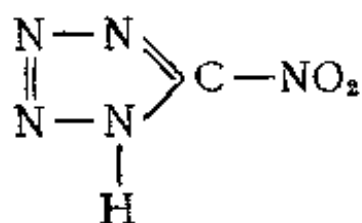
这类化合物的基团特征是含有不饱和四氮或四唑的直链或环状结构。



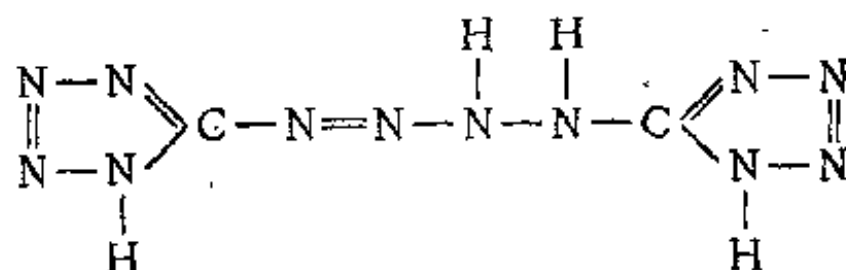
如四氮烯：



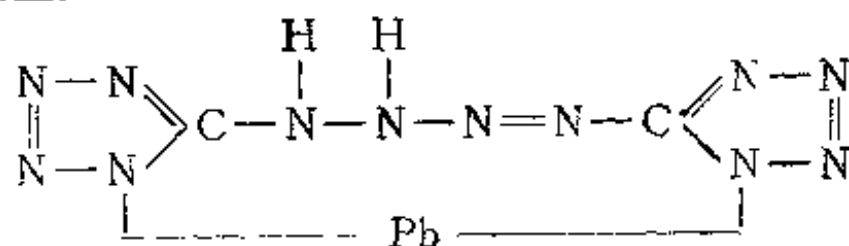
硝基四唑：



5, 5'-重氮胺基四唑：



以及它们的重金属盐：



二、N—C 结合

属于这类的爆炸物也是很多的。在起爆药中主要有：

1. 含有雷酸[$C \equiv N-O$]基团的重金属盐

它的通式可写成[$MONC$]。如雷汞[$Hg(ONC)_2$]、雷银[$AgONC$]等。

2. 含有氰胺[$N \equiv C-N$]基的重金属盐

如硝基氰胺银其结构式为： $N \equiv C-N-NO_2$



三、O—H 结合

属于这类的起爆药主要是硝基酚类的重金属盐。如三硝基间苯二酚铅[$C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$]；三硝基间苯三酚铅[$(C_6(NO_2)_3O_3)_2-Pb$]；苦味酸铅[$(C_6H_2(NO_2)_3O)_2-Pb$]等。

四、C—C 结合

属于此类的起爆药主要是乙炔[$C \equiv C$]的金属衍生物。如乙炔银[Ag_2C_2]；乙炔铜[Cu_2C_2]等。

五、O—O 结合

属于此类的起爆药主要是有机过氧化物。如过氧化丙酮[$(CH_3)_2C=(O-O)_2=C-(CH_3)_2$]；六次甲基二胺过氧化物[$N \equiv (CH_2-O-O-CH_2)_3 \equiv N$]等。

六、O—x 结合 (x 为卤素)

属于此类的起爆药主要是重金属氯酸盐或过氯酸盐以及它们与胍络合的络合物等。如 $MClO_3$ ； $MClO_4$ (M 为金属) 以及 $Ni(ClO_3)_2 \cdot 3N_2H_4$ ； $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3$ 。

七、N—x 结合 (x 为卤素)

如氯化氮[$N \equiv Cl_3$]；碘化氮[$N \equiv I_3$]等。

其它，如含有 $C-N-NO_2$ 基团的硝胺化合物有些也是起爆药。

混合起爆药

混合起爆药是由几种成分混合在一起而制成的，它们有的是由两种以上单质起爆药或单质起爆药与非爆炸性物质组成，有的是由几种非爆炸性物质组成。所以，根据它们的组成成分，又可分成两种类型：

1. 成分中含有一种或几种爆炸物的混合起爆药

通常都用作击发药和针刺药。常用的有如表绪-5 的几种配方。

2. 由非爆炸成分组成

通常用作引燃火药的混合起爆药，如最初的火帽药：

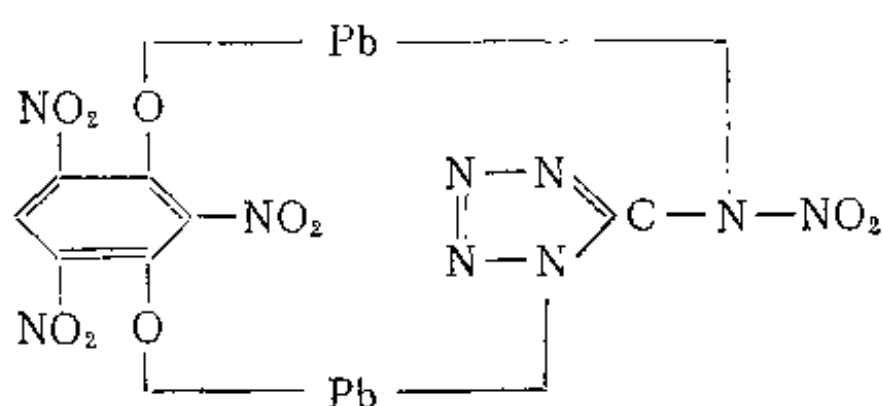
氯酸钾	70.6%
硫	17.6%
碳	11.8%

复盐或包结化合物和络合物起爆药

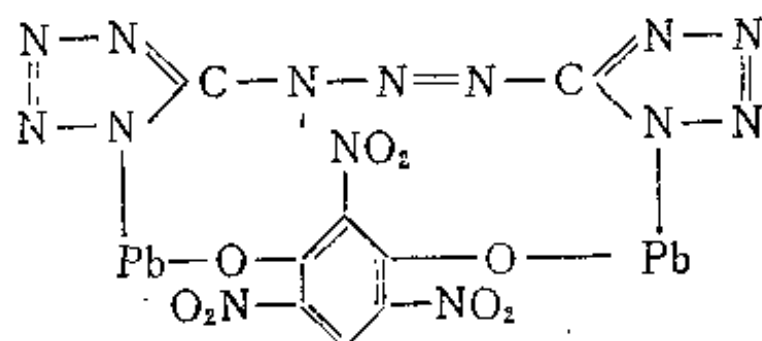
复盐起爆药又称重盐起爆药，系指由两种或两种以上的单质盐类起爆药所组成的晶体化合物。在适当选择两种不同阴离子成分的条件下，有可能生成一种单一类型的双铅盐起爆药。例如，硝基胺基四唑铅与斯蒂芬酸铅的复盐起爆药，其结构为：

表绪-5 常用击发药、针刺药的成分配方

成分	编号	击 发 药						针 刺 药	
		1	2	3	4	5	6	7	8
Sb_2S_3		45	37.5	25	25	38	25	25	39.5~41
KClO_3		25	37.5	40	25	35	35	—	—
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$		15	—	—	—	—	—	20	16.5~18
$\text{Pb}(\text{CNS})_2$		—	—	—	—	20	30	—	—
$\text{Hg}(\text{ONC})_2$		15	25	35	50	—	—	—	—
$\text{C}_8\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2 \cdot \text{Pb}$		—	—	—	—	—	—	60	27
$\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_{10}$		—	—	—	—	—	5	5	4~6.5
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$		—	—	—	—	6	5	—	7.5~10.5



又如 5,5'-重氮胺基四唑酸与斯蒂芬酸的双铅盐等其结构为:



以复盐形式组成的化合物不仅应用在起爆药领域, 同时在点火药、延期药等亦有很大发展。如铯硼氢与硝酸铯的复盐点火药 $[\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{CsNO}_3]$; 铯硼氢与重铬酸铯的延期药 $[(\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2 \cdot \text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 等。同复盐起爆药性能相类似的尚有包结化合物和络合物起爆药。

包结化合物起爆药是一类固体分子化合物。在这类化合物中，一种成分如单质起爆药被“嵌”入另一种成分的“笼”或“孔穴”状结晶腔中。就是说，这类化合物中结晶点阵的几何结构最重要的特点是“包结”。在这些化合物中一种成分被嵌入第二种成分的点阵结构“笼”或“孔穴”中。其所有笼或孔穴都被需要数目的分子或其它成分所填满，而得到一个完整的结晶点阵结构。这种结晶与组成前的两种或两种以上组分的机械混合不同，它们以包结形式化合在一起，成为一种包结化合物。这种化合物常常比其未化合成包结化合物前的单质起爆药具有更好的爆炸性能。譬如，常用的迭氮化铅与苦味酸铅两种成分组成的包结化合物起爆药。

络合物起爆药大多是一些络合盐。可以认为在络合盐中，同时存在有强氧化性如硝酸根 $[\text{NO}_3]$ 、氯酸根 $[\text{ClO}_3]$ 阴离子和可燃性如氨、胂等离子，使这一类化合物中潜在易于引起燃烧爆炸的可能性。当受到一定程度的外界作用时即能引起内因变化，发生爆炸或燃烧。如硝酸三胂合二价镍或硝酸胂镍 $[[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{NO}_3)_2]$ 等。

复盐或包结化合物和络合物起爆药是近十几年发展起来的一类新型起爆药。它们有的已经投入生产，有的仍在研究阶段。由于它们在起爆性能方面有着某些特殊的优点。如起爆威力大，并兼有良好的火焰感度，安定性好，能够满足多种不同的使用要求。因此，它们将是值得我们重视的一类新型起爆药，见表绪-6。

表结-6 常用起爆药主要性能对比表

性	起爆药名称	汞	糊精氯化铅	斯蒂芬酸铅		四氮烯	二硝基重氮酚 (DDNP)	注
				结晶	沥青钝化			
	分子式	$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_{10}$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{ON}_2$		
	结构式							
	颜色	白, 淡黄色	白色, 淡黄色	棕黄色	黑色	淡黄色	棕褐色	
	分子量	284	291	468	188	210		
	晶形	菱形结晶	短柱状聚晶	棱柱形状结晶	粉末状棱形结晶	球形或针形结晶		
	比重	4.39~4.42	4.71	3.085	1.6	1.7		
	假密度(克/厘米 ³)	1.22~1.25	1.2~1.4	1.0~1.6	0.45	0.4~0.45		
物理性质	1 吸湿性(%)	0.02	0.2	0.03	0.04	0.1		
	2 水中溶解度(%)	0.07/12°C	0.03/18°C	0.07/17°C	0.02/15°C	0.09/30°C		
	3 水中爆炸性	含30%水拒爆	水中能爆炸	水中能爆炸	钝感	水中难爆		
	4 溶剂	氨水、丙酮等	醋酸铵	醋酸铵		丙酮、苯胺		
	5 生成热	-52.8	-110.8	-199.8				
化学	1 对酸	稀酸分解缓慢浓硫酸作用爆炸	分解生成毒性大的氢氰酸	分解, 生成相应的铅盐	稀酸溶解, 浓酸则分解	溶解		
	2 对碱	分解	分解	分解	分解	分解		
	3 对金属	①湿品与镁、铝作用剧烈并与铜生成敏感的碱性雷酸铜; ②干品与镁铝锌铅锡作用慢, 与镍无作用	①干品与金属无作用; ②湿品与铜生成敏感的氯化铜	不起作用	不起作用	对金属作用缓慢, 湿品与铜、铝、锌、铅有作用		

性 质	30°C 75°C/48小时 100°C/48小时	2 小时分解 0.18 爆炸	不 分 解 分解不明显 减量0.5%	安 定 减量0.15%，失去结晶水	分解不明显 减量0.47% 减量23.2%	安 定 减量0.3% 减量1.0%
5	对 光	日光直接照射，感度降低，色变成黄黑色	照射后色变淡黄或灰，爆炸性能变化不大	照射后变暗		照射后色变黑，且爆炸性能降低
1	爆炸反应式	$\text{Hg}(\text{ONC})_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{热}$ 或 $\rightarrow \text{Hg} + \text{CO}_2 + \text{C} + \text{N}_2 + \text{热}$	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Pb} + 3\text{N}_2 + 108 \text{ 千卡}$	$2\text{C}_8\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb} \rightarrow 9\text{CO} + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + 2\text{Pb}$		$\text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{ON}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 2\text{C} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ 或 $2\text{CO}_2 + 4\text{C} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ 或 $2\text{CO}_2 + \text{CO} + 3\text{C} + \text{H}_2 + 2\text{N}_2$
2	爆 发 点 (°C)	155或170~180	320~330或343	265 或 275	≥ 134 或154	155或170~173 延期1分钟，延期5秒钟
3	冲 击 感 度 上 限 (厘米) 下 限 (厘米)	9.5 3.5	21 16.5	36 11.5	6.0 3.0	> 40 0.02克药、400公斤/厘米 ² 压力压药、400克落锤
4	摩 擦 感 度 (%)	100	100	70	70	6个油压，80度摆角
5	火 焰 感 度 (厘米)	20	< 8	54	15	400公斤/厘米 ² 压药压力，标准黑药柱点燃
6	起 爆 力 ① 极限药量 ② 威力 (毫升)	0.24克 28.1	0.16克 26.6~32	不能单独装药 29.1	不能单独装药	对梯恩梯500公斤/厘米 ² 压力压入8"雷管中
1	流 散 性	较 好	好	好	不 好	较 差
2	耐 压 性	差，500公斤/厘米 ² “压死”	好	好	差，500公斤/厘米 ² “压死”	差
3	使 用 压 力 (公斤/厘米 ²)	200~250	600±100	1000~1200	300	100~150

(续)

起爆药名称	雷 汞	糊精氯化铅	斯蒂芬酸铅		四 氮 烯	二硝基重氮酚 (DDNP)	注
			结 晶 品	沥青纯化			
毒 性	毒性与汞相似	遇酸分解出毒性很大的氢 氯酸	有 毒		有 毒	对皮肤有腐蚀	
质 量 要 求	① 白或浅灰色	浅黄色	桔黄色	黑褐色	淡 黄	紫褐色	
	② 纯度: $\geq 99\%$	$\geq 92\%$	铅量: $43.5 \sim 45\%$	同 左	水不溶物: $\leq 0.15\%$	$pH \geq 4$	
	③	糊精 $\leq 4\%$	沥青: $2.7 \sim 4.5\%$		假密度: $0.18 \sim 0.23$ 克/厘米 ³		
	④ 水分: $\leq 0.01\%$	$\leq 0.2\%$	$\leq 0.03\%$	$\leq 0.04\%$	$\leq 0.03\%$	$\leq 0.1\%$	
	⑤ 砷土: 无	不溶物: 无	不溶物: 无		无 SO_4^{2-} NO_3^- 等	$\leq 0.1\%$	
	⑥ 氮不溶物: $\leq 0.3\%$	铅量: $68.5 \sim 71.2\%$					
	Hg: 0.2%	$\leq 0.3\%$					
优 点 与 用 途	⑦ 草酸: $\leq 0.15\%$	$\leq 0.3\%$					
	湿品可直接操作, 流散性较好, 火焰冲击感度好, 可混制击发药和装火雷管	耐压性好, 起爆力大, 原料便宜易得, 适合炮弹雷管装药及混制针刺药剂	原料易得, 火焰感度好, 与金属无作用, 用作点火药	针刺感度好, 与金属无作用, 混制刺药和做敏化剂用	湿品较安全, 可直接操作, 火焰感度较好, 起爆力大, 适合装火雷管		
缺 点	耐压性差	火焰感度差	静电感度大	静电感度稍小	起爆力小, 不能单独使用	耐压性差	原料厂
	原料为贵重的汞	针刺感度差	起爆力小				
	耐热性差		不能单独使用		热安定性无		

第一篇 起爆药的感度与安定性

第一章 起爆药的感度

起爆药是一种极容易发生爆炸变化的物质。但同时又是一种相对稳定的平衡体系。要使起爆药发生爆炸变化，需要一定的外界作用能量，通常把这种外界作用能量称做初始冲能。起爆药在外界初始冲能的作用下，发生爆炸变化的难易程度称为起爆药的感度。引起起爆药爆炸变化的初始冲能有多种形式，一般常见的有：

热能：如直接加热、火焰点火、桥丝灼热等；

机械能：如撞击、摩擦、针刺等；

电能：如静电或放电火花；

冲击波能量：如冲击波、爆轰波。

除此而外，还有光能（可见光、激光）、辐射能（ α 、 β 等高能粒子）、电磁辐射能以及爆炸金属丝等。对应这些初始冲能形式，起爆药又有相应各种不同的感度，如撞击感度、摩擦感度、热感度、火焰感度、针刺感度、静电感度、光感度等。

各种起爆药对不同形式的初始冲能具有一定的选择性。例如，四氮烯对机械作用很敏感，斯蒂芬酸铅对火焰作用很敏感。因此，我们在火工品设计中需要根据不同的产品要求，选择不同感度的起爆药装药。如在火焰雷管中，需要选用斯蒂芬酸铅类型的起爆药作为第一层装药。而在针刺雷管中的针刺药，就需要用四氮烯类型对机械作用较为敏感的药剂。应当指出，同一种起爆药的各种感度之间没有一定的当量关系。

研究起爆药的感度，对于使用和处理起爆药以及火工品设计有着重要的意义。就是说，应该保证在加工制造和使用过程的安全，而在需要外界激发作用时又要保证确实可靠。

起爆药感度的种类比较多，到目前为止尚未有统一的方法和统一的数据，我们将介绍比较常用的几种感度及其测试方法。

§ 1-1 起爆药的热感度

起爆药的热感度是指在热的作用下引起起爆药爆炸的敏感程度。热感度包括加热感度和火焰感度两种。

一、热感度的表示方法和测试

通常以爆发起点（又叫发火点或发火温度）来表示起爆药的加热感度。所谓爆发起点就是指在一定试验条件下，加热起爆药到发火或爆炸，所需加热介质的最低温度。可以认为，被加热的起爆药达到某一最低温度时，它的自行传播爆炸变化速度，能够产生火光和爆声效应。起爆药在达爆发起点之前，其分解反应要经过下列两个阶段，即引起缓慢化学反应阶段和自行加速分解阶段。这两个阶段时间的长短随着起爆药性质及外界加热温度而变，一般是随加热温度的升高而缩短。

影响爆发点的因素有：加热时间，加热方法，试样重量，药剂的导热性及测试装置等。因此，在实用上，一般是严格规定测试装置，加热方法，加热时间和试样重量。爆发点实验测试装置如图 1-1 所示。它是一个伍德合金浴（伍德合金的成分为 50% 的铋，25% 的铅，12.5% 的锡，12.5% 的镉），熔点为 65.5℃。夹层中有电阻丝加热，药剂(0.02 克)试样放在一个 8* 雷管壳中，壳上套以定位用的螺丝套，使管壳浸入合金浴的深度在 25 毫米以上。合金浴的温度由热电偶记录或由温度计指示。在测试方法方面，有定温加热法和定速加热法，定温加热法是指在某一稍低于爆发点的温度，加热药剂，测定其爆发时间，此时间即为爆炸延滞期。在爆炸延滞期内发火（或爆炸）的加热温度，定为爆发点。为了比较各种起爆药的热感度，通常采用 5 秒钟延滞期爆发点或 5 分钟延滞期爆发点。某些起爆药的爆发点列于表 1-1 中。

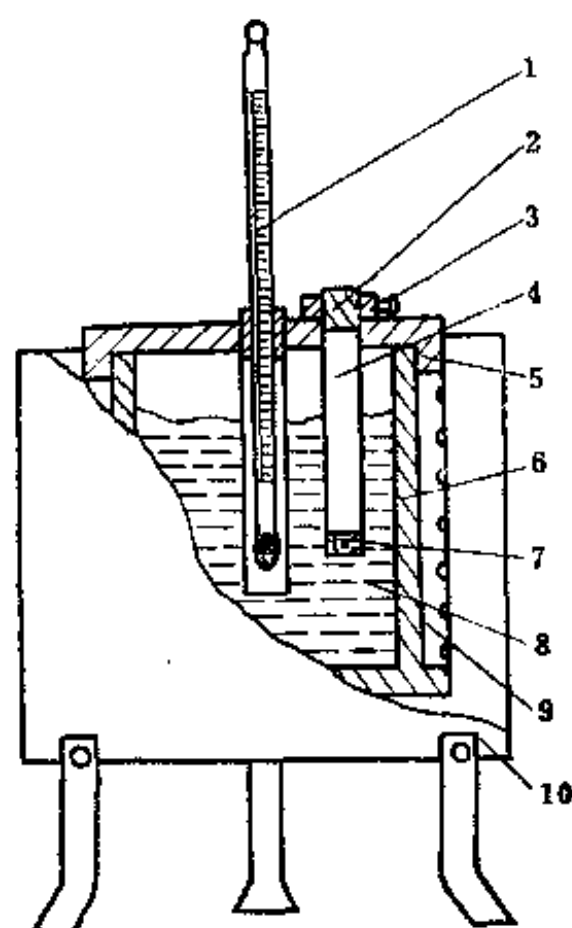


图 1-1 爆发点测试装置

1—温度计；2—塞子；3—螺套；4—管壳；5—盖子；6—圆桶；7—试样；8—合金浴；9—电阻丝；10—外壳。

表 1-1 起爆药的爆发点（5 秒延滞期）

试样重量：20 毫克

起 爆 药	爆发点(°C)
雷 汞	160~165
雷 银	170~180
迭氮化银	297
迭氮化汞	220~230
迭氮化铜	205~210
迭氮化铅	335
斯蒂芬酸铅	275
重氮二硝基酚	170~193
四 氮 烯	135~140
偶氮四唑铅	199~202
乙 炔 银	170~225
三迭氮三聚氰	200
六次甲基三过氧化二胺	139
过氧酸硝基重氮苯	150

定速加热法是指在某一起始温度下，定速升温，直到药剂爆发记下此时的温度，即为爆发点。在定速加热测定爆发点的情况下，其测定结果除与药剂重量有关外，还要受加热速度的影响。某些起爆药的加热速度与爆发点的关系见表 1-2。

表 1-2 加热速度对起爆药爆发点的影响

试样重量：20 毫克

起 爆 药	加 热 速 度 (°C/分)			
	3	5	10	20
雷 汞	178	179	180	182
二硝基重氮酚	158	160	160	162
四 氮 烯	140	142	144	143
斯蒂芬酸铅	258	262	264	266

一般认为, 加热速度低, 药剂初期的自行分解时间长, 自行催化作用增加。因此, 往往爆发点偏低; 反之则偏高。由此可见, 药剂的爆发点不是药剂的特性常数, 而是与实验测试条件紧密相关的一种加热感度参数。

二、爆发点与延滞期的关系

试验结果证明, 爆发点与延滞期为一指数曲线关系。例如, 雷汞的爆发点与延滞期关系有如下试验数据:

合金浴温度 t ($^{\circ}\text{C}$)	230	225	220	215	210	205	200	195	190
爆发延滞期 τ (秒)	1.5	2.1	2.9	4.0	5.1	8.2	12.2	18.0	23.1

若以温度 t ($^{\circ}\text{C}$) 为横坐标, 以延滞期 τ (秒) 为纵坐标, 作图得出如图 1-2 的曲线, 它是一条指数曲线。这是由于反应速度常数随反应温度的指数关系而增加的。即:

$$\kappa = Ze^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 κ ——反应速度常数;

Z ——频率因子;

R ——气体常数 ($\frac{1.987 \text{ 卡}}{\text{克分子} \cdot \text{度}}$);

T ——绝对温度 ($^{\circ}\text{K}$);

E ——药剂的活化能。

爆发延滞期 τ 与反应速度常数 κ 成反比, 即:

$$\tau \sim \frac{1}{\kappa} = Z^{-1} e^{\frac{E}{RT}}$$

故而, 可以把爆发延滞期 τ 和温度写成如下形式:

$$\tau = Ae^{\frac{E}{RT}}$$

对上式两边取对数后, 得:

$$\ln \tau = \ln A + \frac{E}{RT}$$

或

$$2.303 \lg \tau = 2.303 \lg A + \frac{E}{RT}$$

用 $\lg \tau$ 为纵坐标, $\frac{1}{T}$ 为横坐标。则可作出一条直线, 如图 1-3 所示。其斜率 $\text{tg } \alpha =$

$$\frac{E}{2.303 R^{\circ}}$$

由此可见, 只要测出爆发延滞期与温度关系, 就可根据 $\lg \tau - \frac{1}{T}$ 图上直线斜率, 求出药剂的活化能 E 。药剂的活化能 E 是起爆药化学反应动力学的一个重要参数。它可通过实验数据直接计算出。例如, 雷汞在 180°C (453°K) 时延滞期为 52.8 秒; 在 175°C (448°K) 时延滞期为 85.0 秒。则:

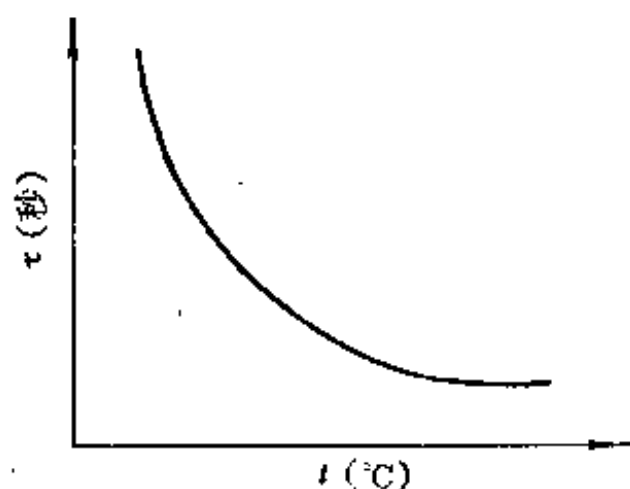
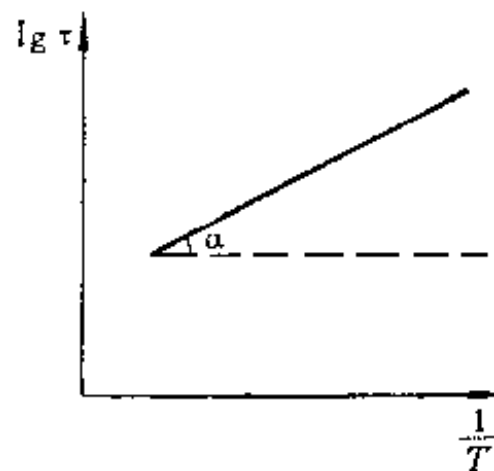


图1-2 爆发点与延滞期曲线

图1-3 $\lg \tau$ 与 $\frac{1}{T}$ 曲线

$$\lg 52.8 = 2.303 \lg A + \frac{E}{2.303 R \times 453} \quad (1)$$

$$\lg 85.0 = 2.303 \lg A + \frac{E}{2.303 R \times 448} \quad (2)$$

式(2) - 式(1)得:

$$\lg \frac{85.0}{52.8} = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{1}{448} - \frac{1}{453} \right)$$

$$E = \frac{2.303 R \lg \frac{85.0}{52.8}}{\left(\frac{1}{448} - \frac{1}{453} \right)} = 31600 \text{ 卡/克分子} = 31.6 \text{ 千卡/克分子}$$

在一定试验条件下, 某些起爆药的活化能与爆发点列于表 1-3 中。

表1-3 起爆药的活化能与爆发点

起 爆 药	活化能(千卡/克分子)	爆发点(5秒延滞期)(°C)
雷 汞	31.99	204
二硝基重氮酚	37.93	176
四 氮 烯	32.45	146
斯蒂芬酸铅	62.15	292
α -氯化铅	38	345

§ 1-2 起爆药的火焰感度

火焰雷管的引爆是用导火索、火帽、电引火头的燃烧或延期药作用时输出的热能以及高速灼热的固体质点, 在一定气压下作用的结果。因此, 在选择起爆药时必须估计到它对火焰的敏感程度。一般情况下, 起爆药应具有一定的火焰感度。火焰感度过低, 则要求较强的火焰才能引爆。火焰感度过高, 一般情况下相应的发火点则过低, 在勤务处理时不够安全。只有其它性能相当优越时, 才采用难以引燃的起爆药。例如, 氯化铅等。

通常火焰感度测试装置和方法, 如图 1-4 所示。将 0.03 克起爆药, 以 400 公斤/厘米² 压力压入 7.62 枪弹火帽中, 放在作为火焰能源的标准黑药柱下面, 调整好垂直燃距, 黑药柱用导火索或灼热电阻丝点火。黑药柱燃着时, 喷出火焰射向火帽中的起爆药, 记录下

100%发火的最大高度。在试验中调整燃距，以此作为感度高低的表征。应当指出，黑药柱的火焰长度受空气流动，黑药柱燃烧均匀以及电阻丝温度变化等因素的影响较大。故在静止的空气条件进行较好。为保证黑药柱燃烧均匀，规定黑药柱的规格为 $\phi 4 \times 5.34 \sim 5.55$ 毫米，重量为0.095~0.102克。压药压力 2500 ± 100 公斤/厘米²，燃烧持续时间142~220毫秒，黑药柱的火焰长度应在35.0~45.0厘米范围。依上述装置和条件测试某些起爆药的火焰感度列于表1-4。

表1-4 起爆药的火焰感度

起爆药	上限(厘米)	下限(厘米)	起爆药	上限(厘米)	下限(厘米)
结晶斯蒂芬酸铅	28	55	羧甲基纤维素氮化铅	10	/
沥青斯蒂芬酸铅	16	50	氮化银	9	37
氮化铅/斯蒂芬酸铅	25	50	硝酸铋	25(60%爆)	
蛋 汞	22	43	二硝基重氮酚	30(90%爆)	
四 氮 烯	15	/	氮化铅/2,4-二硝间苯二酚	30(85%爆)	
结晶氮化铅	10	34		—	
糊精氮化铅	8	20	斯蒂芬酸铅/斯蒂芬酸钡	29	50

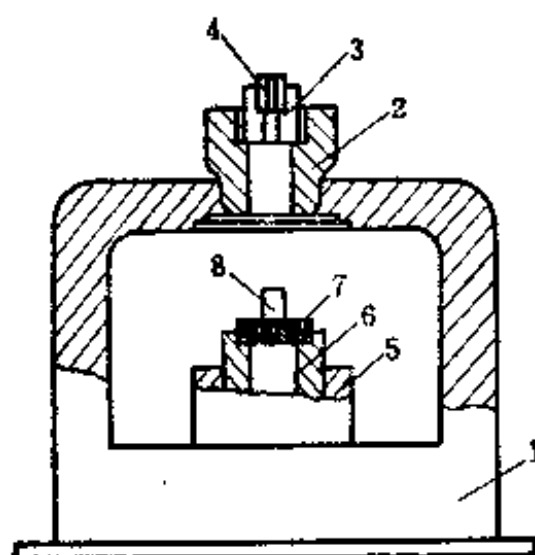


图1-4 火焰感度测试装置图

1—防护体；2—导向管；3—黑药柱座；4—黑药柱；
5—定位套；6—支管；7—铅块；8—样品。

§ 1-3 起爆药的冲击感度

起爆药的冲击感度是起爆药在受外界机械冲击作用时的敏感程度。起爆药受外界冲击爆炸，是由于起爆药绝热压缩产生局部热点的结果。局部热点起着热分解的反应中心作用。爆炸即由这些热点扩展到整个起爆药。为了保证生产，使用的安全，起爆药的冲击感度不能过于敏感。由于火工品用途不同而选用不同冲击感度的起爆药。例如，作火帽击发药时须对冲击较敏感，作炮弹雷管时须对冲击较钝感。

起爆药冲击感度的试验装置和试验方法，各国都有不同的标准。目前，我国测试起爆药的冲击感度，大多采用双柱导轨枪弹火帽落锤仪。其装置如图1-5所示。

冲击感度的表示方法如下：

(1) 上、下限法：在一定重量的落锤条件下，上限为100%爆炸的最小落高。用以衡

量使用中确实作用的冲量。下限为 100% 不爆炸的最大落高。用以表明制造和使用中的安全性。

(2) 爆炸百分数法：以一定重量的落锤，从一定高度落下测出试样的爆炸百分数。用以表明各种起爆药的冲击感度的相对大小。

(3) 50% 爆炸的特性高度：选在一个接近 50% (爆炸和不爆炸的落高) 进行试验，找出 50% 爆炸的特性高度。需要时可根据此数据计算出上下限。此法即为普鲁西登 (Bruceton) 法。有时也可以用感度曲线表示。

某些起爆药在双柱导轨枪弹火帽落锤仪上测定的冲击感度如下表 1-5。

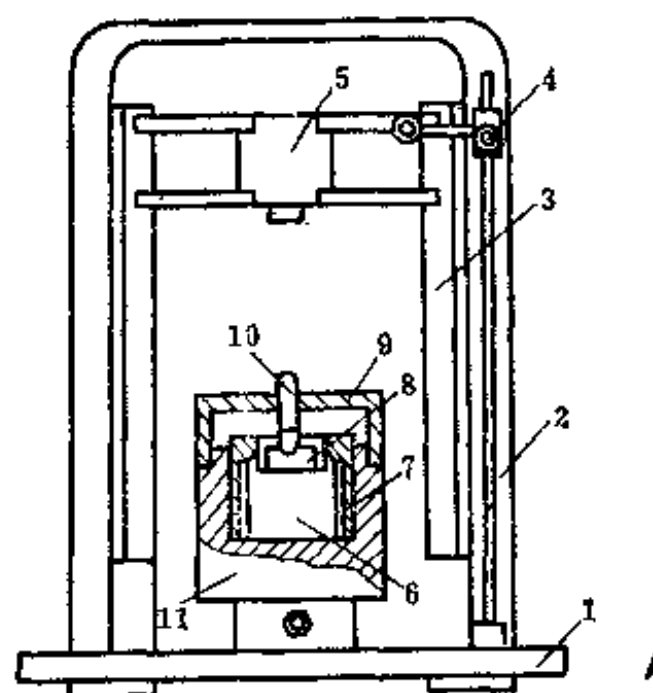


图1-5 冲击感度装置示意图

1—基座；2—双柱；3—导轨；4—释放机构；
5—落锤；6—击砧；7—击砧套；8—火帽；
9—三角架；10—击针；11—底座。

表1-5 起爆药的冲击感度

起爆药名称	落锤重(克)	冲击感度	
		上限(厘米)	下限(厘米)
二硝基重氮酚	400	>40	17.5
结晶斯蒂芬酸铅	400	36	11.5
糊精氯化铅	400	24	10.5
雷汞	400	9.5	3.5
四氮烯	400	6.0	3.5

测试条件：起爆药量 0.02 克，以 400 公斤/厘米² 的压力压入火帽壳中。

§ 1-4 起爆药的摩擦感度

起爆药的摩擦感度是测定起爆药在受到机械摩擦作用时的敏感程度。摩擦感度是选择起爆药的重要标准。为了保证生产、使用的安全，起爆药的摩擦感度不应过于敏感。但是对于针刺雷管、拉火管所使用的起爆药，则要求具有一定的摩擦感度，以保证作用的确实性。因此，测试起爆药的摩擦感度，在实用上和研究方面都是非常重要的问题。目前，我国采用摆式摩擦感度测定仪测定起爆药的摩擦感度。其试验装置如图 1-6 所示。将被测试样品均匀平铺在下滑柱的端面上，在加压的条件下，以一定摆角的摆锤落击在击杆上，使上滑柱受到侧击力的作用。则该滑柱以一定速度移动一定距离，使试样发火。

若以 R 表示摩擦力、 μ 表示摩擦系数、 W 为负荷，则：

$$R = \mu \cdot W$$

所以，给予试样的能量是由摩擦系数、负荷和摩擦面的移动速度所决定。

某些起爆药的摩擦感度如表 1-6 所示。

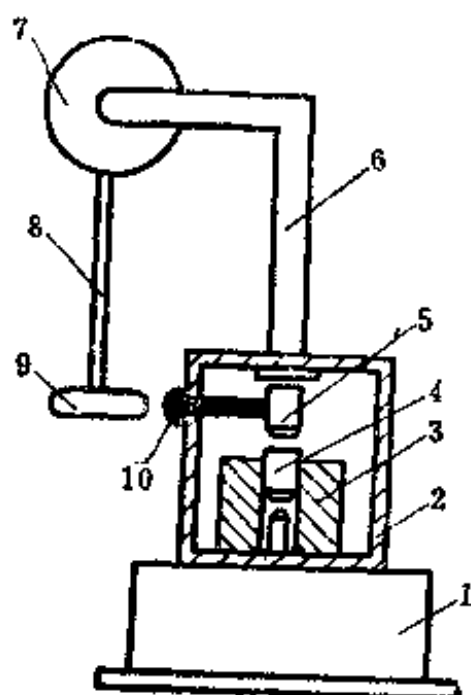


图1-6 摩擦感度装置示意图

1—油泵加压系统；2—空腔；
3—导向模；4—下滑柱；
5—上滑柱；6—支柱；
7—角度盘；8—摆锤杆；
9—摆锤；10—击针。

表1-6 起爆药的摩擦感度

起爆药名称	6个压力，80°摆
	角时发火率(%)
糊精氮化铅	100
雷汞	100
结晶斯蒂芬酸铅	70
四氮烯	70
二硝基重氮酚	25

§ 1-5 起爆药对静电和电火花感度

两个物体互相摩擦，不但能产生热，而且能产生静电。绝大多数的起爆药为颗粒状的散离体，多属于绝缘物质（比电阻在 10^{12} 欧姆/厘米以上）。所以起爆药颗粒之间的摩擦很易带电，而且容易形成高电位。起爆药和其它物体摩擦也同样会产生静电。例如，起爆药在制造、运输和使用过程中，常由于与容器相互接触，摩擦分离而带电，而且有时表现为高电位。这种带高电位的静电，当能量足够大时，在适当条件下就会放电，产生电火花。这种电火花能量足够大，就可以引燃或引爆起爆药。因此，静电是起爆药生产以及火工品工厂发生事故的重要原因之一。为了掌握这一现象的基本规律性，我们需要对起爆药的静电感度问题加以研究，以便指导实践。

起爆药的静电感度实际上包括两个方面。一是起爆药在摩擦时产生静电的难易程度即静电积累值；一是静电放电火花作用下，起爆药发生爆炸的敏感程度即静电火花感度。

一、关于起爆药的摩擦起电

1. 静电的产生和积聚

关于静电产生的机理有许多的解释，但是直到目前为止还没有完全被阐明。一般都认为两物体接触摩擦而起电。即两物体摩擦时，接触的两个面可以互相挨得很近，当接触面的距离小至 25×10^{-8} 厘米以下时，就会产生电子的迁移，使一个物体分子中的电子进入另一个分子的引力作用范围内。如果摩擦时有足够的能量，就可能使其中比较容易丢失电子的那个物体上的电子转移到比较容易接受电子的物体上。由于电子带有负电荷，所以失去电子的物体就带正电荷，得到电子的物体就带负电荷。各种物体失电子或得电子能力不同，摩擦所带电荷正负也不同。两种金属物体摩擦时，失电子能力按如下顺序，

铝、锌、锡、镉、铅、铋、铊、汞、铁、铜、银、金、铂、钨。

在此顺序中位于前面的物体与位于后面的物体相互摩擦时，前者易失电子带正电，后者带负电。当两种金属物体接触后又迅速分离时，由于电容的急剧减小，而使静电电位急剧上升，可达很高数值。例如，当两金属体接触时，两接触面之间的电容是 C ，按平行板电容器公式计算

$$C = \frac{\epsilon S}{3.6\pi h}$$

式中 h ——平行板间距离;
 ϵ ——介电常数;
 S ——平行板面积。

设接触电位差为 U , 则接触时由于电子转移在电容上储存的电量是:

$$Q = C \cdot U$$

接触面间距离以 25×10^{-8} 厘米计算, 则当两物体接触面距离 h 迅速增加至 1 厘米时, 即距离将增加 4×10^6 倍。平行板电容器电容量与平行板间距离成反比, 则电容量将减少 4×10^6 倍。若电荷量不变, 电压与电容成反比, 则电压将增加 4×10^6 倍。如两金属体对地是绝缘的, 没有电荷泄漏, 则获得很高的电压。这就是对摩擦产生静电, 而且表现出高电位的概略解释。起爆药和其它物体摩擦时, 有的药带正电, 有的药带负电, 这是由于其接触电位差的不同。起爆药在处理过程中, 产生电荷的正负是通过试验确定的。

静电能量的积聚与物体本身的绝缘性能以及周围介质的状态, 特别是空气的相对湿度有密切关系。当物质的体积电阻率 $\rho > 10^{11}$ 欧姆·厘米时, 易于使静电能量积聚。而体积电阻率在 10^9 欧姆·厘米以下, 则静电易于放泄或不易积聚静电。空气的相对湿度能够显著地影响介质的表面电阻。相对湿度增加, 空气中带电离子数增加, 这样就有利于起爆药所带的静电从空气中放掉。同时空气湿度增加, 使起爆药表面的湿度也增加, 从而提高起爆药表面的导电性或使表面电阻下降, 这样就不致造成静电积聚的条件。因此, 增加空气湿度是一种简便的预防静电积聚的有效方法。

2. 静电测量的实验方法、原理及装置

测定起爆药在各种处理过程中带电的方法大致可分为两类。一是直接根据生产现场的设施和装置, 按照正常生产操作程序, 直接测量带电情况。另一是, 设计一种专门的装置, 在特定的环境下测定。以便比较各种药剂、各种因素对静电积聚的影响。起爆药属散离体, 一般用来测量它们摩擦起电能力的大小, 大多采用滑槽起电法。这种方法就属于前面提到的第二种类型。

滑槽起电法是使起爆药沿着与地面呈一定角度的槽, 从顶端向下滑入容器(也称法拉第筒)中, 为了对比不同因素的影响, 滑槽的材料、长度以及与地面的角度都可设计成可调节, 倒药的药量也可改变。由于起爆药在由滑槽向下运动中要与滑槽相摩擦而带电。

根据物理电学可知, 静电量 Q 有如下关系:

$$Q = CV$$

式中 C ——电容;
 V ——电压。

如果我们测得整个装置的系统电容 C 和容器的静电电压, 则起爆药在滑槽下滑过程中所产生的静电量, 便可计算出来。对于一定装置的电容 C , 可认为是一个常数。为直观起见, 起爆药的带电能力, 可以用一个静电电压表的读数来表示。

试验的装置可由如图 1-7 示意。

测试条件:

(1) 滑槽长度 $L = 1000$ 毫米, 倾角 $48 \pm 1^\circ$; 分别用涂虫胶漆(浓度 20%)的纸; 黑橡胶皮 ($\delta = 2$ 毫米); 紫铜 ($\delta = 0.8$ 毫米) 制成。

(2) 分别用 10 克、20 克、30 克、40 克、50 克、70 克六种药量进行实验, 倒药时间每次不大于 15 秒。

(3) 环境温度控制在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 。

(4) 电压测量采用 Q5-V 系列量程为 1 千伏, 3 千伏。

(5) 系统电容采用 WQ-5A 型万用电桥测量为 35 微微法。

几种常用起爆药的起电能力测试数据列于表 1-7 中。根据表 1-7 中涂有虫胶漆纸槽的数据可做出曲线图 1-8。

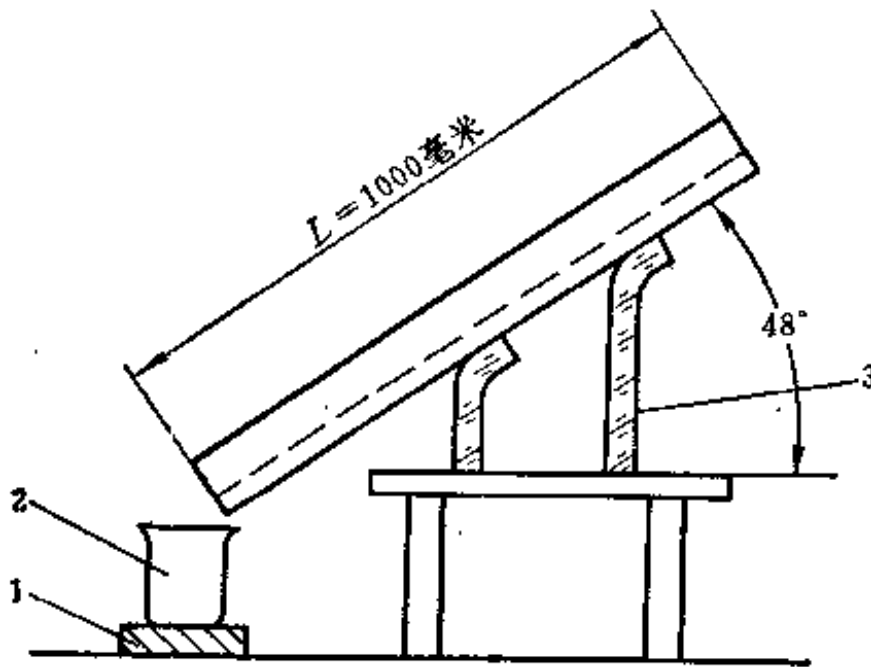


图1-7 测量起爆药在滑行中产生静电的装置

1—聚四氟乙烯塑料垫；2—法拉第筒；

3—有机玻璃架。

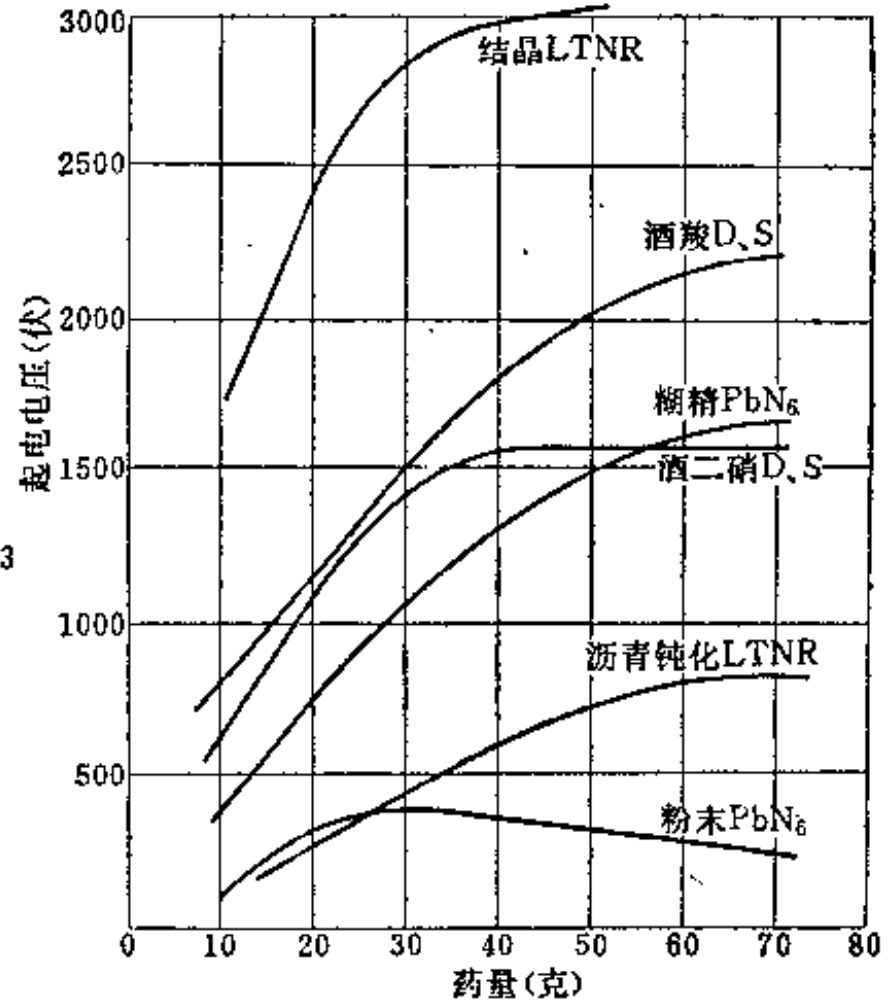


图1-8 虫胶漆纸槽起电曲线

值得指出的是，对于起爆药这一类电介质，单用电压的高低来衡量起电能力的大小是不够严密的。因为它们一旦带电后，各处的电压并不相等。所以，要较真实地反映起爆药起电的大小，还应有另一个量，即起电量密度 ρ 。

$$\rho = Q/M (\text{库仑/克})$$

式中 Q ——起爆药起电量，

M ——被测起爆药重量。

几种常用起爆药的起电量密度数据列于表 1-8 中。

二、起爆药的静电火花感度

所谓电火花感度也和其它感度的概念一样，就是指起爆药由静电火花起爆的敏感程度。由于火工品发展的需要，检测各种起爆药在放电火花作用下的感度已成为必须的工作。因为，目前一般都认为静电引爆起爆药的主要参数是电火花能量。

起爆药对电火花感度的表示方法常用的有两种：一是用在一定试验条件下，引爆起爆药所需要的电火花能量 E 来表示。一是用在固定电火花能量下比较各种起爆药的爆炸百分数来表示。电火花能量分三种：

(1) 上限能量：100% 爆炸所需最小电火花能量 E_{100} ；

(2) 下限能量：0% 爆炸所需最大电火花能量 E ；

表1-7 几种常用起爆药的起电能力

消槽材料 起爆药种类	涂有虫胶漆的纸槽										黑 橡 胶 皮 槽										紫 铜 板 槽 (接地)															
	10克		20克		30克		40克		50克		70克		10克		20克		30克		40克		50克		70克		10克		20克		30克		40克		50克		70克	
	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量	电压(V)	电量		
酒-俊 D·S	650	2.3	1200	4.2	1300	4.5	1700	6.9	2050	7.2	2200	7.7	700	2.4	1050	3.7	1400	4.9	1700	5.9	1950	6.8	2400	8.4	1300	4.5	1950	6.8	2350	8.2	2200	7.7	2700	9.4	2550	8.9
酒-二硝 D·S	850	2.9	1300	4.5	1300	4.5	1600	5.6	1550	5.4	1550	5.4	1030	3.7	1500	5.2	1800	6.3	2050	7.2	2200	7.7	2750	9.6	1000	4.4	1400	4.9	2300	8.1	2350	8.2	2450	7.5	2500	8.7
结晶 LTNR	1800	6.3	2300	8.1	2900	10.1	3000	10.5	2750	9.6	>3000	—	630	2.3	800	2.1	950	2.8	1400	3.3	1550	4.9	1550	5.4	2550	8.9	>3000	—	>3000	—	>3000	—	>3000	—	>3000	—
沥青钝化 LTNR	150	0.5	300	1.1	350	1.2	500	1.7	750	2.6	850	2.9	400	1.4	1430	5.1	2300	8.1	2700	9.4	>3000	—	>3000	—	350	1.2	1250	4.4	1300	3.8	1750	6.1	1150	4.0	1100	3.8
DDNP	200	0.7	750	2.6	850	2.9	900	3.1	850	2.9	1450	5.1	350	1.2	850	2.9	1700	5.9	1850	6.5	2340	8.1	2340	8.1	800	2.8	1300	5.2	2100	7.3	2800	9.8	>3000	—	>3000	—
四氮烯	400	1.4	600	2.1	800	2.8	850	2.9	850	2.9	950	3.3	500	1.7	600	2.1	700	2.4	800	2.8	800	2.8	1100	3.8	700	2.4	1050	3.7	1400	4.9	1250	4.2	1300	4.5	600	2.1
粉末 PbN ₆	100	0.3	400	1.4	400	1.4	350	1.2	350	1.2	250	0.9	550	1.8	1100	3.8	1550	5.4	1600	5.6	1800	6.3	2000	7.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
糊槽 PbN ₆	400	1.4	800	2.8	1100	3.8	1300	4.5	1400	4.9	1650	5.8	600	2.1	750	2.6	900	3.1	1550	5.8	1950	6.8	2400	8.4	350	1.2	500	1.7	500	1.7	400	1.4	430	1.5	400	1.4
CMC- PbN ₆	450	1.6	700	2.4	700	2.4	950	3.3	—	—	—	—	700	2.4	1100	3.8	1550	5.4	2050	7.2	—	—	—	—	230	0.8	450	1.6	520	1.8	510	1.8	—	—	—	—
二号针 刺药	1350	4.7	1700	5.7	2100	7.3	2150	7.5	2300	8.1	1750	6.1	800	2.8	650	2.3	650	2.3	900	3.1	900	3.1	1150	4.0	2050	7.2	>3000	—	>3000	—	—	—	—	—	—	—

表1-8 几种起爆药的起电量密度

平均起电量 密度 (库仑/克)	材料	涂虫胶漆纸	黑橡胶皮	紫铜板
起爆药种类				
酒-炭D·S		1.7×10^{-9}	1.7×10^{-9}	2.6×10^{-9}
酒-二硝D·S		1.7×10^{-9}	2.2×10^{-9}	2.4×10^{-9}
结晶LTNR		3.7×10^{-9}	1.2×10^{-9}	8.9×10^{-9}
沥青钝化LTNR		0.5×10^{-9}	2.3×10^{-9}	1.2×10^{-9}
DDNP		0.9×10^{-9}	1.3×10^{-9}	2.7×10^{-9}
四氮烯		0.9×10^{-9}	0.9×10^{-9}	1.4×10^{-9}
粉末 PbN_6		0.4×10^{-9}	1.6×10^{-9}	—
糊精 PbN_6		1.2×10^{-9}	1.4×10^{-9}	0.6×10^{-9}
CMC- PbN_6		1.1×10^{-9}	1.3×10^{-9}	0.7×10^{-9}
二号针刺药		2.4×10^{-9}	1.1×10^{-9}	7.2×10^{-9}

(3) 特性能量: 50% 爆炸所需的电火花能量 E_{50} 。

静电感度的试验装置有多种形式, 但其基本原理都是利用电容器通过电极间隙放电引爆起爆药。其原理电路如图 1-9。在图 1-9 中, 储能电容器 C , 充电至一定电压, 电压数值由静电伏特计 V 测量。试样放在两个电极之间。

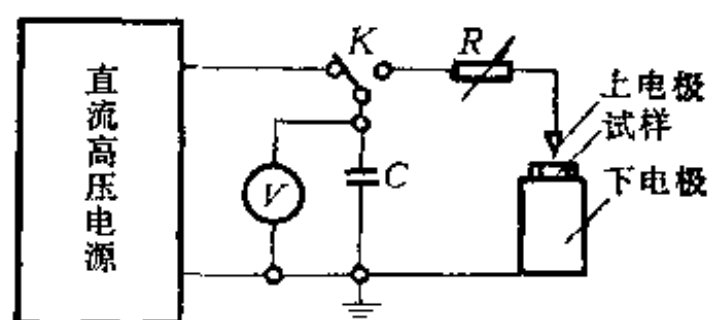


图1-9 起爆药静电感度试验原理电路图

已充电的电容器 C 通过开关 K 及串联电阻 R 在电极间的间隙产生火花放电。如火花能量足够大, 即引起试样起爆。

电火花能量的大小由下式计算:

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

式中 E ——电火花能量 (焦耳);

C ——电容 (法拉);

V ——电压 (伏特)。

改变电容 C 的大小, 或改变充电电压 V , 即可调节电容, 通过火花间隙释放能量。在同一能量水平下, 一般试验 20 发左右试样, 计算出发火百分率。在不同能量水平进行试验, 即可作出发火百分率随发火能量变化的感度曲线。

图 1-10 是采用固定电容器 C , 改变电压 V 的方法来调节电容作用于试样的能量, 从而得出能量 E 对发火百分率 (%) 的感度曲线。参见图 1-10。

其中: K_1, K_2 ——JT-5 真空高压继电器;

C ——CBy 系列高压电容;

V —— Q_3-V 静电电压表;

A ——钢针电极, 针尖 $10 \pm 1^\circ$;

B ——钢平面块电极 $\phi 20$ 毫米;

S ——极距 0.5 毫米。

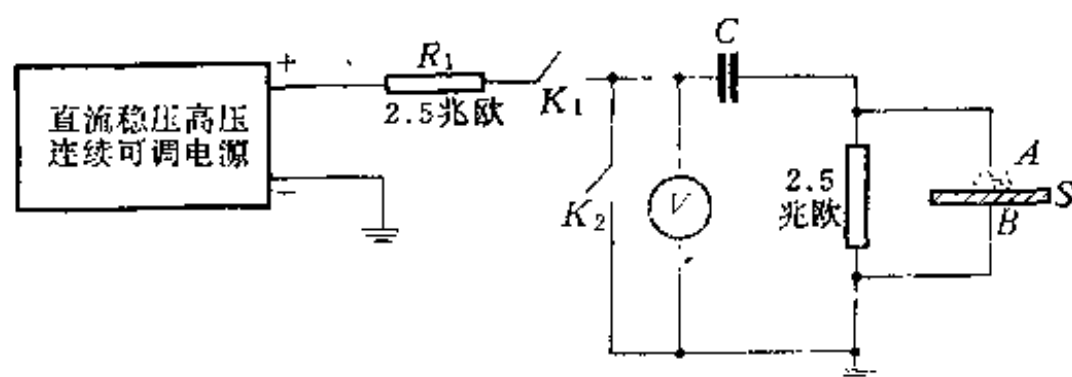


图1-10 静电火花感度测试电路图

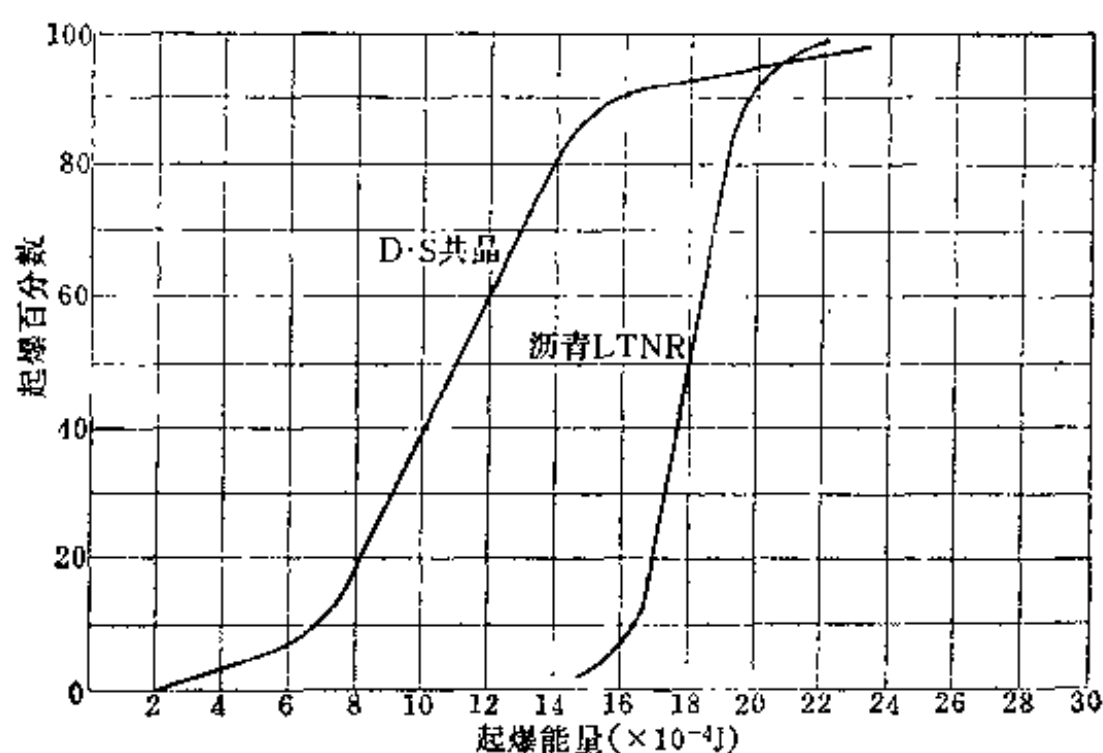


图1-11 D·S共品与沥青LTNR的P-E曲线

测试时试样 20 毫克，自然堆积于平行板电极上，针电极头埋于药中，极距 S 每测 10 发后用塞规检测一次，每测 30 发后换一根新的上电极。依上述装置，按普鲁西登 (Bruceton) 法，作出 $P-E$ 曲线如图 1-11。从而求出试样的感度，见表 1-9。

表1-9 几种起爆药的电火花感度

起爆药类型 数据	酒-羧 D·S 共品		酒-二硝 D·S 共品		糊精氮化铅		沥青钝化 LTNR	
	发火电压 (伏)	发火能量 ($\times 10^{-4}$ 焦耳)	发火电压 (伏)	发火能量 ($\times 10^{-4}$ 焦耳)	发火电压 (伏)	发火能量 ($\times 10^{-4}$ 焦耳)	发火电压 (伏)	发火能量 ($\times 10^{-4}$ 焦耳)
1	1060	2.75	2775	38	2298	79	2367	14.1
5	1357	4.5	3020	46	2603	102	2452	15.0
10	1733	7.5	3309	54	2990	133	2561	16.5
25	1780	8.0	3346	56	3038	139	2574	16.8
50	2074	10.7	3580	64	3340	183	2660	17.7
75	2368	14.2	3813	73	3642	197	2745	18.8
90	2415	14.5	3850	75	3690	204	2758	19.0
95	2791	19.5	4149	85	4077	249	2867	20.4
99	3088	23.7	4384	96	4382	288	2953	21.6
注	放电电容 500(微微法)		放电电容 1000(微微法)		放电电容 3000(微微法)		放电电容 500(微微法)	

应当指出,不同研究者用不同的试验装置对同一种起爆药试验,所得静电感度数据相差较大,说明影响静电感度的因素是复杂的,而且不同的试验方法,其起爆机理也不完全相同。

三、起爆药抗静电性能的改善

研究改善起爆药抗静电的性能,是减少静电危害的重要途径。因此,它是近代起爆药研究中的一个重要课题。对于目前常用起爆药,主要从两方面改进其抗静电性能。一种是在起爆药中掺入少量导电物质,如碳黑、石墨、硼粉等,以降低起爆药的电阻率,减少静电的积聚。例如,用石墨包复的导电斯蒂芬酸铅,含硼的中性斯蒂芬酸铅等。另一种是在起爆药中添加少许抗静电表面活性剂。例如,在氯化铅产品中加入少量三羟甲基乙烷三硝酸酯,可以降低其静电感度。又如,在斯蒂芬酸铅产品中,添加少量羧甲基纤维素或甲基纤维素等也都具有降低静电感度的效果。有关这方面的内容,将在以后的各章中给以叙述。

第二章 起爆药的热分解与安定性

在一定温度条件下，起爆药受热发生分解反应，在温度较低时，热分解反应进行得比较缓慢。起爆药在热分解时可以观察到如下一些现象：如含 N_3 迭氮基团或 $-N=N-$ 重氮基团的起爆药，当热分解时可以观察到药粒颜色的变化。一般是由浅变深，甚至变暗；可以检测出热分解的气体产物，当分解剧烈时，在显微镜下可以观察到晶体表面发生膨胀和裂痕，并显现出粗糙晶面等现象。近代用电子显微镜或扫描电子显微镜观察迭氮化物和雷酸盐类等起爆药的热分解，常常看到热分解裂痕在整个晶体中的发展，并生成分子碎片等现象。由此证实，起爆药晶体的热分解，首先是在晶体表面上的某些缺陷和位错处开始，随后以这些缺陷和位错逐步向晶体的表面和内部发展，促使分子中的最不稳定部分的化学键断开，生成分子碎片，同时伴随有分解出气体产物。

起爆药的分解反应可以由很多因素或条件而引起，如热、光或离子照射等。但热分解则是最重要的一种分解反应。由于起爆药的热分解总是伴随着纯度的降低，非爆炸性杂质的增高，严重影响起爆药的性能和质量。因此，要求起爆药在外界各种恶劣条件下长期贮存和使用过程中，不发生或很少发生热分解反应。这样就提出起爆药长期贮存的安定性问题。即在长期贮存和使用过程中，能够保持其原有物化性质和爆炸性能不发生明显地变化。不难看出，研究起爆药的热分解是研究起爆药安定性的基础。由于上述理由，起爆药热分解和安定性的研究引起人们的广泛重视。

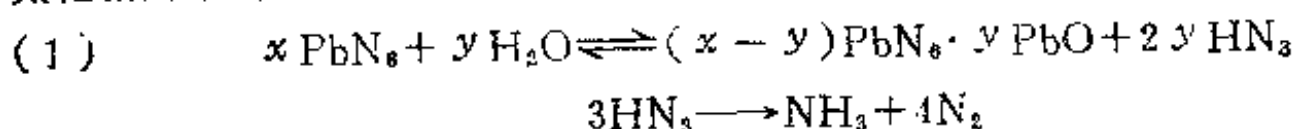
§ 2-1 起爆药的热分解机理

起爆药在常温或各种恶劣条件下，长期贮存的热分解是一种缓慢的分解过程。单质起爆药热分解过程比混合起爆药热分解过程要简单的多。起爆药分解后，可能有以下的变化情况：

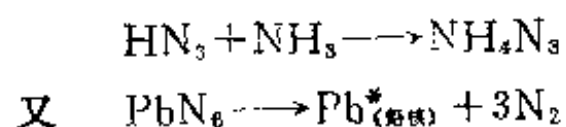
1. 水解反应

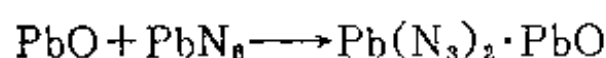
它是指盐在水中所起的分解反应。水解反应又是中和反应的逆反应，除以强酸强碱中和反应所得的盐，较少进行水解反应以外，其它盐类都有在水溶液中的分解反应。起爆药大多数属于由强酸弱碱或由强碱弱酸生成的盐类。由于它的晶体表面或聚晶内部含有极少量的水分，或者它与大气中湿度相平衡的水分发生作用，即可能产生水解反应。例如，空气中含有 0.10~0.20% 的水分，就能使氮化铅发生水解反应。

氮化铅的水解反应可以下列方程式表示：



NH_3 尚能与未分解的 HN_3 反应：

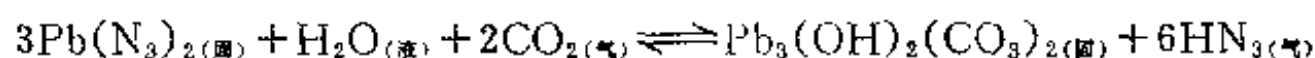




分解反应生成的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{PbO}$ 又能同时存在有 12 种变体。

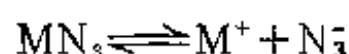


在有潮湿的二氧化碳作用下, 又有如下反应方程式:



2. 起爆药分子本身的受热分解

产生初始分解产物与进一步的分解产物之间的化学变化。如以无机迭氮化物的分解反应为例:



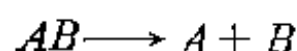
3. 起爆药分子或热分解产物

起爆药与某质(如添加剂等)之间的化学反应能改变起爆药的热分解速度。起爆药缓慢分解时发生的过程, 可以归结两个重要的阶段:

(1) 起爆药的初始分解反应: 这种反应的速度是在一定温度下, 某种起爆药热分解的最小速度。它只由该种起爆药的化学结构和温度条件所决定。与所含杂质或其它条件无关。

(2) 起爆药的自动催化反应: 起爆药在热分解初期所形成的产物中往往有对反应起催化作用的性质, 这样即使外界不对起爆药加热, 反应的速度也往往逐渐增快, 因而又产生更多的催化产物。从而使反应自动地加快进行。这就是反应的自动催化加速现象。例如, 微量的酸, 游离的金属微粒和金属氧化物, 微量的水分等都可能在一定条件下, 使起爆药的反应起自动催化作用。

起爆药的初始分解反应是一种一级反应或称单分子反应。反应方程式可以写成:



一级反应从热理论观点来看, 是符合一般化学动力学的规律。即分解速度随反应物的浓度及温度而变化。

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

式中 dx/dt ——反应速度;

a ——原始物质的最初量;

x ——某一瞬间前已反应掉的物质量;

k ——反应速度常数, 即单位时间内发生反应的物质量。

反应速度与温度的关系。即随着温度的升高, 化学反应速度亦随之增加。同时增加得非常显著, 并且有规律性。温度相差 10°C 时, 反应速度常数的比值 $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ 称为反应速度的温度系数。对于起爆药的化学反应来说, 它的平均值约为 $2 \sim 4$ 。这说明温度每升高 10°C , 反应速度平均增加 $2 \sim 4$ 倍。

根据一级反应速度常数的公式, 在 T_1 , T_2 两个温度下的反应速度常数分别是:

$$k_2 = B \cdot e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

$$k_1 = B \cdot e^{-\frac{E}{RT_1}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_2}}}{e^{-\frac{E}{RT_1}}}$$

公式两边取对数, 得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

整理以后, 得出:

$$E = R \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

由上述等式看出, 如果 $\frac{k_2}{k_1}$ 比值大时, 很自然地活化能 E 值也会增大。综合某些研究者的文献, 列出常见起爆药的热分解活化能 E 的数值于表 2-1。

表2-1 常见起爆药的活化能 E

起 爆 药	温度范围(°C)	E (千卡/克分子)
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	—	38
AgN_3	低于190°C	44
	190°C以上	31
$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	100~115	32.2
$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$	225~255	40
三硝基三迭氮苯	20~100	32

起爆药的自动催化反应是复杂的。一般化学反应速度常因参加反应的反应物浓度的降低而降低。但在自动催化反应中却因具有催化作用的产物, 其浓度渐渐积累, 结果使反应速度反而增加。

最简单的自动催化反应的通式可写成:



则自动催化反应速度:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x(a - x) \quad (3)$$

反应在开始阶段 $x \rightarrow 0$, 所以, $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$, 随着反应的进行 x 不断增长, 并由于带有催化作用产物的存在, 反应的进行主要是依 (2) 过程, 因为其反应所需活化能较小, 所以反应速度为:

$$\frac{dx}{dt} = k_2x(a - x) \quad (4)$$

若反应刚开始时, $(a-x) \sim a$, 则积分式 (4) 得:

$$\ln x = ak_2 t + c$$

经过整理可得:

$$\frac{dx}{dt} = e^{ak_2 t}$$

令

$$ak_2 = k'_2$$

则:

$$\frac{dx}{dt} = e^{k'_2 t}$$

由此公式可见, 反应速度随时间成指数函数增加。同时自动催化反应也和单分子反应一样, 其反应速度与温度的关系, 可用阿累尼乌斯公式表示, 即 $k'_2 = ce^{\frac{E}{RT}}$ 。

以上是热分解过程的一般介绍, 各个起爆药有自己的具体热分解机理, 还必须逐个进行研究。直到现在, 起爆药热分解的研究还往往是不十分清楚的, 为了加深对起爆药安定性与相容性本质的认识, 有必要更深一步对起爆药微观反应机理进行研究。

§ 2-2 起爆药热分解的试验方法

如前所述, 起爆药热分解时总会发生放热, 形成气体产物, 失去重量和生成不同的产物等现象。根据这些特性, 就可以采用测热, 测定气体产物的压力, 测定热失重和测试气体产物组分等几种试验方法。近代由于分析技术的发展, 适应起爆药热分解的具体情况, 采用不同的试验仪器和方法, 或者几种试验仪器和方法综合进行研究, 则可得到可靠的结果。下面简述几种常用的热分解试验仪器和方法。

一、热分析法

热分析法是一类分析方法的总称。这类分析法是测量被测样品在一定的温度程序下发生的物理或化学变化的方法。它所包括的分析方法有许多种。如差示热分析 (DTA)、差示扫描量热 (DSC)、热重分析 (TGA)、释出气体分析 (EGA)、热机械分析 (TMA) 等。在起爆药热分解研究中以前三种方法应用的较多。

1. 差示热分析法 (DTA)

差示热分析法一般是将被试样品和惰性参比样品 (在整个试验温度范围内不发生任何物理或化学变化), 在相同条件下, 按一定的温度程序 (加热或冷却), 如在此过程中, 样品发生伴有热效应的化学或物理变化, 则能引起样品与参比物之间出现温度差。将此温度差以差示的形状作为温度和时间的函数记录下来, 这便是 DTA 法的基本原理。

大家知道, 起爆药热分解反应过程是放热反应。因此, 根据放热过程的性能, 就能判断起爆药热分解趋势和状态变化。差示热分析法就是借助于化学反应的热效应, 对被测试物质进行定性和定量分析。这种分析又是通过一定的温度程序控制系统, 使被测物质化学反应的热效应, 反应在热谱图 (DTA 曲线) 上。近年来, 差热分析在研究炸药和起爆药热分解、安定性、混合起爆药的相容性等方面取得了明显地进展。

差热分析装置如图 2-1 所示。图中 T_s 与 T_r 为两个方向相反的热电偶串联组成差热电偶。当样品管 S 和参比物管 R 的温度相等时, 因为生成两个数值相等、方向相反的热电势,

所以总的热电势为零。记录仪上反映是一条水平线——基线。当样品发生放热反应(分解、爆炸)或吸热反应(晶型转化、熔化、升华等)时,在样品管与参比物管间就产生温差,热电势不等于零。这时在记录仪上指示的曲线就偏离基线位置,反应出放热或吸热峰,这就是差热谱图。差热谱图所显现的峰形位置,峰形高低以及峰形面积的大小等特征,组成对差热分析的基本内容和基础数据。例如,在试验起爆药的热分解时,对差热分析提供的数据,进行动力学计算,可以了解起爆药热分解的某些特征。图 2-2 和图 2-3 分别为四氮烯和三硝基间苯二酚铅的 DTA 曲线。

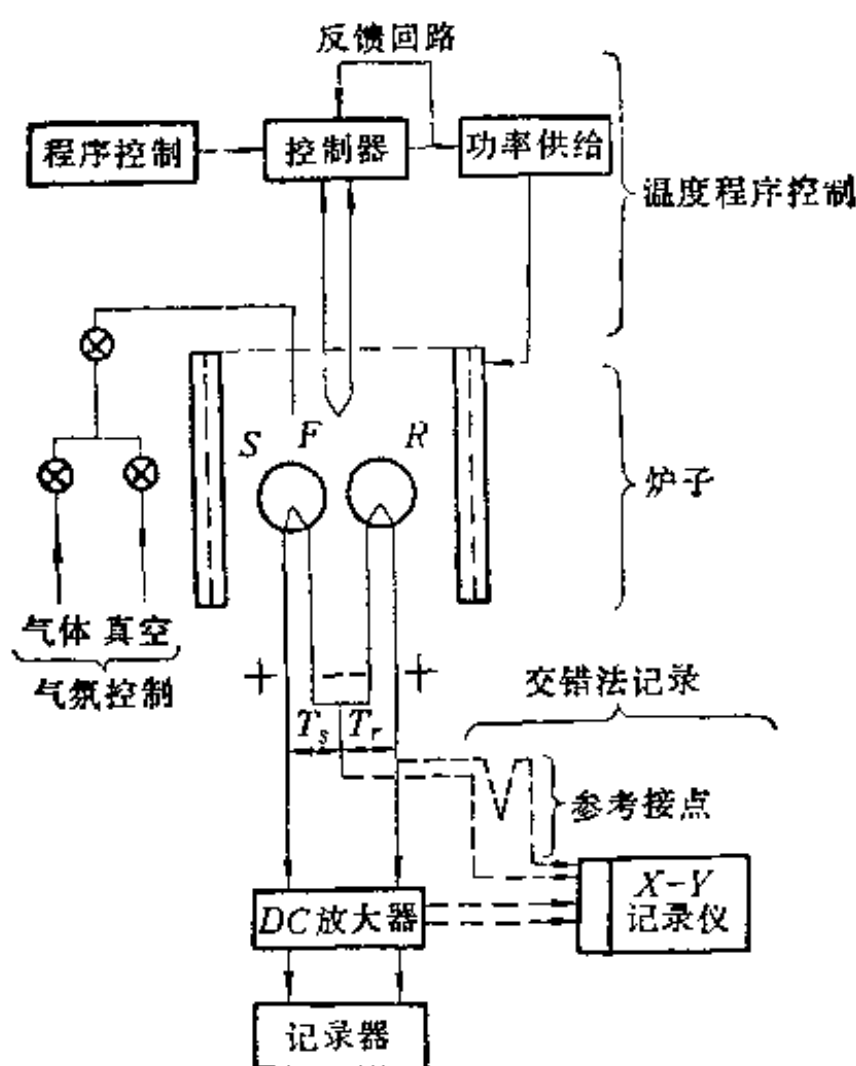


图2-1 差热分析仪器方框图

F—炉子(试样块)的温度, R—参比物管;
S—样品管。

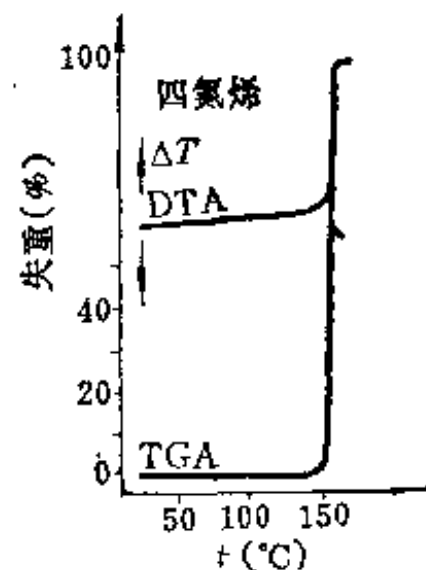


图2-2 四氮烯的热谱图
加热速度: 5°C/分; 样品重: 100 毫克。

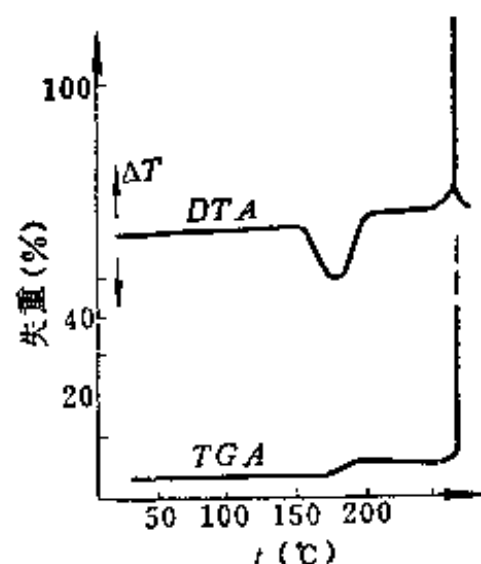


图2-3 三硝基间苯二酚铅(中性)的热谱图

用差热分析测试起爆药的热性能,能为选择起爆药提供基础数据。图 2-4 为羧甲基纤维素氮化铅的热谱图。它是在有空气的气氛中,升温速率为 5°C/分的试验条件下,做出的 DTA 曲线。该曲线显现出三个峰形位置,吸热峰的温度为 255°C,通过对杂质样品 DTA 曲线的验证,该吸热峰系属于碳酸铅杂质所反映。如前所述,氮化铅在空气中的分解反应,受潮湿二氧化碳的作用,生成碳酸盐杂质。同时,从上述 DTA 曲线可以看出,分解放热的初始温度或初始分解速度是很重要的。它标志着起爆药所能达到的最大安定度。在 DTA 曲线上最大分解放热峰出现的温度,反映着反应速度最大的温度位置。如上述 DTA 曲线出现两个最大放热峰,它反映着氮化铅在空气中的反应机理,即可能进行着两个反应,前一个放热峰属于氮化铅的热分解,第二个放热峰属于碱式氮化铅的分解反应。

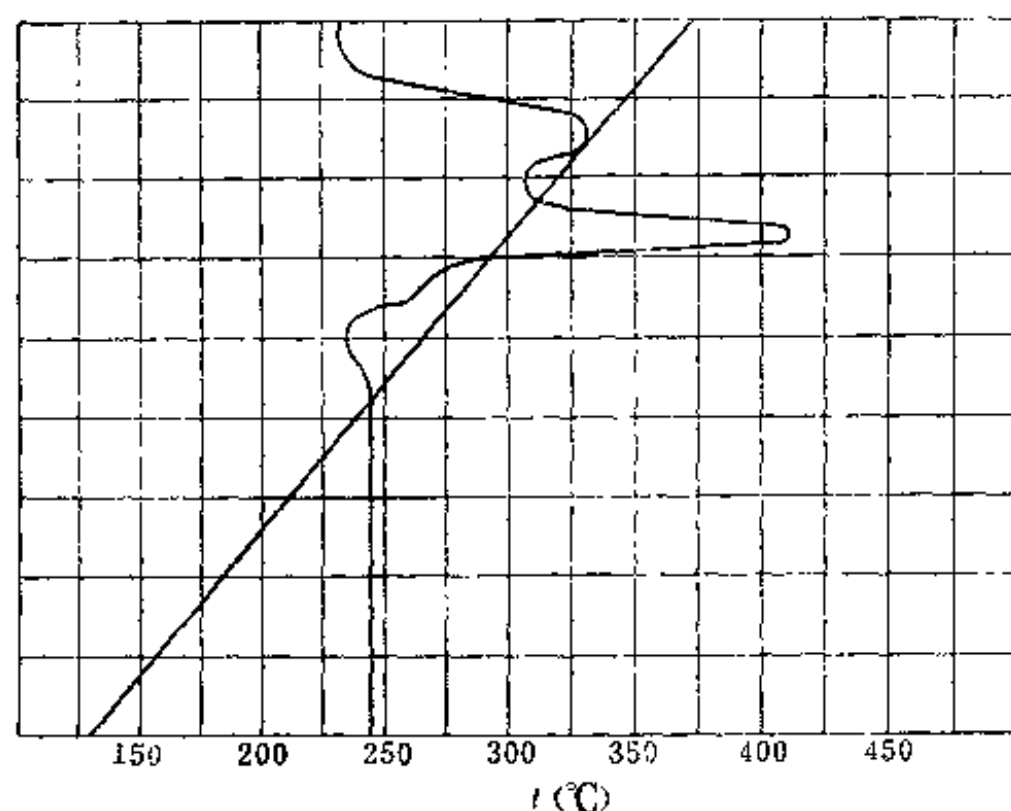


图2-4 聚甲基纤维素氮化铅DTA曲线
试样重：3.1毫克；气氛：空气；加热速率：5°C/分。

2. 热重分析法 (TGA)

利用热失重法研究起爆药的热分解特性是一种常用的方法。它是将一定量的起爆药试样放在称量瓶内，置于恒温体系中，加热到一定的温度。称量起爆药因热分解所失去的重量随时间的变化，以求得热分解的动力学曲线。这种方法的优点是仪器简单，操作方便。缺点则是周期长，主观因素引起的误差较大。

热重分析 (TGA) 与差热分析 (DTA) 相类似，亦是近年来发展的一种快速分析技术。它是利用热天平来测定试样在一定加热速率的条件下，所产生重量变化，记录温度-重量变化曲线。图 2-5 为糊精氮化铅试样在加热速度 10°C/分时的 TGA 曲线图。从图 2-5 曲线中看出，试样从 220°C 开始失重。图 2-6 为糊精氮化铅在加热速度为 20°C/分时的 TGA 曲线，从图 2-6 曲线中看出，试样在 200~250°C 之间开始失重，在 322°C 爆炸。

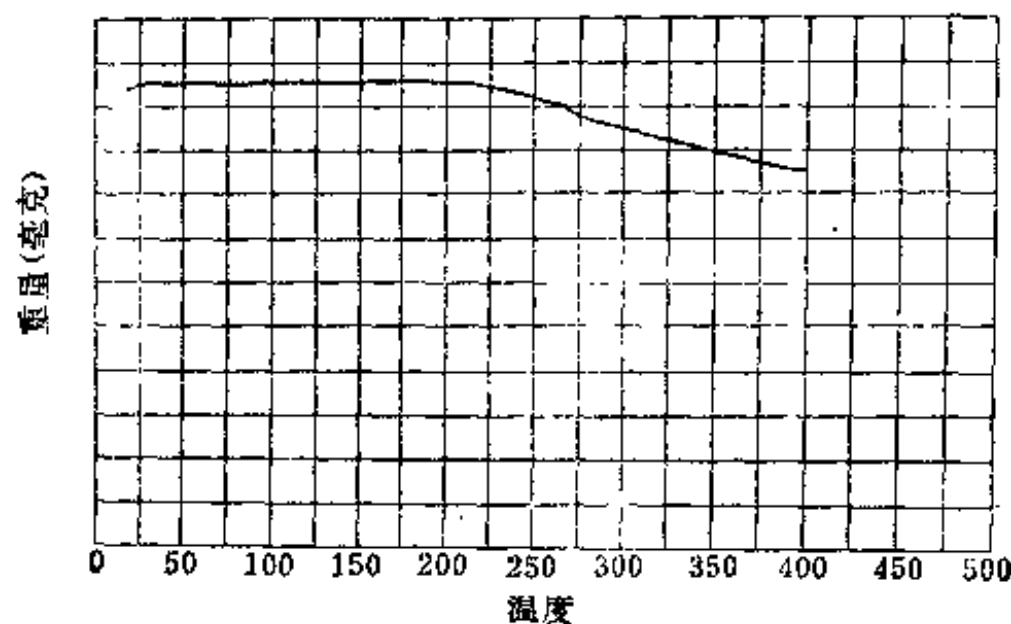


图2-5 糊精氮化铅TGA曲线
试样重：1.06毫克；加热速度：10°C/分。

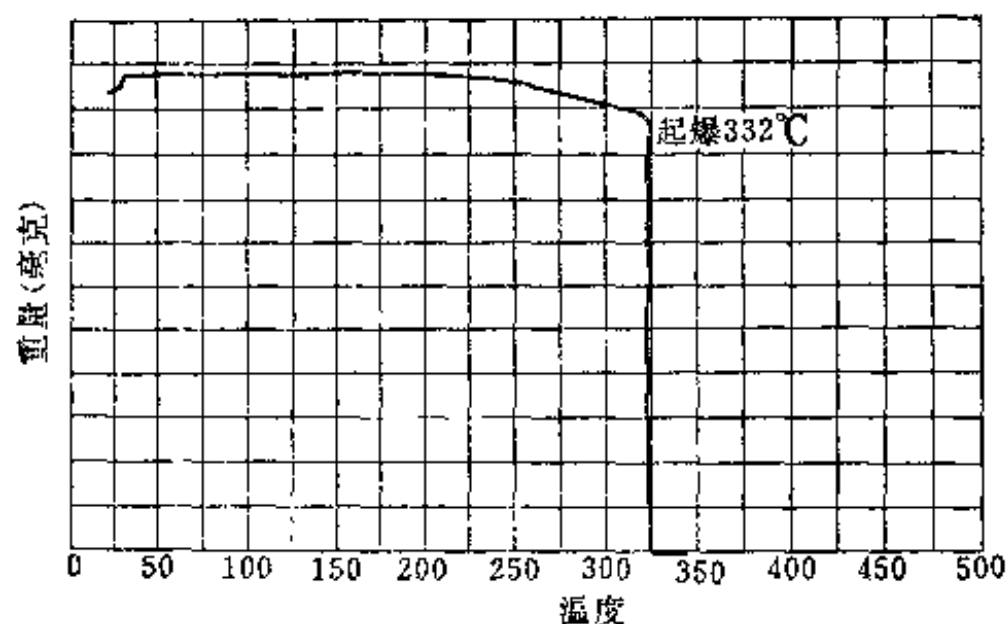


图2-6 精制氮化铅TGA曲线
试样重: 2.96毫克; 加热速度: 20°C/分。

3. 差示扫描量热法 (DSC)

差示扫描量热法的基本原理与DTA法大致相同, 所不同的是样品与参比物之间出现温度差时, 它不是直接记录这一温度, 而是由电能进行补偿, 使样品与参比物的温度保持一致, 而将补偿的电能记录下来。因此, DTA热谱图中峰对基线的偏离表示温度差 ΔT , 而DSC热谱图中, 峰对基线的偏离则表示吸收和放出热量的速度。这样就使得DSC法的灵敏度较DTA法显著地提高而具有定量性。所以说DSC是改进了的DTA或是定量的DTA。

近年来使用DSC法研究起爆药的热性能有了很大地发展。如测定多晶型起爆药的晶型转化、相图的测定、反应热和热分解动力学参数以及安定性相容性的研究等等。以四氮烯为例, 经DSC法测定它的比热值如表2-2所示。

表2-2 四氮烯与 Al_2O_3 的比热

样 品	温度范围(°K)	比 热	
		试验值(焦耳·公斤 ⁻¹ ·K ⁻¹ × 10 ²)	文献值(焦耳·公斤 ⁻¹ ·K ⁻¹ × 10 ²)
Al_2O_3	290~410	9.52 ± 0.38	9.07
四氮烯	290~410	15.85 ± 0.65	16.3

根据DSC曲线下的面积亦可计算样品的反应热值。表2-3为0.2~2毫克的四氮烯以0.0052~0.667°K/秒的升温速度进行热分解, 测得反应热值。

表2-3 四氮烯的反应热

样品条件	反 应 热 (焦耳/克)			总反应热(三个峰)(焦耳/克)
	第一峰	第二峰	第三峰	
非密封样品	272 ± 25	331 ± 38	327 ± 17	930 ± 49
密封样品	—	553 ± 38	305 ± 17	858 ± 41

4. 热分析动力学参数的数据分析

(1) Kissinger 法: 若起爆药热分解反应按下式进行:



由质量作用定律和阿累尼乌斯方程可知其分解速度:

$$-\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n$$

$$K = Ae^{-E/RT}$$

$$\frac{dx}{dt} = K(1-x)^n = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (2)$$

微分 (2) 式得:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} - An(1-x)e^{-E/RT} \right] \quad (3)$$

极大速度的条件为:

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0, \text{ 当 } T = T_m \text{ 时}$$

$$\frac{E \left(\frac{dT}{dt} \right)}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (4)$$

Kissinger 认为不管反应级数 n 是多少, 通过大量实验证实:

$$n(1-x)^{n-1} \approx 1$$

则 (4) 式可写成:

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = A \cdot e^{-E/RT_m} \quad (5)$$

式中 $\phi = dT/dt$ 。

(5) 式二边取对数, 并整理则有:

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = \left[\ln A - \ln \frac{E}{R} \right] - \frac{E}{RT_m}$$

由 $\log \frac{\phi}{T_m^2} \sim \frac{1}{T_m}$ 作图, 从其斜率求 E 。

由上式可以看出 $\ln \left(\frac{\phi}{T_m^2} \right)$ 与 $\frac{1}{T_m}$ 间的关系曲线是一条斜率为 $-E/R$ 的直线。因此:

$$E = 4.57 \times \text{tg } \alpha$$

由上式求出 A 、 K 。

式中 $\frac{dx}{dt}$ 为分解反应速度; K 为反应速度常数; $(1-x)$ 为分解最高峰温时未反应物质所占总重量的百分比; n 为反应级数; A 为频率因子 (秒^{-1}); E 为活化能; T_m 为分解最高峰的温度; ϕ 为操作时仪器实际升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)。

(2) Ozawa 法: 该方法与 Kissinger 法稍有不同, Ozawa 认为, $\ln \phi$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 作图其直线斜率为 $0.457E/R$ 。该方法最初用于热重分析的数据处理, 但 Krien 成功地用于 DSC 的数据分析。

用 Kissinger 和 Ozawa 方法测得四氮烯的活化能 E (千焦/克分子) 和频率因子 A (秒⁻¹) 如表 2-4 所示。

表 2-4 四氮烯的活化能 E 与频率因子 A

Kissinger 法:

样品条件	第一峰		第二峰		第三峰	
	$E \log A$		$E \log A$		$E \log A$	
非密封的	193 ± 6	22.6	177 ± 2	20.3	109 ± 11	10.7
密封的	—	—	192 ± 5	22.1	98 ± 6	9.3

Ozawa 法:

样品条件	第一峰 E	第二峰 E	第三峰 E
非密封的	200 ± 6	184 ± 2	122 ± 15
密封的	—	190 ± 6	105 ± 6

二、测定热分解气体压力或体积的方法

测定起爆药热分解气体压力或体积的方法有布鲁顿法和真空安定性试验等, 这些方法虽较古老, 但至今仍在广泛使用。它们的优点是仪器操作简单、方便。缺点则是周期长, 工作环境要求严格。该测定方法的基本原理是将一定量的试样, 在定容、恒温 and 真空条件下进行热分解。利用压力计或压力传感器转变成电讯号自动记录等方法, 随时测量热分解的气体压力变化, 然后根据气体定律换算成标准状态的体积。以求得热分解的动力学曲线。

1. 布鲁顿法或称布氏压力计法

布鲁顿 (Bourdon) 压力计是由软质铜玻璃吹制而成的一种简易镰形薄膜压力计。其装置如图 2-7 所示。

将欲测起爆药试样放入试样反应管 4 中, 然后, 与真空系统联结。当布氏压力计内外压力平衡时, 指针 1 处于零位。试验时将试样反应管置于恒温加热炉内, 起爆药受热后产生的分解气体压力迫使薄膜壁不变形, 从而导致指针偏离零位, 此时打开活塞放入一定量的气体, 令指针恢复零位。而放入气体的压力, 可由水银压力计测得。由此便可测得, 起爆药热分解的气体压力随时间变化的反应动力学曲线。

2. 真空热分解法或真空安定性试验

真空安定性试验方法是在 1920 年由 Farmer 提出来的, 在 50 年代末期, 欧美各国把真空安定性试验方法, 列为鉴定炸药或起爆药等药剂热分解安定性的标准方法, 并定为验收起爆药必须完成的项目之一。该试验方法虽有设备简单, 操作容易和试验可靠的优点。但也存在一些缺点, 如全部反应空间体系是不等温的, 由此不能完全消除反应物质, 由热空间向较冷空间的蒸发和冷凝, 致使影响试验结果的准确性, 同时所用水银压力计不可避免的存在有汞危害问题。为克服上述试验方法的缺点, 在 1972 年, 英国人对真空安定性试验进行了改进。主要是用压力传感器代替水银压力计, 把分解气体产物的压力转换为电讯号, 利用仪表进行自动记录。

法测得某些起爆药的数据, 列于表 2-5 中供参考。

表2-5 某些起爆药真空安定性试验数据

样 品 名 称	试验温度(°C)	时间(小时)	换算成标准状态下的体积 V_s (毫升/克)
结晶氯化铅	100	48	0.43
粉末氯化铅	100	48	2.10
羧甲基纤维素氯化铅	100	48	1.2
D·S 共晶	100	48	1.56
DDNP	100	48	6.1
雷 汞	100	48	47.0
四 氮 烯	100	48	96
糊精氯化铅	100	40	1.0

三、测定热分解气体产物的方法

测定起爆药热分解气体产物的成分, 可用气相色谱法。它是近十几年来应用在热分解定性和定量的一种快速分析技术。它较之量气(测定热分解气体产物的压力或体积)法更为微观。色谱法的优点是能具体分析产物的变化, 尤其是在不同温度的加热瞬间, 可以求得组成变化的情况, 故它有助于了解热分解过程的机理。它也可在固定某一温度, 一定时间中, 以分解产物的成分来表示热分解的性能。图 2-9 为通用的气相色谱流程图, 它是采用热导池做为鉴定器。载气由高压气瓶 1 供给, 经减压阀 2 减压, 精密调节阀 3 控制压力和流速, 再通过净化干燥管 4 纯化脱水后, 由压力表 5 指示气体压力, 而后进入鉴定器热导池 6 的参比池, 再通过色谱进样器 7 到色谱柱 8。最后通过热导池的测量池放空。色谱柱的流速可以用皂膜流速计 9 测定。待色谱柱的温度, 流速稳定后, 从进样器注入应分析样品, 在载气携带下的不同组分通过柱内被分离, 先后流出色谱柱。当流出色谱柱的组分进入鉴定器时, 产生一定的信号, 而记录仪则把信号记录下来, 得出色谱图, 根据图上色谱峰的高度, 面积来判断各种组分在样品中的含量。

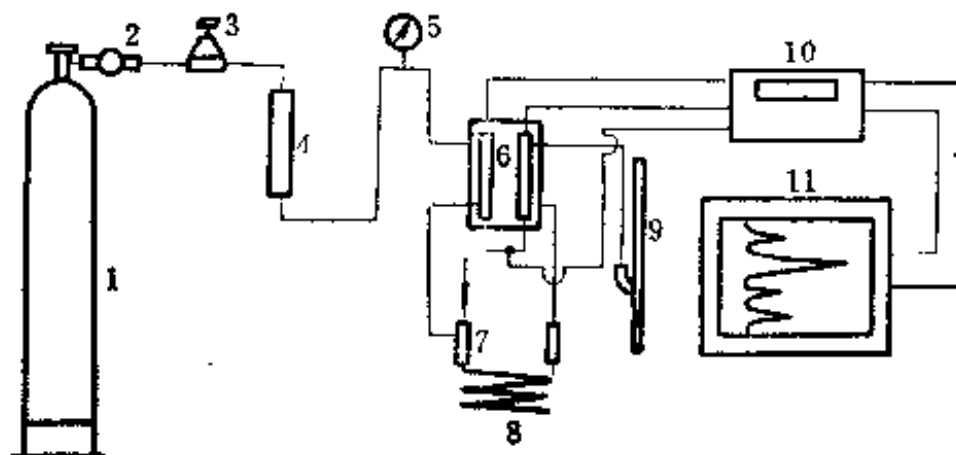


图2-9 气相色谱流程示意图

1—高压气瓶(载气源); 2—减压阀; 3—精密调节阀; 4—净化干燥管; 5—压力表; 6—热导池; 7—进样器; 8—色谱柱; 9—皂膜流速计; 10—测量电桥; 11—记录仪。

利用气相色谱法研究炸药和起爆药的热分解和安定性, 是把药剂在一定温度下加热 20~48 小时, 用载气流把炸药热分解后放出的气体产物送入气相色谱仪进行分析。该法的特点是定量地测定分解反应的产物。这样就比只凭气体压力或容积大小判断药剂热分解的过程更为详细。试验证明, 用气相色谱测定热分解的结果是相当精确, 重现性也是良好的。

除上述研究热分解的试验方法外, 尚有温度滴定方法等。随着科学技术的发展, 新的试验方法, 仪器将不断出现。但是, 任何一种研究方法都各有其优缺点。按照实际需要恰

当地选择热分解方法，将是值得注意的。

§ 2-3 起爆药的安定性

研究起爆药的安定性，对于起爆药的制造、贮存和使用以及保证火工品的安定性和可靠性都有着十分重要的意义。同时它也是决定着一种起爆药的新产品能否定型生产的重要指标之一。起爆药的安定性就是指在一定贮存时间内，起爆药能够保持其物理化学性质和爆炸性能，不致发生变化的能力。尽管火工品所用的起爆药，总是装成产品而不是单独进行长期贮存，但是，起爆药的安定性则是直接影响火工品的安定性和可靠性。

起爆药的安定性可总称为化学安定性，借以区别物理安定性。研究起爆药的化学安定性就是从本质上分析温度或大气中水分、二氧化碳等，对起爆药分子结构的作用，这种作用可以导致分子中化学键的断裂，随之起爆药的化学成分发生变化，从而使其物理化学性质和爆炸性能发生变化。而这种分子结构中化学键的断裂和化学成分的变化程度或能力，又是直接与化学反应速度或热分解速度有关系。因此，研究安定性问题，从本质上说，就是研究化学反应速度问题。化学反应速度问题，又是建立在化学动力学的基础上。

研究起爆药安定性的方法，可以采用实际贮存温度的条件下进行试验，也可以采用高温快速（即加速模拟）的试验方法。前一种方法是在实际贮存过程中，考查起爆药的安全使用寿命。它是对起爆药安定性评价的真实反映。也是检验各种加速模拟试验方法正确与否的标准。后一种方法是在较高温度下的实验结果来推算至常温条件下贮存的时间。

1. 加速模拟试验推算安定性的通用方程式

从高温下做实验，推算到常温（30°C）下贮存寿命的理论依据是阿累尼乌斯定律。

设重量为 M 克的起爆药 A ，在温度 T_1 下，其分解反应速度常数为 k_1 ，经历 R_1 时间后剩下 m 克。并设 $(M-m)$ 克起爆药变成产物 B 、 C ，同时放出热量 W_1 ：



同理在 T_2 温度下：



通常，分解初始阶段反应速度是线性的。因此， T_1 及 T_2 温度下的平均反应速度 V_1 和 V_2 为：

$$V_1 = \frac{M-m}{R_1} = (M-m)k_1 \quad (3)$$

$$V_2 = \frac{M-m}{R_2} = (M-m)k_2 \quad (4)$$

(3)/(4)得：

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{k_1}{k_2} \quad (5)$$

由范特霍夫 (Vanderhoff) 公式可知:

$$\frac{d \ln k_1}{dT_1} = \frac{W_1}{RT_1^2} \quad (6)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT_2} = \frac{W_2}{RT_2^2} \quad (7)$$

将(6)和(7)式积分:

$$\ln k_1 = \frac{W_1}{R} \int \frac{dT_1}{T_1^2} = \frac{W_1}{RT_1} \quad (8)$$

$$\ln k_2 = \frac{W_2}{R} \int \frac{dT_2}{T_2^2} = \frac{W_2}{RT_2} \quad (9)$$

设在 T_1 和 T_2 温度范围内, 其分解初始阶段的反应机理没有变化, 那末分解 (M-m) 克药量放出的热量应近似相等:

即
$$W_1 = W_2 = W$$

由(8)式-(9)式得:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{W}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (10)$$

将(5)式代入(10)式则:

$$\log \frac{R_2}{R_1} = \frac{W}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (11)$$

简化(11)式, 则得通用寿命公式:

$$\log \frac{R_2}{R_1} = A \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

设 所选的试验温度点为 $T_1, T_2, T_3, T_4, \dots$

并且 $T_2 > T_1, T_3 > T_2, T_4 > T_3, \dots$

R_1, R_2 为 T_1, T_2 达到 m 所需的时间。

则,
$$A = \log \frac{R_2}{R_1} \bigg/ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

因此, 只要做出几个温度点, 计算各个温度区间的 A 值, 以 $A_{T_3}^{T_4}, A_{T_2}^{T_3}, A_{T_1}^{T_2}$ 为纵坐标, 对 $\frac{T_3 + T_4}{2}, \frac{T_2 + T_3}{2}, \frac{T_1 + T_2}{2}$ 为横坐标做图, 由曲线延伸到常贮点, 那么, 就可求出常温下任一温度的年限。

2. 一级反应方程求年限

在一般情况下, 起爆药热分解的初始阶段只是单一的一级反应, 且在研究范围内初始分解速度常数改变不大, 则可依下式进行计算:

$$R_2 = \frac{R_1 \ln \left(\frac{a}{a - x_2} \right)}{\ln \left(\frac{a}{a - x_1} \right)}$$

式中 a 为起爆药的原始纯度;

x_1 和 x_2 分别为 R_1 和 R_2 时已分解降低的纯度。通常, 贮存年限以常温下, 起爆药分解深度约为 1.0~1.5% 所需的时间来表示。

应当指出, 上述通用公式在理论上是适用于各种起爆药热安定性的计算。但是, 在不同的温度范围内, 起爆药的热分解机理是可能变化的。因此, 在应用上述原理时, 应注意热分解机理的温度范围。

有的研究者认为, 根据阿累尼乌斯动力学方程, 采用不同温度范围的高温快速热分解动力学试验数据, 做出动力学参量的对数-绝对温度的倒数, 即 $\log K - \frac{1}{T}$ 的直线关系, 进行外延来计算常温下的动力学数据。用上述同样的处理方法, 也可适用于热安定性计算。但是, 同样应当注意, 在外延的温度范围内, 不应有反应机理上的变化。因为反应机理变化, 会使阿累尼乌斯方程不呈直线关系。

§ 2-4 起爆药的相容性

相容性是指不同物质相互接触之间的相互关系。相容性和安定性都是用来评价药剂长期贮存的安全性和使用过程的可靠性。由于武器的发展, 起爆药的品种日益增多, 特别是以高聚物为晶形控制剂的单质或多组分混合体系的起爆药的发展, 更为相容性的研究提供了重要的课题。实际上, 药剂组分相容性的试验和研究也是为选择适宜的晶形控制剂, 保证单质起爆药的安定性和多组分混合体系组分之间安定性的依据。因此, 对起爆药相容性的研究是有着重要的意义。

什么是起爆药的相容性? 可以理解为当起爆药(单质或混合起爆药)与其它物质(起爆药、晶形控制剂等高聚物, 其它金属或非金属材料)混合或接触组成混合体系后, 体系反应能力与原来物质相比变化的情况, 就表示体系的各组成相容性。与原来单独物质相比, 反应能力明显增加的, 这个体系的各个组分是不相容的; 反应能力没有改变或变化很少的, 这个体系的组分就是相容的。因此, 研究、测定混合体系反应能力的变化以及各组分之间的相容关系, 就可以为合理选择混合体系组成, 以得到满意的使用效果。

爆炸物质相容性的含义有两个方面, 凡是表示爆炸物与其它物质混合组成混合体系后的相容性, 通常称为组成的相容性, 也叫内相容性(指混合体系组成内部的相容性); 凡是表示爆炸物质(混合物)做为一个整体与其它物质接触后, 由于这种接触引起的反应能力改变叫做接触相容性, 也叫外相容性。相容性又可以分为物理相容性, 化学相容性两类。混合体系中各组分混合后, 引起体系物理性变化的现象, 属于物理相容性; 而引起化学性变化(如反应速度增加, 形成新的反应)的现象, 属于化学相容性。实际上, 这两种现象不能截然分开, 有时物理性变化会引起进一步的化学性变化; 同样, 化学性变化也会使体系的物理性质变坏。

自六十年代初期以来, 曾先后使用过真空安定性、气相色谱, 差热分析和热失重分析(TGA)等方法研究爆炸物质的相容性, 下面简述这些方法的测试。

一、用真空安定性法测定起爆药的相容性

真空安定性试验是目前广泛使用的测试相容性的一种方法。这种方法的优点是设备简单, 是一种经验的加速试验方法。有的研究者提出, 用真空安定性测试相容性其结果与长

期贮存试验结果相互对照, 证明是有效的加速试验方法。但是, 由于真空安定性试验某些固有的缺陷, 将影响其可靠性。如气体压力发生溶解, 带有挥发性物质等, 都能干扰气体的生成量, 影响结果的真实性。

不同国家用真空安定性法测定混合体系相容性时, 采用不同的条件和标准。美国测定混合体系相容性, 采用的温度比测定炸药安定性时的温度要低。一般把 100°C 作为正常的试验温度。关于真空安定性评价标准尽管划分等级不同, 但标准上是基本一致的。匹克汀尼兵工厂的标准划分五个等级:

反应程度(净增加气体毫升数)	反应等级
0.0	无反应
0.0~1.0	可忽略
1.0~2.0	很轻微
2.0~3.0	轻微
3.0~5.0	中等
5.0 以上	强烈

新评价标准分为三级: 小于 3.0 毫升可忽略; 3.0~5.0 毫升为中等; 5.0 毫升以上为强烈。上述三级评价标准即分成相容、中间和不相容。

二、用气相色谱法测定起爆药的相容性

气相色谱法能够具体分辨混合体系初始分解产物与原有各组分单独存在时分解产物的差别。它比量气法更为微观。当把不同分解阶段的样品分解产物进行色谱分析时, 还可以了解分解过程中分解产物的变化, 达到推论分解过程的机理。评价气相色谱法相容性的标准是用分解产物的总体积做为相容性的量度。实验是将欲测的样品和混合体系中各个组分, 分别在定温下 (100°C , 120°C 或其它温度条件), 加热一定时间 (48 小时或更多), 而后把分解产物输入到气相色谱仪中进行分析。把欲测样品分解的总体积与混合体系各组分分别分解时放出的气体相比, 由比值 R 来判断:

$$R = \frac{V_m}{V_E + V_I}$$

当	$R < 1.5,$	体系相容,
	$3 > R > 1.5,$	体系介于不相容,
	$R > 3,$	体系不相容。

式中 V_m ——测试样品的放出气体量;

V_E ——爆炸物质单独分解时放出的气体量;

V_I ——高聚物材料单独分解时放出的气体量。

三、用热分析法测定起爆药的相容性

用热分析 (DTA 、 TGA 和 DSC 等) 方法判断混合体系相容性是根据与化学反应相关的热效应来认识混合体系的化学变化情况, 借以判定混合体系的相容性。最简单的判断相容性的方法是根据差热图谱放热峰值的移动。一般情况下, 互不相容的物质相遇后, 混合体系的反应速度要加快。因此, 表现出低温下放热量要增加, 引起放热曲线向低温方向移动。同时, 放热峰值温度也向低温方向移动。有的研究者提出评价混合体系相容性的标

准如表 2-6 所示。

表2-6 根据差热图谱放热峰值判断相容性的标准

放热峰移动值(°C)	体系相容情况	体系的可用性
< 2	相 容	可安全使用
3~5	轻度增感	可短期使用
6~15	敏 感	不能应用
>15	危 险	任何条件下均不能使用

在进行起爆药与高聚物的相容性试验时，要把这两种成分的混合物的热谱图与单独起爆药或高聚物所得的热谱图相比较。如果温度相当低时在混合物中发生放热分解的起始温度大幅度下降，这样就认为混合物是不相容的。如果起爆药放热分解的初始，由于高聚物的加入而向较高的温度推移，那末就可以认为相容性良好，有安定的作用。以图 2-10 为例，它表示氮化铅与 PVC 高聚物的相容性试验的热谱图。

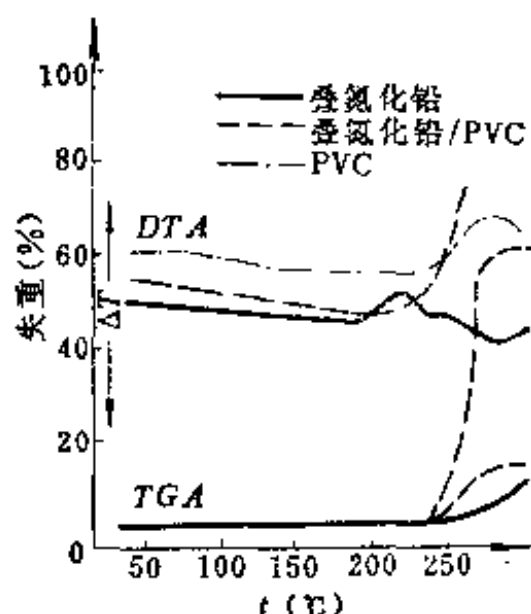


图2-10 叠氮化铅与PVC高聚物的相容性试验的热谱图

加热速度：5°C/分；样品重量：200 克。

另一种判断相容性的方法是根据放热动力学的变化分析相容性。即根据热分析曲线包括差热分析曲线，差示扫描量热曲线或热失重曲线，进行动力学加工求出动力学参量：活化能 E ，反应级数 n 等。分析其变化程度，借以判断混合体系的相容性。

除前述的测定混合体系相容性的方法以外，还可采用长贮性能试验的方法。即将起爆药与高聚物做成混合体系，在一定的温度条件下保存一年或几年，然后测定混合体系某一项特征性能的变化情况，借以判断混合体系的相容性。

总之，目前测定相容性的方法虽有不少，但是没有一种十分完善的方法，在具体研究某种起爆药和其它物质混合后的相容性时，一般都是首先采用热分析方法，初步找出相容性较好的组成；然后再用量气法，色谱法或其它方法进一步研究，选出良好的混合体系，了解该体系在贮存、加工、使用各种情况下的热安定性等等。这样，就能够比较全面地掌握混合体系的相容性。

第二篇 起爆药的结晶学基础

结晶学是研究结晶物质的科学。它包括结晶过程的动力学、晶体学的基础——几何结晶学、晶体的结构分析，晶体化学和晶体物理学等相关的内容。本篇不准备详细研究一般结晶物质晶体结构各个方面，包括经典性的理论，也不准备详细介绍晶体化学和晶体物理学涉及各个领域的问题。而是重点在探讨起爆药生产和科研中，有关产品结晶过程的动力学、晶核生成与晶体成长对产品晶体的物理化学性质与爆炸性能的影响，控制产品晶体外形对提高起爆药的流散性能的关系；以及研究某些起爆药在晶体结构方面的特征等。以便作为理解和研究起爆药结晶的基础知识。

第三章 结晶过程的基本原理

结晶是自溶液内析出固体物质呈结晶状态的过程。结晶在起爆药的生产过程中具有重要意义。起爆药如迭氮化铅、三硝基间苯二酚铅等产品皆是固体，而且大多以结晶形态出现。起爆药的结晶产品不仅要求具有优良的起爆性能，而且为了利于计量装药，还要求具有良好的流散性能。即产品的晶形、晶体的大小及粒度范围完全符合要求。在控制一定晶形的基础上，制造出晶形规整，颗粒适宜，粒度均匀的晶体。它对整个生产过程包括过滤、洗涤、烘干、火工品的装药以及母液废水处理等工序都能创造良好的条件。晶形规整颗粒较大，粒度均匀的晶体如大结晶球形化的起爆药产品比起颗粒小而粒度参差不齐的晶体，其所夹带的母液较少，故洗涤、烘干等工序较易进行，同时有利于保证起爆药产品的安定性和起爆性能的质量稳定。

根据物理化学的研究，从溶液中析出结晶，它的必备条件是，只有在溶液呈过饱和状态时，结晶才能析出。一般获得过饱和溶液的方法有：

1. 降低饱和溶液的温度

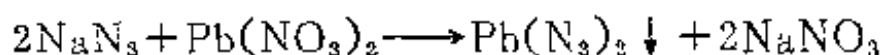
在一般情况下，大多数固态物质的溶解度随温度的下降而减小。因此，当热的饱和溶液冷却时，过剩的溶质分子常呈结晶析出。但如果谨慎而缓慢地冷却饱和溶液，则晶体可以不析出。此时溶液中所含溶质的量，比在此温度下溶液饱和时所含溶质的量为多。这种溶液叫过饱和溶液。在静止条件下，过饱和溶液可以稳定存在。但是，只要在过饱和溶液中投入一小粒溶质的晶体，则围绕这一小颗粒，立即有另一些晶形开始生长起来。最后，所有过剩的溶质都会结晶出来。有时仅由于振动，落下一些灰尘或用玻璃棒摩擦盛溶液容器的内壁，都会引起结晶的析出。

2. 蒸发饱和溶液

饱和溶液的蒸发，溶质的量相对增加而成为过饱和溶液。

3. 化学反应的方法

即易溶盐类的饱和溶液，相互混合生成难溶盐的沉淀。如硝酸铅与氯化钠两种易溶盐的溶液相互化合，生成迭氮化铅沉淀析出。



从上述三种情况可以看出, 当某种物质的溶液降低温度或蒸发而达过饱和时, 其中各种质点因某种引力或静电引力加大而彼此靠拢, 并按一定的格子构造规则地排列起来, 这样就产生了晶体。

从结晶的过程来分析, 晶体的产生系先生成极细微的晶核, 然后这些晶核再成长为一定形状的晶体。因此, 当体系达到饱和状态时, 全部结晶过程可以分成相互联系而又相互制约的两个阶段。过饱和状态的体系中, 晶核的生成和晶体的成长的过程, 可以认为是溶质分子或离子由混乱运动到按照晶格构造有规则的排列过程。在这一过程中, 外部环境对其影响极大。同时, 最终晶体的形态亦是由其内部晶格构造以及生成时的外部环境两方面所决定的。本章将着重从体系的过饱和状态, 外部环境对晶核生成和晶体成长, 以及影响晶体形态的诸因素来进行分析和阐述。

§ 3-1 溶解度与超溶解度曲线

溶解过程是一种物理化学过程。物质的溶解过程可以认为是溶质在溶剂中扩散形成高度分散的均匀稳定系统。同时溶质的质点(分子或离子)和溶剂的分子发生一定程度的溶剂化作用。因此, 在溶解过程中往往伴随有相应的热效应。

溶解度是指在一定条件下, 溶质在溶剂中的溶解和结晶二个过程达到平衡时的溶液浓度即饱和溶液的浓度。表示溶液浓度的单位亦适用于表示溶解度。常用的有重量克分子溶解度, 即在 1000 克溶剂中溶解的克分子数——(克分子/1000 克溶剂)或在 100 克水中溶解的克数——(克/100 克水)。例如, 在 20°C 时, 100 克水中可以溶解氯化钠 35.30 克, 故氯化钠 20°C 时的溶解度为 35.30 克/100 克水; 氯化钠的分子量为 65.02, 1000 克水中可以溶解 353.0 克或 $353.0 \div 65.02 = 5.403$ 克分子。因此, 氯化钠的溶解度(20°C)为 5.403 克分子。使用溶解度数据必须注意温度条件, 因为在一般情况下, 固态物质在水中的溶解度随温度的上升而增加, 但增加的程度各不相同。溶解度和温度的关系可作溶解度曲线即 $t-c$ 曲线表示, 图 3-1 中示出几种典型的溶解度曲线。

从溶解度曲线图不仅可以看出它们之间的相对溶解度, 还可以表明溶解度和温度之间的关系。根据平衡移动的原理可知, 温度升高平衡向吸热方向移动, 即温度升高溶解度增大。

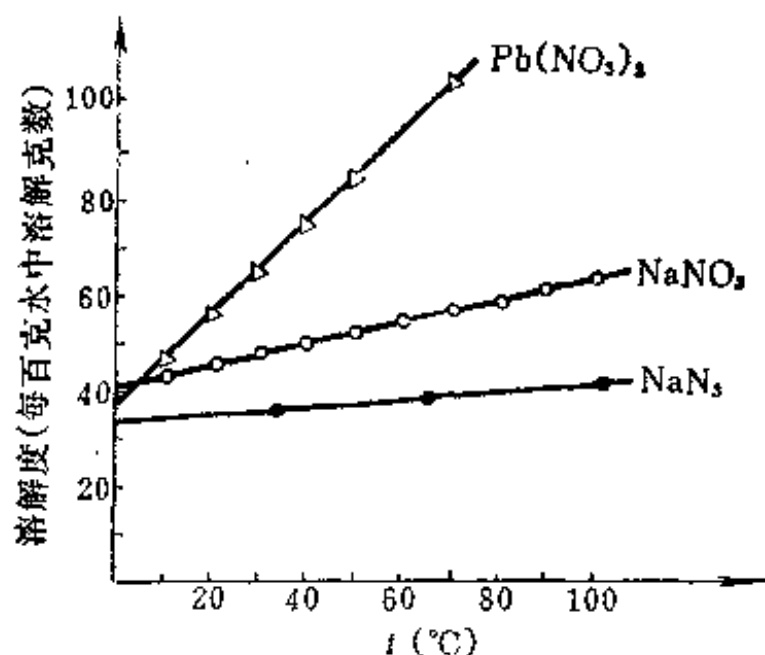


图3-1 溶解度曲线

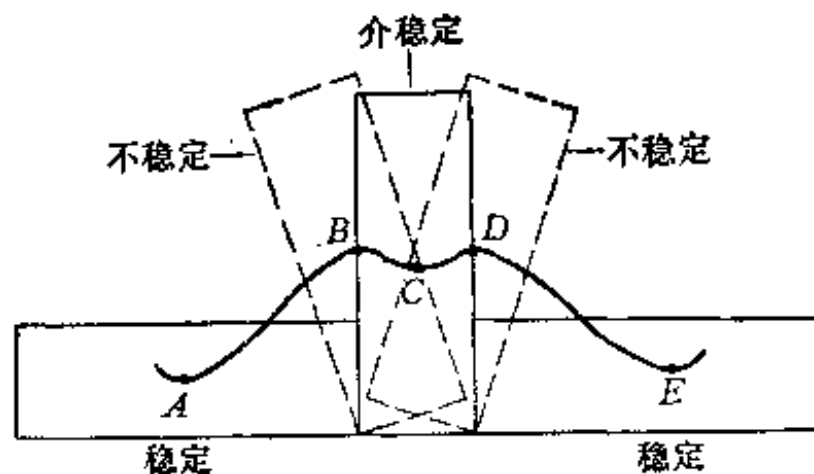


图3-2 稳定, 介稳定和不安定状态的示意图

因此, 溶解度随温度升高而增大的盐类, 溶解时吸热。反之, 在它们结晶时则产生放热。对于结晶时放热较多的晶体, 在其快速结晶时如不设法排除放出的热量, 则晶体将倾向于生成对散热有利的针状或树枝状的晶体发展。

超溶解度曲线

如前所述, 当冷却热的饱和溶液时, 常可以得到过饱和溶液。溶液达到饱和状态后, 有些则可自发地析出固相。但在某些情况下, 在溶液中超出饱和值的溶质亦可能不自发地有析出现象, 而必须加入某些小晶体才能自发析出, 这时溶质的分子或离子在液固两相间进行动态平衡, 很快析出过量溶质而达到饱和溶液的平衡状态, 上述现象说明, 过饱和状态极易转变为饱和状态。过饱和溶液不及饱和溶液稳定, 故只能称它为介稳定状态的溶液。稳定状态, 介稳定状态和不稳定状态三者的关系可用图 3-2 加以说明。

米尔士根据实验结果, 提出过饱和现象与结晶析出的关系学说, 即结晶的析出与溶液的浓度以及温度有一定的关系。这种关系可用溶解度——超溶解度曲线表示。

图 3-3 中曲线 BB' 是正常的溶解度曲线, 即纯溶质在水中溶解达到平衡时的浓度-温度关系曲线。虚线 CC' 为超溶解度曲线。它的意义是在某一温度下, 只有当溶液浓度达到和超过该曲线上的相应点时, 才有可能发生自发的结晶过程。溶解度和超溶解度曲线将全部溶液状态分成三个区域:

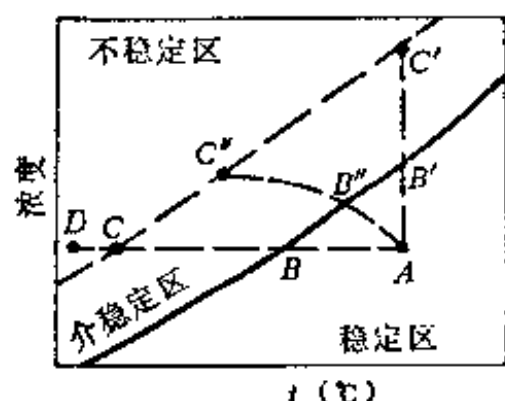


图 3-3 溶解度——超溶解度曲线

(1) 在 BB' 曲线下方, 称之为不饱和区, 溶液始终保持稳定, 这里不可能析出结晶。

(2) 在 CC' 曲线的上方, 称之为不稳定区, 溶液处在过饱和情况下, 多余的溶质有自发结晶的能力, 溶液很不稳定, 故称 CC' 曲线为超溶解度曲线。

(3) BB' 与 CC' 曲线之间, 虽属过饱和区, 但溶液呈介稳状态。如无晶核投入诱导, 体系本身又未受到振动等特殊条件的影响时, 则不可能发生自发的结晶过程。然而, 如加入晶种, 将发生结晶过程。

图 3-3 还可用来表示一般的结晶过程中浓度、温度的变化情况。直线 $ABCD$ 表示降低溶液温度, 引起溶液结晶的过程。当未饱和溶液的原始状态为 A , 使之降低温度到 B 点时达到饱和。此时溶液本身已有结晶的可能, 但不一定立即析出晶体, 因为实际上尚缺乏所需的过饱和度。若继续冷却到 C 点时, 与超溶解度曲线相交, BC 这一段中任一点其浓度虽比正常的溶解度要大, 但如不加入晶种诱导, 仍不可能发生自发的结晶过程。当冷却到 D 点时, 则可能自发的发生结晶。

若依逐渐使溶液蒸发的方法引起溶液结晶, 则溶液的浓度将不断提高。例如, 由 A 逐渐地改变浓度至 B' 达到饱和, 就有结晶的可能。再继续提高达于 C' 点时, 结晶作用将自发地进行。但是超过 C' 点的情况将不会发生, 因为蒸发不同于降温, 蒸发是在溶液的表面开始, 表面部分的浓度始终高于溶液内部的浓度, 故而在表面部分的溶液首先发生结晶。应当指出, 降低温度和改变浓度两个途径, 始终是同时发生, 降低温度过程中, 会引起浓度的变化, 而蒸发溶液过程中, 也必然伴随有温度的改变。

曲线 $AB''C''$ 则表示一个蒸发溶剂的同时, 又降低温度的结晶过程。其中 $B'C'$ 与 $B''C''$

这二段的情况与 BC 是相似的。

图 3-3 中超溶解度曲线虽然是客观存在的，但是即使是对于给定的溶质与溶剂，它的位置并不固定。就是说它的位置或者说介稳区的宽度受一系列因素的影响，其中主要是搅拌的强度。此外，杂质对介稳区的宽度和过饱和溶液的稳定性有时也有深刻地影响。

在搅拌的情况下，超溶解度曲线比较接近于溶解度曲线，即介稳区宽度因搅拌而变窄。这种现象可以认为是，由于搅拌加快了溶质分子或离子之间的碰撞。有利于晶体的析出。而在静止的情况下，分子之间碰撞机率较少，晶体析出比较困难。

上述超溶解度曲线原理，对结晶操作具有一定的实际意义。在结晶过程中虽然晶核的生成与晶体的成长，两者系同时进行，但可将溶液维持在介稳定状态而且较低的过饱和度内，使晶核生成速率较晶体成长速率更慢，则在较长的时间内不致有大量的晶核产生。因此，可得到较大而且粒度比较一致的晶体。反之，若将溶液维持在介稳状态而是较高的过饱和度内，使得晶核生成速率较晶体成长速率更快，则得到的是小晶体。总之，适当地调整结晶条件，依上述原理控制晶核生成速率和晶体成长速率，则可达到控制产品中晶体粒度之目的。

§ 3-2 晶核的生成

结晶物质的形成，乃是物质相变的结果。例如，从溶液中析出结晶，即为溶质分子或离子由液相向固相的转变。在这一过程中，首先是溶液中的溶质分子或离子相互碰撞，凝聚在一起形成晶体的微粒，即所谓晶核。同时溶质分子或离子继续与晶体微粒碰撞，即溶液中的分子或离子继续向晶核上“粘结”，并在其表面上按一定的几何形状进行排列，使晶核逐渐长大成为晶体。由此不难看出，在结晶过程中，控制晶核的形成及其数量，将对最终产品晶体的质量，如颗粒大小，均匀程度，外形规整，流散性能以及纯度等性能指标有着重要的影响。

晶核的形成可分为自发的和非自发的两种，我们将先叙述自发的生成晶核，然后再阐述非自发的生成晶核。

一、成核时自由能的变化

从热力学的法则得知，一切相变均使其体系内的自由能降低。根据这一原则，当液态物质转化为结晶相时，均有一定量的自由能释放，使体系内的自由能水平降至最低限度。

如前所述，当溶液处于稳定条件时，体系本身只有一个均匀的相。但是，一旦进入过饱和状态就能产生新相，亦即析出结晶的可能。因此，使体系的相数由一相变成两相。这种相的变化，一方面部分的溶质分子由高的能量状态向低的能量状态转变，使体系内自由能降低。另一方面，因为相界表面的形成，又需要能量，从而使体系的自由能增加。因而新相形成时，体系内自由能的变化，可以下式表示之：

$$\Delta F = -\Delta F_v + \Delta F_s \quad (1)$$

式中： ΔF_v 为溶质从溶液中转变为晶体时相变的自由能，它应正比于其体积； ΔF_s 是因为生成固体颗粒，产生固-液界面所增加的表面自由能，它应正比于固体颗粒的表面积。则：

$$\Delta F = -V\Delta f_v + S\sigma \quad (2)$$

式中 V —— 固体颗粒的体积；

Δf_v ——单位体积中两相自由能之差即 $\Delta f_v = F_{(液)} - F_{(固)}$;

S ——固体颗粒的表面积;

σ ——单位相界面上, 液固两相间的表面张力即两相间的表面能。

假定生成的晶核为球形, 半径为 r , 则生成晶核的 ΔF 为:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 n \Delta f_v + 4\pi r^2 n \sigma \quad (3)$$

式中 n ——固体颗粒生成的数量。

由(3)式中可以看出, $\sigma > 0$, $\Delta f_v < 0$ 。因此, ΔF 的变化随 r 的变化, 由零经过一极大值后下降至负值如图 3-4 所示。

极大值应满足的条件是:

$$\frac{d\Delta F}{dr} = -4\pi n \Delta f_v r^2 + 8\pi n \sigma r = 0 \quad (4)$$

$$\therefore r_c = 2 \frac{\sigma}{\Delta f_v} \quad (5)$$

式中, r_c 指晶核的临界半径。它的意义是当晶粒的半径 $r < r_c$ 时, (4) 式中第二项超过第一项, 即使体系的总自由能 ΔF 增高; 当 $r > r_c$ 时, 情况相反。体系的 ΔF 的增加为负值, 表明整个体系内的自由能趋于减小。当 $r = r_c$ 时, ΔF 的增加等于零。

上述关系说明整个体系的相变发生以后, 并不是所有的晶核都能成长的。凡是半径小于 r_c 的晶核, 将导致体系内自由能的增加, 这是违反热力学原理的, 因而这种晶核成长的可能性极小。只有半径大于 r_c 的晶核, 随着它的成长, 使整个体系自由能降低时, 才有成长的可能。由此可知, 在固相生成时将有许多晶粒, 但是得以成长的晶粒, 只有那些增大体积以后引起体系自由能减小的晶粒, 即 $r > r_c$ 的晶粒才有可能成为晶核。

将式(5)代入式(3)中, 可知形成临界晶核时, 整个体系内自由能的增加量:

$$\Delta F_c = -\frac{32}{3} \frac{\pi n \sigma^3}{\Delta f_v^2} + 16 \frac{\pi n \sigma^3}{\Delta f_v^2} = \frac{16}{3} \frac{\pi n \sigma^3}{\Delta f_v^2} \quad (6)$$

由(4)式可求得:

$$\Delta f_v = 2 \frac{\sigma}{r_c}$$

$$\therefore \Delta F_c = \frac{4}{3} \pi n \sigma r_c^3 \quad (7)$$

二、成核速率方程

成核速率方程可采用阿累尼乌斯反应速率方程式的形式来表示:

$$J = A \exp(-\Delta F/KT) \quad (8)$$

式中, J 为单位时间内在单位体积中生成的晶核, 即成核速率(晶核数/秒·厘米³)。 A 为频率因子, $K = 1.3805 \times 10^{-16}$ 尔格/°K, T 为绝对温度, ΔF 为成核过程的活化能。

为了求出 ΔF , 应先求出 r_c 。这可利用吉布斯-汤姆逊公式:

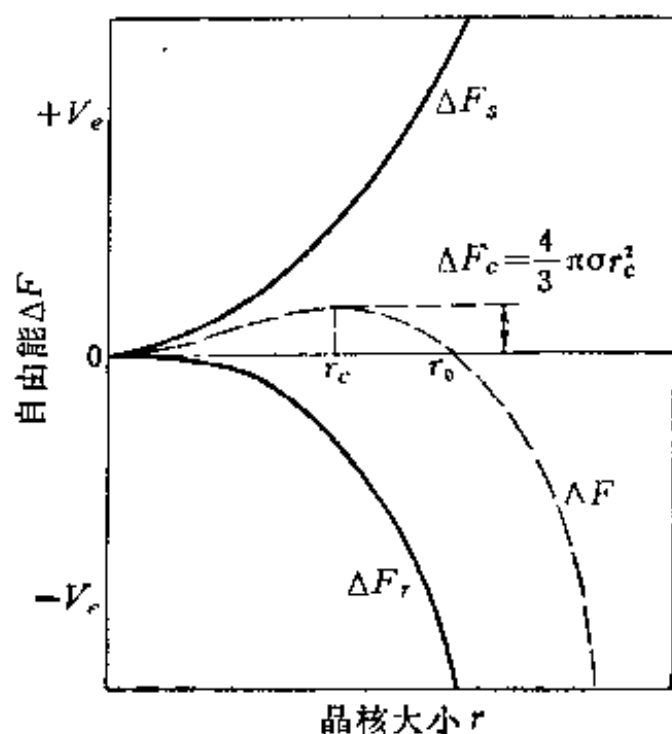


图3-4 晶核大小与自由能的变化

$$\ln \frac{C}{C_1} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r_c}$$

或

$$r_c = 2M\sigma / RT\rho \ln \frac{C}{C_1}$$

因

$$\frac{C}{C_1} = S$$

所以,

$$r_c = 2M\sigma / RT\rho \ln S$$

代入(7)式中,

$$\Delta F_c = \frac{4\pi\sigma}{3} r_c^3 = \frac{16\pi\sigma^3 M^3}{3(RT\rho \ln S)^3}$$

$$\therefore \frac{M}{R\rho} = \frac{N \cdot m}{NK \cdot \frac{m}{v}} = \frac{v}{K}$$

其中, v 、 m 分别指一个分子的体积和质量。

$$\Delta F_c = \frac{16\pi\sigma^3 v^3}{3(KT \ln S)^3}$$

$$J = A \exp \left[-\frac{16\pi\sigma^3 v^3}{3K^3 T^3 (\ln S)^3} \right]$$

根据上述方程式可知, 影响成核速率 J 的因素是 σ 、 v 、 T 、 S 。对于研究中的体系, 溶质溶剂的 σ 、 v 认为是已知的。所以, 主要影响因素是温度和过饱和度。在某一温度条件下, 根据上述方程式作出过饱和度 S 对成核速率 J 的影响关系, 如图 3-5。

图 3-5 实线表明成核速率随过饱和度 S 的增大而急剧上升。图中虚线部分是实验曲线。表明在 S 不很大时, 实验值接近理论值。但当 S 较大时, 成核速率实际上是随 S 增大而下降。一般认为这是由于过饱和度很大时, 溶液的粘度也增大, 限制了分子在液体中的运动, 较难达到成核所必须的定向规则的排列。

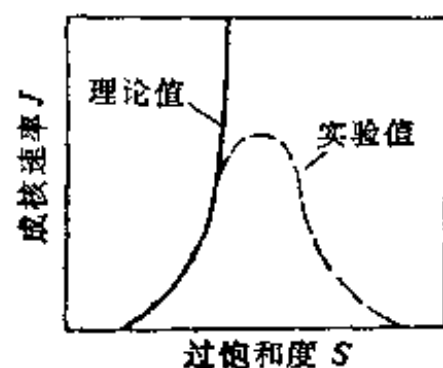


图3-5 过饱和度对成核速率的影响

综上所述, 晶核的生成主要由温度及过饱和度所决定。但是, 影响晶核速率的因素在实际上是很复杂的。例如, 搅拌情况, 结晶反应器的器壁情况, 冷却的速率和杂质种类以及溶液中的其它微小固体物等都会产生不同程度的影响。

§ 3-3 加晶种的诱发结晶

在结晶过程中, 为了较易控制晶体的数目和大小, 并为晶体成长创造条件, 一般可在结晶将要析出晶核之前, 于溶液中加入溶质的细颗粒, 作为晶种。这样, 由于受到晶种的诱导, 晶核的生成就可以提早析出。即其所需要的过饱和度得以远较不用晶种时为低。因为溶液的过饱和系一种不稳定状态, 遇有机会, 譬如晶种的诱导或机械的搅动, 便能激发而提早析出晶核。若此时溶液处于介稳定状态, 且较低的过饱和度时, 则有利于晶体的成长。晶种的作用并不限于溶质本身的细晶粒, 其它物质的晶粒倘其晶格与溶质相似, 甚至尘粒, 皆具有不同程度的诱导力。由此可见, 在结晶过程中加晶种的操作具有一定的实际

意义。

不同种类的品种对诱发成核的影响很不相同。如品种的成分、晶体构造与结晶物质相同或近似, 则对诱发成核较为有效。反之, 诱发成核的能力要差些。这种外来品种对成核的诱发, 可能由于固体表面对溶质分子存在着吸引力的缘故。结构与产品晶体相同或相近的品种对溶质分子的吸引力显然是比较强的, 所以诱发能力要大。据有的研究者认为, 若品种与结晶物质不同, 该品种能否做为生成结晶物质的晶核, 完全取决于能量上的关系。即品种的结晶构造如与生成新相的晶核构造相差愈悬殊, 那末二者之间的表面张力愈大, 则较难起到诱发成核作用。当新相的晶核与液相界面上的表面张力 σ_1 大于品种与新相晶核液面上的表面张力 σ_2 , 则品种可以起到诱发成核作用。反之, 当 $\sigma_2 > \sigma_1$ 时, 则品种较难起到诱发成核作用。例如, 在生产无添加剂的迭氮化铅品种中, 采用预先加入一定量的 α -迭氮化铅品种的方法, 即可防止 β -迭氮化铅的产生, 又能得到纯度较高, 起爆力大, 流散性能良好的结晶迭氮化铅品种。

§ 3-4 晶体的成长

在结晶过程中, 若溶液呈过饱和状态, 并有稳定的晶核生成, 则溶质分子或离子继续与晶核相碰撞, 在碰撞过程中, 可使晶核长大形成一定晶形和一定颗粒大小的晶体。关于晶体成长的机理, 虽有不少研究, 但见解说法不一。一般认为, 可以从相互联系的两个方面进行分析。其一为溶液中溶质分子或离子须向晶核表面迁移, 在到达晶核表面的溶质分子或离子附着或长入晶面上, 使晶体长大。其二, 附着或长入晶面上的溶质分子或离子, 在晶体表面上, 按该晶体的点阵结构定向排列, 成长为一定几何形状的晶体。关于晶、液界面迁移的机理, 被认为属于扩散过程。关于附着或长入晶面按点阵排列的机理, 被认为属于表面反应过程。

为使液相中的溶质分子迁移(扩散)到晶体表面, 溶质分子在液相中的浓度必须大于其在晶体表面上的浓度, 二者之差即为溶质分子或离子迁移(扩散)的推动力。但为使溶质分子或离子能在晶体表面上进行表面反应, 除需一定的推动力外, 还必须具有足够的能量, 以克服液晶界面上的阻力和供给新相生成时所需的能量。因此, 结晶过程与一般的化学反应相似, 即需要有一定的推动力, 亦需要有足够的能量。

结晶过程的推动力, 实际上就是溶质分子或离子在液相中的浓度与其结晶温度下, 达到饱和时浓度二者之差。只有溶质分子或离子在液相中的浓度 C_A 超过其在该结晶温度下的饱和浓度 C_s 时, 结晶才有可能产生。这一浓度差即 $\Delta C = C_A - C_s$, 称为结晶过程的过饱和度。

根据晶体成长的扩散机理, 可以导出晶体成长过程的速率为:

$$\frac{dm}{dt} = K_m A (C_A - C_s)$$

式中, A 为晶体的表面积, m 为时间 t 时沉积的晶体质量, K_m 为传质系数, $\frac{dm}{dt}$ 是晶体成长速率。以单位时间内沉积的晶体质量表示, 如克/秒, 毫克/秒等。

又有的研究者认为, 在溶质分子或离子附着或长入晶面之前, 首先需通过一层晶液界面之间流动得比较缓慢的类似于液膜的滞流层。它对溶质的迁移增加了阻力。为克服这一

阻力,也需要在液相主体和晶体表面之间维持一定的浓度差。从而进一步按晶体点阵定向排列。这种情况如图 3-6 所示,其晶体成长速率以下式表示:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A (C_A - C_s^*)$$

式中, δ 为液膜厚度; D 为扩散系数。

晶液界面之间的液膜或滞流层 δ , 它是溶质分子或离子长入晶体表面的一种阻力。很明显阻力愈大, 溶质分子长入晶体表面的速率就愈小。阻力的大小与液膜的厚度, 溶液的粘度以及温度等因素有关。对于静止的水溶液, 曾经有人通过测定认为, 液膜 δ 的厚度约在 $20 \sim 150 \mu$ 之间。显然在实际生产过程中, 由于搅拌将使 δ 厚度变小。例如, 在以糊精、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等晶形控制剂生产的迭氮化铅过程中, 由于在水溶液中加入上述晶形控制剂, 从而增高了溶液的粘度, 使 D 变小, 同时它们又能在迭氮化铅晶体表面形成一层薄膜, 从而使 δ 增厚。实践证明, 控制剂的加入使得迭氮化铅晶体生长过程变慢, 而这种减速作用对防止 β -迭氮化铅针状危险晶形的成长, 以及控制晶形呈短柱状或近似圆球形都是有利的。

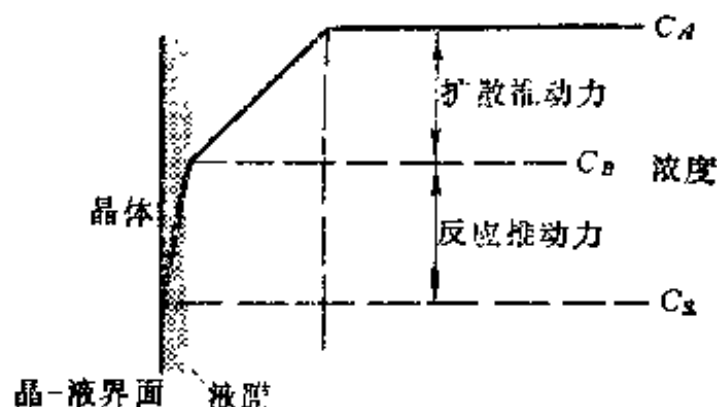


图 3-6 晶液界面的浓度梯度

影响晶体成长速率的因素是多方面的, 与影响晶核生成速率一样, 温度和过饱和度是其主要影响因素。在一般情况下, 当温度一定时, 溶液的过饱和度较低时, 晶核生成与晶体成长两者速率都较小, 而晶核的生成速率较晶体成长速率更小, 这时相应的就有利于晶体的成长, 从而可以得到较大而均匀的晶体。反之, 如果过饱和度较高, 晶核生成和晶体成长的速率均大, 则会得到大量细小而又不均匀的结晶产品。

在一定的溶液过饱和度下, 温度较低时, 晶体成长的速率较低, 但这时晶核的生成率可能较快, 这样就会得到很多细小的结晶体。反之, 如温度比较高, 晶体成长的速率就大, 晶核生成的速率就相对的小, 这样就可以得到较大的结晶产品。

影响晶体成长速率的因素, 除上述温度与过饱和度两个主要因素外, 搅拌可以降低晶液界面间的滞流层厚度, 可以提高晶体成长的速率。但是, 当搅拌达到一定强度后, 再提高搅拌强度其效果就不显著, 相反, 甚至还有把晶体打碎的可能。

§ 3-5 晶体的生长形态与习性

起爆药的晶体形态对火工品装药的流散性能有直接关系, 同时对安定性也有重要的影响。一般情况下, 表面光滑或近似于球形比细长针状结晶或枝叉状不规则结晶的流散性要好, 易于计量组模装药, 且能提高药剂的安定性。有时起爆药的晶形也能影响火工品的性能, 尤其是在装药量少的火工品中, 如小型雷管、火帽等, 其对感度、威力都有较大影响。例如, 采用针状结晶、细粉状的碎晶或其它不规则的结晶, 不但难以装药且能造成药量不均, 感度和威力下降或不稳定。因此, 研究晶体的生长形态, 对起爆药的生产有着重要的意义。

对于晶体生长形态虽有不少研究,但尚无完善的理论。一般认为,晶体各晶面的相对生长速度对晶体的生长形态有很大影响。这种关系可用图 3-7 及图 3-8 来描述。

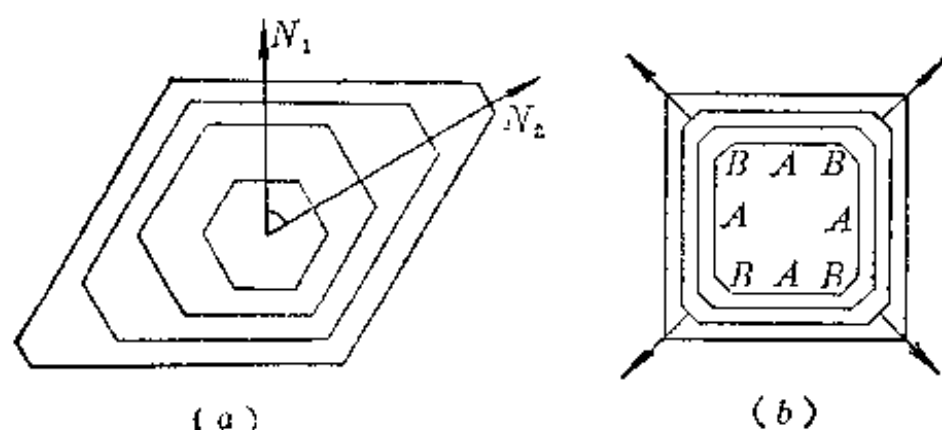


图3-7 晶面生长速度

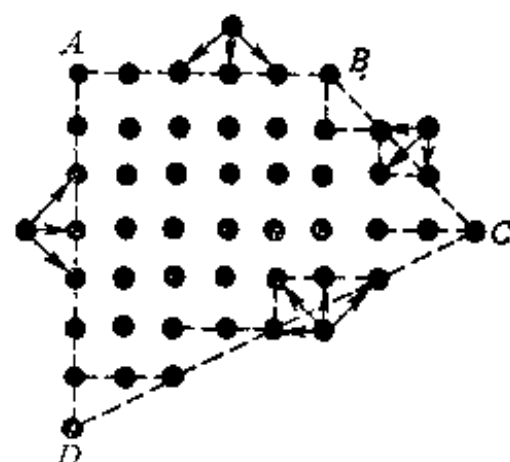


图3-8 面网密度对质点引力的关系

所谓晶面生长速度,就是指晶面在单位时间内沿其法线方向所推移的距离。由图 3-7(b)中可以看出,晶面 B 的生长速度最大,晶面 A 生长速度较小。为什么不同的晶面生长速度不同?决定的因素很多,在外因方面,有介质的性质和溶质分子迁移情况等因素;在内因方面,有面网密度、质点种类和性质等因素。在这些因素中,面网密度的大小对晶面生长速度的影响较为显著,这一点可以用图 3-8 说明。

AB、BC 为二个晶面的面网。晶面生长的快慢与这些面网对溶液中质点的引力成正比,而引力又与距离平方成反比。在图 3-8 中可以看出,晶面 AB 的面网密度大于晶面 BC 的面网密度,当溶液中溶质分子或离子迁移到这些面网附近时,AB 面网上有一个最近的质点和二个较远的质点吸引它,面 BC 面网上则有两个最近的质点和一个较远的质点吸引它。因此,晶面 AB 对溶液中质点的引力小于晶面 BC,这样晶面 AB 就比晶面 BC 的生长速度小。从上面的图例中不难看出,面网密度小的晶面生长速度大。在生长过程中逐渐缩小,最后消失。而面网密度大的晶面生长速度较小,在生长过程中逐渐扩大,最后被保留下来。因而,晶体生长的最终形态,晶体表面常为面网密度较大的晶面所覆盖。这一结论被称为布拉维法则。

布拉维法则可以解析很多问题,因而具有重要的意义。但是,由于布拉维法则主要着重于格子构造的几何观点,而没有考虑其它有关因素,如介质的环境,热力学条件等。所以在深入研究晶体的生长形态时,有很多问题难以用它来解释。

居里—吴里夫从能量的观点出发,认为晶体的生长形态与表面能量密切相关。并指出当晶体与溶液处于平衡状态时,晶体生长的最终形态,必具最小的表面能。可以简单地用公式表达如下:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i \cdot S_i = \text{最小值 (在平衡条件下, 晶体的体积不变)}$$

式中 n ——晶体上晶面的数目;
 σ_i ——晶体任一晶面 i 的表面张力;
 S_i ——晶体上任一晶面 i 的面积。

居里原理的应用,必须依靠各晶面表面张力的实测数据,但这一数据的取得颇为困难,实验所得结果也极难精确,使这一原理在解决实际问题上,受到了阻碍。

吴里夫在研究不同晶面的生长速度时, 推引出各晶面垂直生长速度和各晶面之表面张力间的关系。从而发展了这一原理。吴里夫的工作可用下式表示之:

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 \cdots = D_1 : D_2 : D_3 \cdots$$

式中 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \cdots$ ——晶面 $S_1, S_2, S_3 \cdots$ 的表面张力;

$D_1, D_2, D_3 \cdots$ ——晶面 $S_1, S_2, S_3 \cdots$ 的垂直生长速度或自核心至各晶面的法线长。

上述原理即称为居里—吴里夫原理。

居理—吴里夫原理是根据热力学原理, 把它与晶体生成时处的环境紧密联系, 用它很容易说明同一物质的晶体, 在不同环境下, 各晶面的表面能不同, 所以它们具有不同的形态。同时, 这一原理也为解析在起爆药的生产过程中, 加入某种控制剂, 达到控制产品晶形, 保证良好流散性能的理论依据。因此, 不难看出, 一个晶体所表现的外形, 乃是其内部因素(化学成分和结晶构造)与外部因素(结晶时的介质环境和热力学条件)相互作用的综合结果。

在相同的外界条件下, 同一品种的晶体往往呈现相同的外形。这就是说, 每种晶体在一定的外界条件下, 都有它自己习见的形态。例如, 中性三硝基间苯二酚铅在一定的外界条件下, 常呈现棱柱状苯环形; 雷汞常呈现菱形; 四氮烯常呈现楔形等。晶体的这种性质即谓之结晶的习性。显然, 晶体的结晶习性是由其化学组成和内部结晶以及外界条件所规定的。但是另一方面, 在不同的外界条件下所形成的同种晶体往往又具有不同的习见形态。例如, 结晶氯化铅当介质环境在有搅拌等其它热力学条件下, 常呈现短柱状晶形。但介质环境在静止状态, 慢扩散的条件下, 常呈现针状晶形。

对于晶体结晶习性的研究, 不仅在解决晶体的成因上有其重要的理论价值, 同时在起爆药的生产过程中更具有实际意义。由于同种晶体具有相同的结晶习性, 因而晶体的习见形态就可以作为鉴别产品的一个主要特征; 另一方面, 由于同种晶体在不同的外界条件下, 又具有不同的习见形态, 因而又可以作为一种标型特征, 用来推测判断影响同种晶体不同习见形态的外界条件。

§ 3-6 影响晶体生长形态的外部因素

关于外部因素改变引起晶体形态上的变化, 目前已经积累了一些实验成果, 但是在许多方面还没有得到理论上的解释。根据实验资料得出的一些感性认识, 对了解在生产过程中晶体的成因, 生成时外部环境的作用等, 都有很大的裨益。

影响晶体生长形态的外部因素最主要的有如下几方面:

一、涡流与搅拌

在晶体生长过程中, 由于重力的作用, 在其周围常常伴随有一种连续上升的细流, 称为涡流如图 3-9(a)。晶体溶解时, 同样产生涡流, 不过流线是向下如图 3-9(b)。

涡流的产生是由于晶体生长过程中, 晶体附近的质点向晶体上粘附而使该处溶液的浓度降低。又因晶体生长时要放出热能, 使其周围的溶液比重减小, 结果这部分溶液就会向上流动。与此同时, 浓度较大的溶液随着补充进去, 继续供给溶质。这一作用连续进行, 就形成涡流。

由于涡流的作用, 晶格各个方向溶质供给不均匀, 这样使晶体在不同方向的生长速度

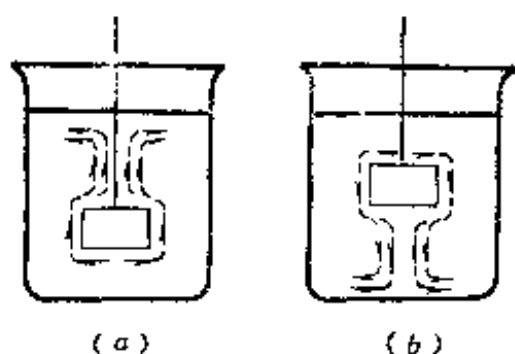


图3-9 重力引起的涡流

(a)——生长时的涡流；(b)——溶解时的涡流。

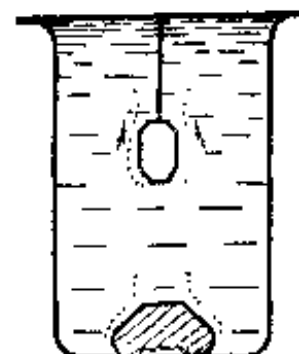


图3-10 不同位置生成的晶体形态

不同，从而形成各种形态。一般在生长着的晶体周围，下部是较饱和的溶液，两旁和上部则被浓度较低的涡流所冲洗。因此，晶体生长的规律是下部生长最快，两旁次之，而顶部最慢。当将晶体悬于容器时，晶体自然很快地向下生长延伸，成为细长的晶体。而当晶体在容器底部生长时，由于向下生长受阻，向两旁生长较快就会生成扁平的晶体，如图3-10。显然，在有搅拌的条件下，即能加速质点的活动性，减弱了涡流的作用，使晶核周围的溶液浓度趋于均匀，各晶面生长速度的差别相对的减小，故生成的晶体形态就比较短而粗了。

二、浓度

溶液的浓度和过饱和程度往往影响晶体的形态和晶面数目。一般情况下，同一种物质如果浓度大，生成的晶面少，晶形简单。当浓度减小时，晶体上的角和棱会变钝而产生新的晶面。当过饱和度极微弱时，晶体上的晶面数目更多或近于球形。实践证明，迭氮化铅的晶形尺寸，随反应溶液浓度的增加而减小，在浓度较高的反应溶液中，生成的迭氮化铅晶体多为简单的片状晶形。而在反应溶液浓度较低条件下，往往容易生成短柱状的多面体。

还有的研究者认为，过饱和度对晶形的影响取决于环境条件，在静止溶液内随着过饱和度的增高，晶体变得细长。而在流动的溶液中，则过饱和度仅能影响整个晶体的生长速度变化，而对晶形并无影响。此外，过饱和度还影响晶体的均匀性，过饱和度越大，晶体的均匀性越差。

三、温度

同种物质的晶体，在不同的温度下，生成的形态是有差别的，这一点可以从许多物质的结晶实验中得到很好的证明。例如，中性三硝基间苯二酚铅在较低的温度下，容易生成胶体的不定形胶团。而在较高温度下，易生成棱状苯环结晶；又如，二硝基重氮酚，在低温时生成的晶体较细长的针状，而在较高温度，良好的介质条件下，则易生成近球形的晶体。其它起爆药的晶形，也有类似的变化。

关于温度不同为什么会影响晶体的形态？真正的原因研究的还不够充分。一般认为，可能是在较高温度时，质点的活动性加大，减弱了涡流的作用，使各晶面生长速度的差别相对地减小，生成的晶形就比较短而粗或近于球形。

四、杂质与晶形控制剂

大量的试验证明，溶液中微量杂质的存在能引起晶体形态的改变。尽管这一现象，目前尚无完善的理论解释，但在实践中已被人们所掌握，并利用此现象，加以某些杂质或称控制剂，以达到控制晶形的目的。例如，在氮化铅的生产中，糊精和羧甲基纤维素以及一

些表面活性物质等控制剂，对氯化铅晶形的影响，已在起爆药生产中被广泛的采用。由于这些控制剂在晶体生长时，对晶形的控制作用，即可获得满足起爆药流散性能要求的晶形。

关于杂质或控制剂影响晶体形态的原因，我们认为，这是由于晶体各表面的表面能不同，对溶液中的杂质或控制剂有不同的选择吸附，致妨碍溶质分子沿晶面扩散，因而改变了各晶面的相对生长速度。即吸附杂质多的晶面势必阻碍其正常的生长速度，而吸附少或根本不吸附杂质的晶面，它们的生长速度相对加大。这样就改变了各晶面的相对生长速度，从而明显地引起晶体形态的改变。

影响晶体形态的因素还有很多，如粘度大小，晶体的结构类型等等。必须指出，上述几种外界因素的作用都不是孤立的，它们可同时起作用，但各种因素所起作用的程度不一样。所以在分析外界因素对晶体形态的影响时，必须根据具体情况，进行分析。同时，应当指出，外界因素对晶体形态的影响，只是在内部构造的控制下才能起上述的那些作用。正是由于这一原因，所以晶体保持一定的结晶习性，这就使我们易于认识晶体。

第四章 晶体的内部构造与实际晶体的不完整性

研究晶体是从晶体的外部形态开始的，即晶体生成时可被一定的晶面、晶棱及角顶所包围，形成有规则的几何多面体。晶体的多面体外形并不是晶体的本质。它是由其内部构造的规律性所决定的。晶体的内部构造是不能以肉眼直接观察，需借用 x -射线进行研究。

经 x -射线对几千种晶体构造的研究业已证明，一切晶体的内部质点，都无例外地在三维空间组成具有规则的构造——格子构造。就是说，晶体是质点（离子、原子或分子）作有规律的格子状排列。这种由质点有规律排列而构成的格子，称为结晶格子或晶格，如图4-1所示。

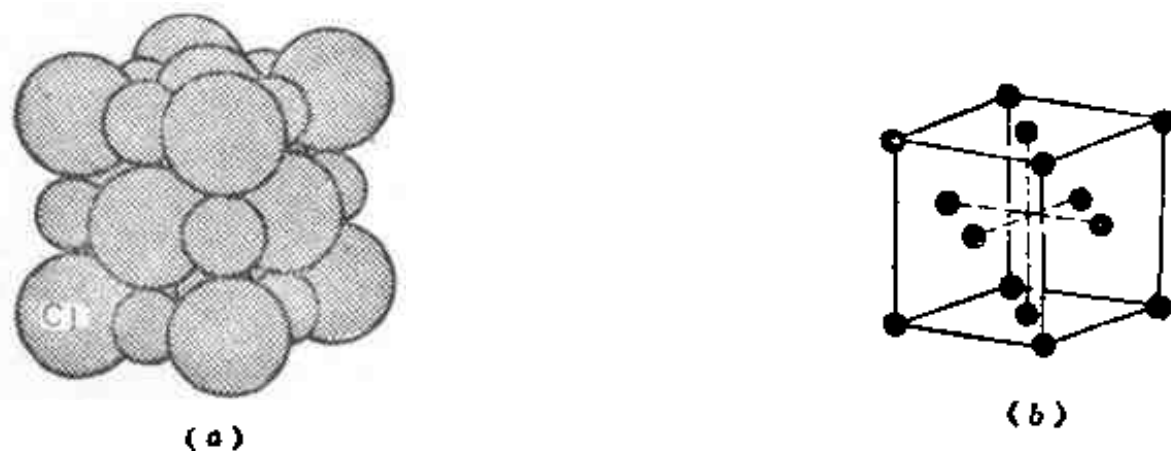


图4-1 氯化钠晶体的晶格

(a)——晶体中离子的排列；(b)——晶格。

从图4-1(a)、(b)不难看出，在晶体的格子构造中，同一方向上在等距离的地方将毫无例外地出现完全相当的质点。相当的质点在三维空间各方向上作周期性的重复出现。这种质点周期性的重复出现，正是晶体内部构造规律性的表现。因此，具有规则的内部构造的固体就为晶体，而其内部构造不呈规则排列的物质称为非晶体。

§ 4-1 空间点阵

反映晶体内部质点有规律排列的科学概念是空间点阵。晶体内部的质点在空间任意方向上都是作周期性重复出现。若按连接其中任意两点的矢量进行平移后，必能复原。这样一组点我们称之为点阵。点阵中的每个点称阵点，显然点阵必然是由为数无限，且周围相同的等同点——阵点所组成。

彼此以等距离排列在一条直线上的一组无限多的点称为直线点阵或单维点阵。如图4-2。图中的矢量 a 为连接相邻二点的矢量。无限多的直线点阵，彼此以等距离排列在一个平面上，就构成平面点阵如图4-3。图中 a 与 b 分别表示不在同一直线上的二个相邻点之间的矢量。平面点阵可以划分为相互平行排列的平行四边形单位。面在每个平行四边形的顶点上都有阵点的分布。如此划分后的平面点阵即称为平面格子或面网。而阵点可称为结点。面网上单位面积内的结点数则称面网结点密度或称面网密度。

无限多的平面点阵彼此以等距离排列在三维空间就构成空间点阵或三维点阵，如图4-4。图中 a 、 b 、 c 均表示相邻二点间的矢量，但 a 、 b 、 c 三者不在一平面。空间点阵

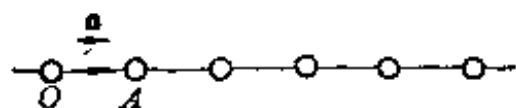


图4-2 直线点阵和行列

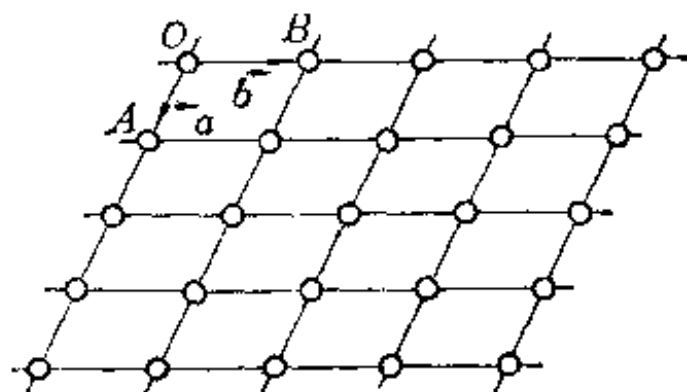


图4-3 平面点阵和平面格子

亦可划分为并排的平行六面体单位或称为空间格子。显然，空间格子与空间点阵一样，也是向三度空间无限延伸的。因此，单位空间格子是空间格子的一个基本构造单位又称晶胞。整个空间格子可以看成是六面体在三维空间平行面毫无间隙地堆迭而成。

因为一般的晶体约含有 10^{18} 个或更多的晶胞，所以可以近似地认为晶体是由无限多个晶胞所组成。这样就能认识物质的晶体结构和空间点阵之间的对应关系。在空间点阵的点上放入离子、原子或分子，则成为物质的晶体结构，反之将物质的晶体结构中的离子、原子或分子抽象为几何学上的一个点，就是空间点阵。

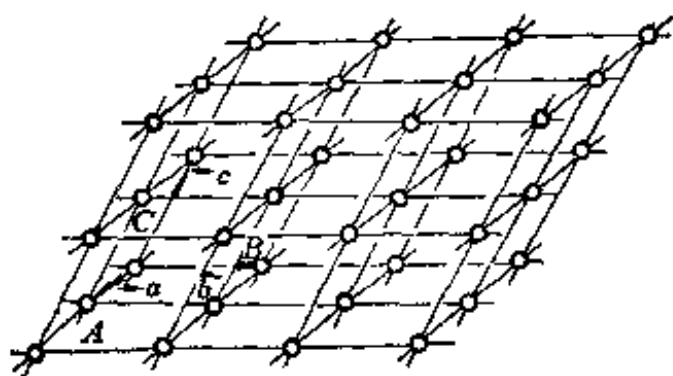


图4-4 空间点阵和空间格子

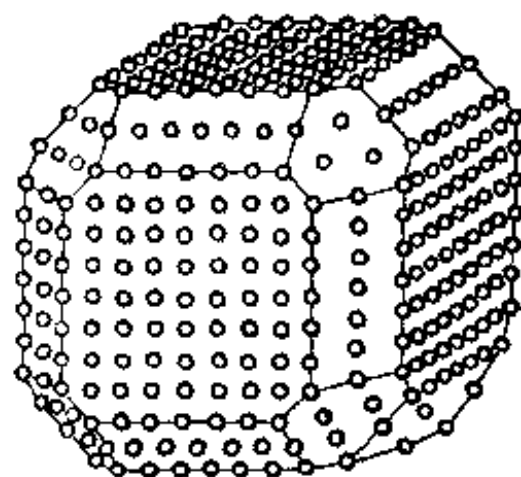


图4-5 结晶多面体的外形与内部结构的关系

自然界的晶体，尽管其空间格子的具体形式有所不同，但是有规律的格子构造则是一切晶体毫无例外的共有特性。因此，晶体就是结晶的质点按照格子构造的规律排列而成。晶面就是格子最外部的一个面网。晶棱就是格子最外的行列。而角顶相当于结点。它们的关系如图4-5所示。

空间点阵理论可以解释晶体的一般特性。如各向异性是由于在不同的方向上质点排列的方式（如离子间的距离、正负离子数目等）不同所致。又如自范性可以看成是晶胞按同一方式并列堆砌的必然结果。至于对称性更是由于晶胞本身的对称性所决定的。

§ 4-2 晶体的分类

晶胞是空间格子构造的一个基本构造单位。因此，研究晶体构造就需研究它的晶胞特征。在空间格子或空间点阵中，我们可以划出一个一个的平行六面体。这些平行六面体的形状，可用 x 、 y 、 z 轴上结点间距或轴单位 a 、 b 、 c 以及晶轴间的交角或称轴角 α 、 β 、 γ 表示之。

轴单位 a 、 b 、 c 和轴角 α 、 β 、 γ ，这六个数值称为晶胞参数。它决定该晶体的晶

胞形状和大小，如图 4-6 所示。

根据晶胞参数间的关系，晶体可分为七个晶系。七个晶系对应的平行六面体的晶胞参数如表 4-1 中所示的特征。

因此，根据测得的轴角 α 、 β 、 γ 以及轴单位 a 、 b 、 c ，则可导出平行六面体单位晶胞的形状和大小。如果只知道 $a:b:c$ 比例，则至少可将平行六面体的形状确定下来。

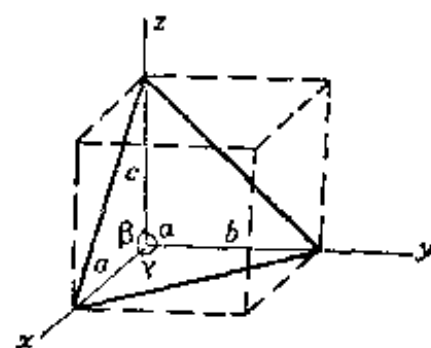
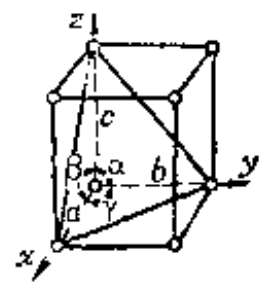
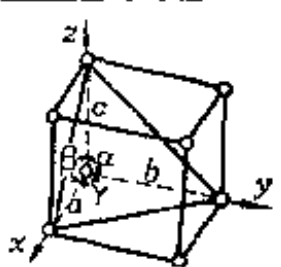


图4-6 晶胞大小和晶胞参数关系示意图

表4-1 七个晶系的晶胞参数特征

晶 系	组成点阵的平行六面体的形状特征	晶 胞 图 示
等轴晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
三方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
四方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

晶系	组成点阵的平行六面体的形状特征	晶胞图示
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

经 x-射线分析几种常用起爆药的晶胞参数如下:

雷汞: 晶轴单位: $a = 5.67 \text{ \AA}$; $b = 7.71 \text{ \AA}$; $c = 10.34 \text{ \AA}$

轴率: $a : b : c = 0.712 : 1 : 1.353$

单位晶格体积 $= 440.7 \text{ \AA}^3$

轴角: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

因此, 雷汞属于三斜晶系。

α -迭氮化铅:

晶轴单位: $a = 6.628 \text{ \AA}$; $b = 11.312 \text{ \AA}$; $c = 16.246 \text{ \AA}$

轴角: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

单晶胞分子数为 12

因此, α -迭氮化铅属于斜方晶系。

β -迭氮化铅:

晶轴单位: $a = 5.090 \text{ \AA}$; $b = 8.844 \text{ \AA}$; $c = 17.508 \text{ \AA}$

轴角: $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ 48'$

单晶胞分子数为 8。

因此, β -迭氮化铅属于单斜晶系。

斯蒂芬酸铅:

晶轴单位: $a = 10.02 \text{ \AA}$; $b = 12.54 \text{ \AA}$; $c = 8.00 \text{ \AA}$

轴角: $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$ (有的资料介绍 $\beta = 102.07^\circ$, $\beta = 65.04^\circ$)

单晶胞分子数为 4。

因此, 斯蒂芬酸铅属于单斜晶系。

又如, 某些迭氮化物的晶胞参数如下供参考:

迭氮化物	晶胞参数	晶系	单晶胞的分子数
KN_3	$a = 6.094 \text{ \AA}$, $c = 7.056 \text{ \AA}$	四方晶系	4 分子
RbN_3	$a = 6.36 \text{ \AA}$, $c = 7.41 \text{ \AA}$	四方晶系	4 分子
CsN_3	$a = 6.72 \text{ \AA}$, $c = 8.04 \text{ \AA}$	四方晶系	4 分子
TiN_3	$a = 6.23 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$	四方晶系	4 分子
AgN_3	$a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 5.91 \text{ \AA}$, $c = 6.01 \text{ \AA}$	斜方晶系	4 分子
CuN_3	$a = 8.65 \text{ \AA}$, $c = 5.59 \text{ \AA}$	四方晶系	8 分子
$\text{Sr}(\text{N}_3)_2$	$a = 11.82 \text{ \AA}$, $b = 11.47 \text{ \AA}$, $c = 6.08 \text{ \AA}$	斜方晶系	4 分子

§ 4-3 晶体的不完整性——缺陷与位错

实际晶体很少具有理想的完整晶体，几乎所有的实际晶体都遭受到种种使其产生不完整的作用。与我们研究起爆药结晶及其物化性质和爆炸性能有关的是晶体的缺陷和位错，这里简略地介绍如下：

一、晶体的缺陷(非完整点阵的无序排列)

为讨论晶体结构方便起见，曾把点阵格点上的质点看成是固定不动的。事实上，质点在晶格中作热运动，只有当温度相当低的时候，质点在晶格中的热运动比较微弱，可以近似地看成稳定平衡。晶体中质点的运动，按其剧烈程度可以分为以下几种：即在平衡点附近作微振动；少数质点脱离格点；整个晶体瓦解即溶解。可见，温度愈升高，质点的振动就愈加剧烈，因而有部分质点脱离格点。实际上，在温度较低时，质点也有可能脱离格点，只不过是概率较小，温度愈高，质点脱离格点的概率愈大，这些脱离了格点的质点，在原来的位置上遗留下空格点(缺位)，这些空格点就是晶格中的缺陷，也称非完整点阵的无序排列。

属于这一类缺陷主要有两种，一种是间隙离子，另一种是空位。常被分别称为弗兰克尔(Frenkel)缺陷和肖特奇(Schottky)缺陷。在弗兰克尔缺陷中，晶格的某些离子(一般为阳离子)进入间隙位置，而对应数量的正常晶格位置则是空着的，如图4-7所示。

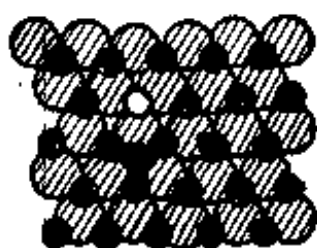


图4-7 弗兰克尔缺陷

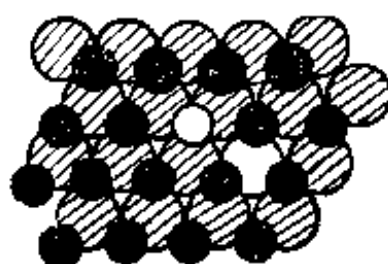


图4-8 肖特奇缺陷

在肖特奇缺陷中，离子是从它们的正常位置移动到表面，构成新的一层，如图4-8所示。

必须指出，两种缺陷都可能在一个离子晶体中出现，但由于涉及到能量关系，其中一种将比另一种占优势。如果阴离子和阳离子差不多同样大小，则肖特奇缺陷占优势。因为没有足够的空间允许任何离子进入间隙位置，所以要移到表面上来。相反地，如一种离子(实际上是阳离子)比另一离子小的多，则将出现弗兰克尔缺陷，因为有足够的空间允许小离子进入间隙位置，离子变形会进一步有利于小离子进入缺位。

由于晶格中有空位，所以在电场的影响下，离子就会移动，从而使晶体的导电性能增强。离子晶体的导电性，是由于晶体的这种无序排列。在温度较低时，晶体内的这种空缺很少，导电率很小，温度升高时，较多的离子离开正常位置而跑到晶格之间的位置上，导电率就增加。半导体的性质与这种无序排列密切相关。而具有完整点阵的无序排列，即位置等同的结点上占有不同的离子。则是所有离子取代性混晶的特征。例如，KCl和KBr，它们能以任意比例组成混晶体。在混晶体中， Cl^- 和 Br^- 离子可以任意地占据相互的位置。有关离子取代的特性，将在第五章中讨论。

二、位错

位错理论对晶体成长学说有着重要的意义。近代有关位错的形成，尚无完善的解释，但

位错的存在,已被实验观察证实,因而这一理论近来已被广泛的承认。关于位错的精确定义是很难给定的,在本节中我们可以把位错描述为晶体中的不完整区域。就是说,晶体在生成过程中,由于某些原因(如可以设想位错上质点的热运动)使晶体内部构造沿某一面网发生滑动,而错开一段行列间距。其形状如图 4-9 所示。

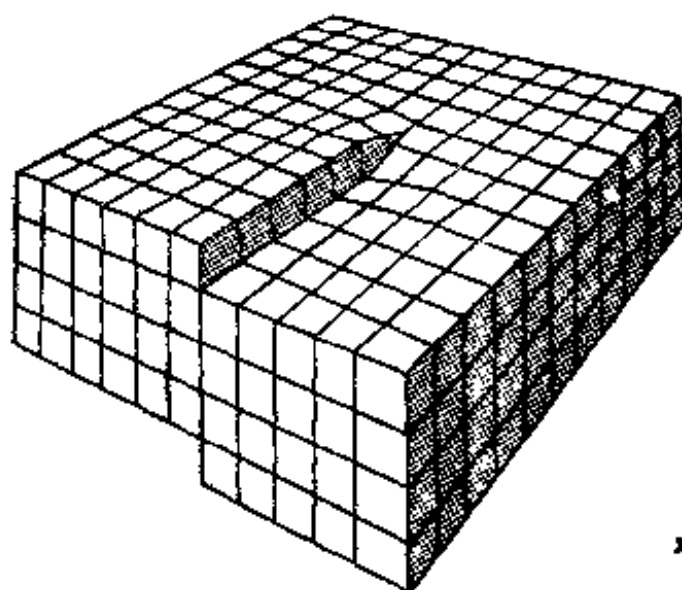


图4-9 晶体的位错

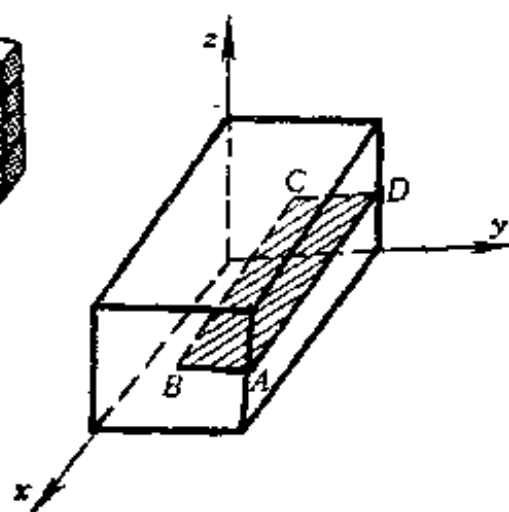


图4-10 BC位错线

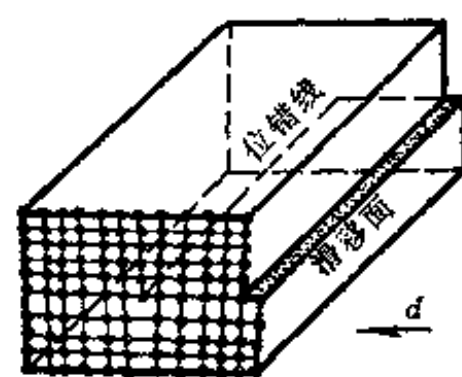


图4-11 刃型位错

位错的图象可作如下描述,用刀在晶体内切割一个面,如图 4-10 中 $ABCD$ 阴影部。然后,使阴影上两个截面相对位移,位移的矢量以 $\vec{d}$ 表示。 $\vec{d}$ 从三维(x 、 y 、 z 轴方向)分别位移一个行列间距而胶合起来。如此处理后,在 BC 处附近晶格有较大的畸变,和原来晶体中的质点排列有所不同。称此 BC 为位错线,简称位错。由于位移方向不同,矢量 $\vec{d}$ 垂直于位错线称为刃型位错如图 4-11。而平行于位错线的称螺位错,如图 4-12。这是位错的两种基本形式。位错是晶体中质点排列的缺陷,它是一种线性缺陷。从宏观的观点来看是二维的。但从微观结构上来分析,位错实际上是有一定宽度的“管道”,如图 4-13 所示。

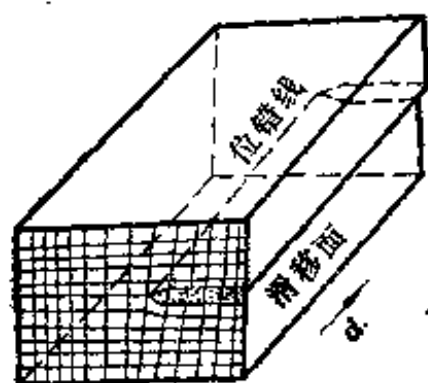


图4-12 螺型位错

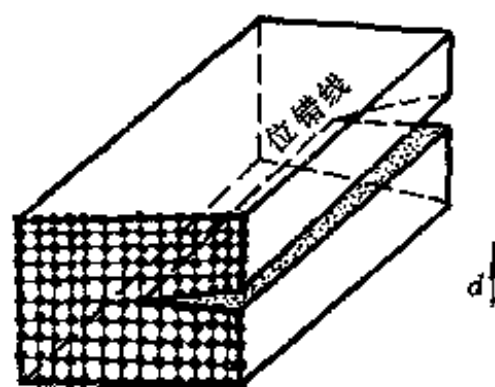


图4-13 位错的微观结构

由于在位错周围的晶格发生畸变,因此在位错线的“管道”内及其附近存在着相当大的应力集中,形成一个应力场。即位错线附近地区具有比其它地区大的多的能量。显然,管道的形象不仅提供了大量的内表面积,有利于加速化学反应的进行,而且也形成扩散的捷径。用位错理论可以分析很多化学现象,如自动催化加速的化学反应,吸附现象以及晶体的螺旋成长学说等。

位错理论在起爆药的研究和试制的领域中也得到了广泛的发展。近代采用物理方法如电子显微镜,扫描电子显微镜及 x -射线衍射等研究起爆药晶体的分解反应时,使我们观察到,晶体的分解反应是与晶体的自由表面,晶体的缺陷,位错等因素有着直接的关系。就

是说起爆药晶体的分解反应，不仅发生在晶体的表面上，即颗粒细小，比表面积大，形成活化中心数目多，容易引起化学反应，比表面愈大，反应速度也愈快。同时，这种反应也可能在其晶体内部的缺陷和位错处发生。起爆药晶体的这种缺陷和位错，有可能造成起爆药的结晶沿着合适的方向破裂和裂开。这种分解时破裂现象，在许多的研究中都表现出来。如在迭氮化铅、迭氮化镉、迭氮化银等迭氮化物的结晶，当受热分解时，常常可以观察到反应首先发生在晶体的内部或外部的表面和缺陷、位错处分裂和破坏。由于这种分裂和破坏的结果，暴露了更大的表面面积，因而反应速度可以更高的速率而发展。图 4-14 为迭氮化铅在热分解时，晶体表面和内部缺陷和位错处，发生分裂和破坏的扫描电镜照片。

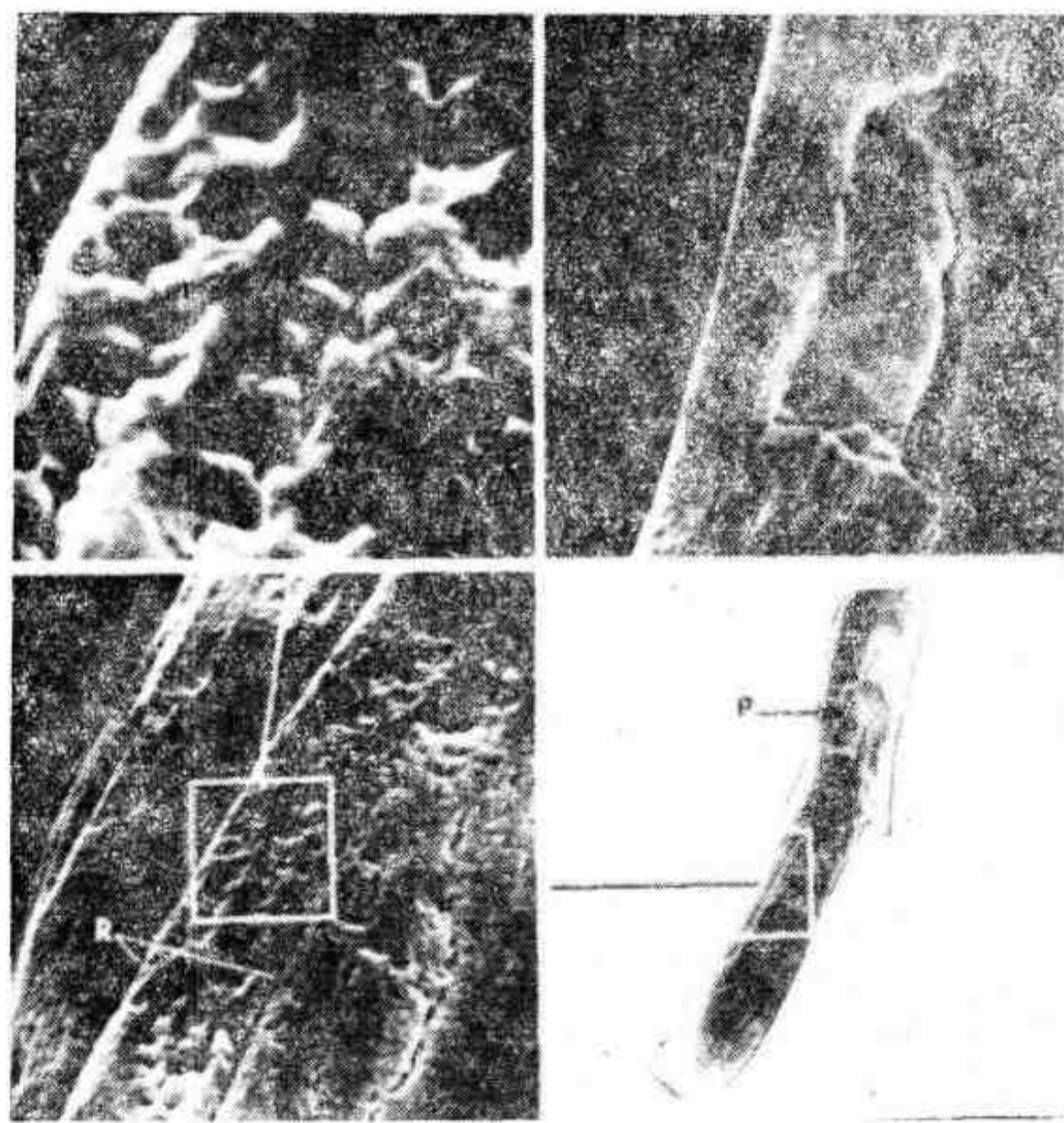


图 4-14 迭氮化铅热分解时，晶体表面的“麻坑”和位错的扫描电镜图

因此，研究起爆药的晶体缺陷和位错，不仅对理解置换性混晶起爆药和探索新型起爆药的研制有所帮助，而且还会对理解起爆药的物化性质和爆炸性能方面的理解也有所帮助。应当指出，应用位错理论分析诸如上述分解反应等问题，当前有的获得较圆满的结果。但是，也遗留下许多问题需待进一步地研究。

第五章 晶体化学概述

前一章所述的内容都是借助于一些抽象的辅助点、线、面来描述晶体的结构、形状和表示方法。这些都是通过几何的观念来说明的。但是晶体本身的性质并不单纯表现在几何观念上，它在化学和物理方面的特征，则随时可以显现出来。

如前所述，晶体的格子构造是由一定的化学质点结合而成的。晶体的成分不同。质点（离子、原子或分子）间的作用力及其排列方式也就不同。可见，晶体构造与成分之间有着密切的关系。

研究晶体构造与成分之间的关系，进而研究它们与晶体形态，性质之间的关系。就称为晶体化学。本章将摘要简述与研制起爆药有关晶体化学的基本知识。

§ 5-1 化学键与晶格类型

我们已经知道，在晶体中晶格组成的质点可能是离子、原子或分子。这些质点排列成一定阵式称为空间晶格，可以这样来想象，晶体是由质点结合成的单个的，重复的单元或称晶胞所砌成的。

晶体构造中质点之间的作用力称为化学键。这种作用力因质点种类不同而有所不同。晶体构造中的化学键主要有四种：即离子键、共价键（或称原子键）、分子键及金属键。根据构造中化学键的不同种类，可以把晶格分为四类：分子晶格、原子晶格、离子晶格和金属晶格。

分子晶格上排列着分子，大多数非金属单质和由非极性分子或极性分子所组成的化合物都具有这种晶格。在原子晶格上排列着中性原子如金刚石和金刚砂（碳化硅），就是具有这种晶格的物质。显然，对具有原子晶格的晶体来说，并没有分子存在，整个晶体可以看成是一个巨大的分子。

离子晶格的特征是在晶格上交替排列着正离子和负离子。几乎所有的盐类和碱性氧化物等都具有这类晶格。而金属晶格则为许多金属单质、合金所具有。

分子晶格、原子晶格和离子晶格间的区别，不仅在于质点种类不同，而且质点间作用力的本性不同。在离子晶格内，正离子和负离子之间有静电引力作用着。这种引力（离子键的力）很大。在原子晶格内，中性原子间是以强大的共价键的力相互作用着。在分子晶格内，有些是极性分子，有些是非极性分子。显然形成个别分子的共价键的力很大，但对整个分子晶体来说，起作用的是分子间的力（范德华引力），而分子间的力却是很弱的。尤其是在由非极性分子构成的晶体内，分子间的力更弱，总之，在分子晶体内，分子间的力总是比之离子间的力和原子间的力要弱。

§ 5-2 原子半径和离子半径

在晶体构造中，设想构成晶体的质点为圆球形。离子键、共价键及分子键都是由于质

点间的引力而靠近。但是到达一定距离之后，由于电子层穿插而产生排斥力。当引力与斥力达到平衡时，质点间保持一定的距离不再靠近。这样可以认为每一构造单位皆有一个其它质点不能侵入的“作用圈”。作用圈的大小，在一定条件下是一个常数。因而，原子作用圈的半径称为原子半径；离子作用圈的半径称为离子半径。

同一元素的原子及离子，其半径大小不同。由于元素的原子失去电子而成阳离子，因此，阳离子半径总比它的原子半径小；而且电价愈高，阳离子半径愈小。反之，原子得电子而成阴离子，因此，阴离子半径总比它的原子半径大。已经测定，所有阳离子的半径介于0.1~1.65 Å之间，阴离子的半径介于1.35~2.2 Å之间。一般说来，阴离子半径大于阳离子的半径。因而在晶体构造中，阴离子的多少及其排列方式，对于晶胞的大小及其形状起着重要的作用。但离子（或原子）半径的大小，并非固定不变的。当温度增高或压力减小时，半径常增大。在不同构造类型的晶体中，半径的大小亦有所不同。关于各种元素的原子半径和离子半径，见表5-1及表5-2。

表5-1 原子半径

H																	
0.46																	
He	Li	Be	B	C	N	O	F										
1.22	1.55	1.13	0.91	0.77	0.71												
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl										
1.60	1.89	1.60	1.43	1.34	1.3	1.04											
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.92	2.36	1.97	1.64	1.46	1.34	1.27	1.30	1.26	1.25	1.24	1.28	1.39	1.39	1.39	1.48	1.6	
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
1.98	2.48	2.15	1.81	1.60	1.45	1.79	1.36	1.34	1.34	1.37	1.44	1.56	1.66	1.58	1.61	1.7	
Xe	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
2.18	2.68	2.21		1.57	1.46	1.40		1.35	1.35	1.38	1.44	1.60	1.71	1.75	1.82		
Rn	Fr	Ra	Ac														
	2.80	2.35															

TR(稀土元素)

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.78	1.83	1.82	1.32		1.81	2.02	1.79	1.77	1.77	1.76	1.75	1.74	1.93	1.74

Ac(锕系元素)

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm			
2.03	1.80	1.62	1.53	1.50	1.62									

§ 5-3 同质多晶与类质同晶

如前所述，一定成分的物质，具有一定的晶体构造；反之，一定的晶体构造，又是一定成分的物质所特有的。这表明了晶体构造与成分之间的一般规律。但是，考虑到外部环境对于晶体构造的影响，则构造与成分之间还存在着特殊规律。即同一成分的物质，可以

具有不同的晶体构造。另一方面,成分不同(而相近似)的物质也可以具有相同的晶体构造。这就是晶体的同质多晶与类质同晶。

同质多晶(同质异晶):即同种化学成分的物质,在不同环境(温度、压力、介质条件等)下,可以形成两种或两种以上构造不同,形态和性质各异的晶体,称为同质多晶变体。在自然界中的很多物质具有同质多晶的性质。例如,金刚石及石墨可以作为同质二晶最典型的例子,二者的成分都是碳,但其晶体构造不同。金刚石属等轴晶系,从性质上看,它不导电,是无色透明晶体。而石墨属六方晶系,它的性质具有良好的导电性,是灰黑色不透明的晶体。此性质在起爆药的生产中,被用作导电药的添加剂以及光起爆药的敏化剂。又如,在起爆药中, α -型氮化铅与 β -型氮化铅也具有如上性质, α -氮化铅属斜方晶系,而 β -氮化铅属单斜晶系,二者的性质有显著的差异。所以,这种现象是值得注意的。

类质同晶:化学组成相类似的不同物质,往往能生成晶形完全相同的晶体,这类晶体的特征是其晶体中的质点如原子、离子或分子相互取代,占据相同的晶格位置,从而形成中间成分的化合物,这种现象称为类质同晶现象。例如, KCl 和 KBr ; KMnO_4 和 KClO_4 ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等都属类质同晶。

在起爆药的生产和科研中,这种类质同晶现象是值得注意的。诸如,在一定的热力学条件下,共同处在同一介质中的两种或两种以上的单质起爆药,它们能够通过共同析出结晶的方法,而得到一种混合晶或称混晶。在其爆炸性能上则兼有两种单质起爆药的特性。例如,将斯蒂芬酸钾与斯蒂芬酸铅,两种物质在同一介质中共同结晶,就可得到一种混合晶。在生成混合晶时,在晶格上斯蒂芬酸钾的 K^+ 离子取代斯蒂芬酸铅的晶格点阵中的 Pb^{++} 离子。因此形成一种混合晶。

当几种类质同晶物质存在于同一溶液中时,能共同析出结晶,并生成混合晶的现象,是类质同晶物质的一种特性。

有人曾作过这样的试验,如果把系在线上的绿色硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的晶体放在它的类质同晶物质 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的过饱和溶液中,则晶体就在该溶液中继续生长。使它的表面上覆上了一层无色的硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,晶体生长的情形与在硫酸镍自己溶液中一样。所以,一种物质的晶体能在另一种物质溶液中生长的现象,是类质同晶物质所特有的性质。

关于产生类质同晶的机理,可以用晶体中质点(原子、离子或络离子)相互取代的学说来解释。就是说,在晶体的点阵结构中,质点(原子、离子或络离子)相互取代,占据相同的晶格位置,而不改变其构造类型。

如在类质同晶物 $(A, B)X$ 中, B 取代 A 而占据其晶格位置,称为 A 的类质同晶混入物。

在离子晶体的类质同晶中,要想使晶格类型不变,互相取代的离子必须具备如下的条件:

- (1) 离子半径的大小要近似;
- (2) 取代前后离子的总电价保持不变;
- (3) 化学键及其极化的性质相近。

此外,类质同晶还受外部热力学条件的影响。在低温下不呈类质同晶的物质,在高温下可呈类质同晶,而在高温下形成的类质同晶,在低温下可能发生分解。

实践证明，具有相同类型的晶格，而且化学性质也很相似的物质如果离子半径相差太悬殊，它们就不能生成类质同晶或混晶。因此，不难看出，产生类质同晶的主要原因，在于两种离子的半径相近似，它们可能占据相同的晶格位置。就是说，两个类质同晶的物质，其离子半径的大小相似，乃是形成类质同晶物质的必要条件之一。

根据B·C·索波列夫介绍的资料，离子在晶格中的取代能力随离子半径差值的增大而减小；如以 r_1 及 r_2 分别表示较大离子与较小离子的半径，则：

当 $\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 10 \sim 15\%$ 时，在共沉淀时，一般可以形成完全的类质同晶物质。

当 $\frac{r_1 - r_2}{r_2} > 25 \sim 40\%$ 时，即使在高温下也只能形成不完全的类质同晶物质，而在低温则不形成类质同晶。

利用离子相互取代形成类质同晶，在起爆药结晶的研究和制备中已经开始得到应用。例如，为了取代无机迭氮化物中的迭氮离子，有可能的是利用在形状上及大小上与之相近似的阴离子。曾记载把氰胺离子 CN_2^{2-} 引入到迭氮化银的晶格中。使氰胺离子在晶格中取代迭氮离子。如果在迭氮化银沉淀时有少量的氰胺离子存在，则此迭氮化银的分解作用会有明显的改变。表现在温度 260°C 左右分解速度有所增加，而且爆发点可能降低 70°C 。又如，用不同的方法把二价的阳离子引入迭氮化物中，往往能改变迭氮化物的活性。据介绍镉作为一种“杂质”引入到迭氮化银的晶体中，能使它的性质如对光敏感性等发生重要的变化。应当指出，类质同晶在起爆药结晶的应用，仍有许多问题有待进一步研究和探讨。

综合以上各章可以看出，起爆药的结晶问题是关系到起爆的研制和生产，保证起爆药物物化性质和爆炸性能的重要课题。起爆药结晶生成和成长的机理，它是从理论上和实践上研究起爆药晶体在一定的热力学条件下，按照格子构造生成和成长的规律。掌握这方面的知识，有助于理解晶体形态、性质与成长条件之间的关系。运用加晶种的结晶原理，理解晶面生长速度与晶体表面能量的关系，就能更好地掌握介质热力学条件及控制剂对晶体形态的影响，从而更好地保证产品的质量，改善产品的流散性能。在某种意义上，选择良好的晶形控制剂，乃是发展起爆药的重要方向之一。晶体的内部构造及晶体的分类，它是为了帮助我们理解起爆药晶格特征的基本知识。关于类质同晶以及实际晶体的缺陷和位错等理论。对起爆药物物化性质，爆炸性能的影响，则是采用近代物理方法对起爆药结晶进行研究和分析某些特征的新课题，尽管这方面仍存在许多问题，需要进一步试验探讨。但是，可以预计随着科学技术的不断发展，起爆药结晶学将逐步深化，更好地为指导起爆药的研制和生产而服务。

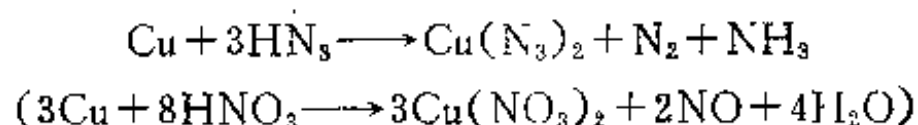
随着科学技术的发展和各种武器不断更新的要求,适应各种不同性能要求的迭氮化铅新品种也得到了迅速地发展,并逐步形成了迭氮化铅起爆药的品种系列。本章将着重论述有关迭氮酸的性质与结构、迭氮化物起爆药的一般性能,重点介绍迭氮化铅的理化性质和爆炸性能以及构成迭氮化铅系列中的新品种、新工艺的主要特征。在本章的后一部分将概括介绍符合起爆药性能要求的迭氮有机和无机衍生物的主要性能和工艺,有关迭氮络合物起爆药将在第十四章中论述。

§ 6-1 迭氮酸的性质

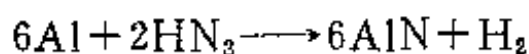
迭氮酸是库尔齐乌斯在 1890 年发现的, 它的分子式为 HN_3 。它是易挥发的无色液体, 具有强烈的刺激性。沸点为 37°C , 熔点为 -80°C 。气态迭氮酸为单分子, 分子量为 43, 它易溶于水及乙醇中。

迭氮酸是一种较弱的一元酸, 它的酸性稍强于醋酸。因此, 能被强酸分解, 甚至碳酸气也能将它从迭氮酸盐中取代出来。

迭氮酸对金属的作用类似硝酸, 它能与锌、铁、镁和铝以及其它金属发生作用, 生成相应的迭氮化物。例如, 迭氮酸与铜作用, 反应如下:



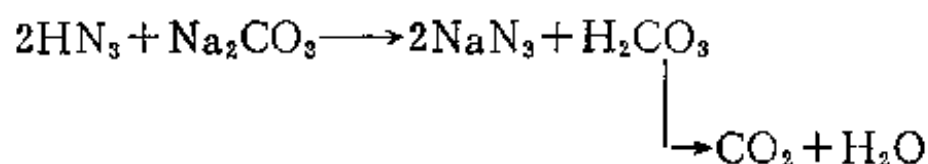
迭氮酸与受热铝粉作用时, 能置换出少量氢气, 其反应如下:



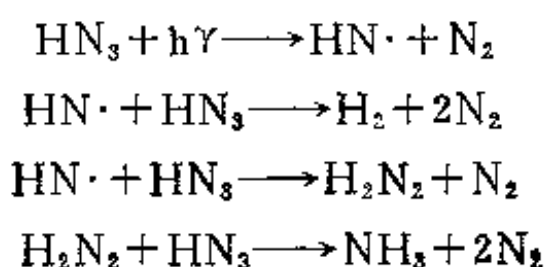
迭氮酸与碱发生中和反应, 生成迭氮化钠:



与弱酸的盐作用生成叠氮化钠, 其纯度可达 99.75~99.89%。



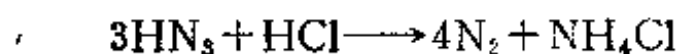
迭氮酸经紫外线照射, 能分解, 所生成的 $\text{HN}\cdot$ 自由基能影响 HN_3 的分解:



迭氮酸具有毒性, 据资料介绍, 迭氮酸在空气中的浓度为 0.0005~0.007 毫克/升时, 就能引起人体的麻醉。即使浓度较小时, 亦能引起头痛和刺激眼鼻粘膜。而当浓度较大时, 能引起气喘和停止呼吸。迭氮酸及其盐类吸入人体内, 会引起痉挛和心脏麻痹。曾经试验, 在家兔皮下注射 0.03 克迭氮化钠后, 立即死亡。人体服用 0.005 克迭氮化钠药片, 起初引起强烈心跳, 而后连续发生沉重的昏迷。

有资料介绍, 硫代硫酸钠或硝酸钴可作为迭氮化钠的解毒剂。

迭氮酸易溶于水及乙醇中。稀的水溶液是安定的, 甚至在沸腾时, 迭氮酸挥发而不分解。但是与稀酸共沸时, HN_3 能缓慢的分解。例如与盐酸共热, 可生成氯化铵:

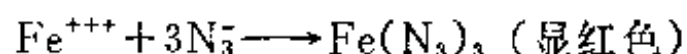


与硫酸作用生成 $\text{HN}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 络合物。

还原剂如钠汞齐能使 HN_3 部分地转化为肼及氨。氧化剂如高锰酸钾 (KMnO_4)、重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 与迭氮酸相互作用, 将其转化为氮和水。通常利用这种氧化反应, 借量气法以分析迭氮化物。

检定迭氮酸和可溶性迭氮化物时, 最好的试剂是三氯化铁 (FeCl_3), 它们与上述化合物

产生鲜明的血红色特征反应:



这一反应非常灵敏, 即使用水稀释到 0.001% 的 N_3^- 离子量时, 也能使溶液呈显红色。

迭氮酸是威力很大而又很敏感的炸药。特别是浓度较高的迭氮酸当受到冲击和摩擦时, 可能发生爆炸, 它的爆炸性能参数如表 6-1 所示。

表6-1 迭氮酸与某些炸药性能对比

性能数据 \ 炸 药	迭 氮 酸	硝化乙二醇	硝 化 甘 油	泰 安	黑 索 金
生成热(千卡/克分子)	-67	—	—	—	—
气体生成物体积 V_0 (升/公斤)	1042	737	715	800	900
爆热 Q (千卡/公斤)	1592	1580	1490	1400	1300
位能 P (吨·米/公斤)	669	—	—	—	—
爆温 $T^\circ\text{K}$	5160	4750	4200	3900	3400
火药力 f (升·大气压/公斤)	19680	12800	—	1430	11240
爆速(米/秒)	—	8300	8200	8400	8380

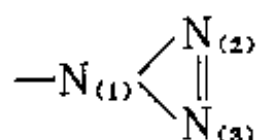
由表 6-1 可见, HN_3 是一种威力较大的炸药。

§ 6-2 迭氮化物的物理化学性质

一、迭氮化物的化学结构

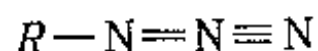
很早就有许多人研究过迭氮酸及迭氮化物分子中的一 N_3 (迭氮基团) 的结构问题。主要提出有两种结构式: 即三节环状结构和线性链状结构。

三节环状结构即为:

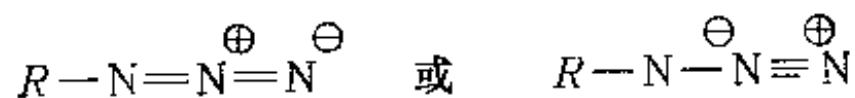


一般认为, 具有三节环状结构的物质是不稳定的。它的内能高, 容易破裂而放出能量。同时认为, (2)、(3) 位的氮原子是等价的。因此, 当环状展开时, 加成反应发生在一 $\text{N}=\text{N}$ —键(2)、(3) 位的机率是相同的。这样就容易被理解为迭氮化物具有高度的活泼性。这种假设在十九世纪末风行一时。当时是比较着重于用化学反应历程来解释迭氮基团的活泼性。所以有其局限性。近代由于测定晶体结构的物理方法的发展, 在实验的基础上, 可以将迭氮化物分成两组, 一是具有共价键的有机迭氮化合物组, 一是具有对称迭氮基团在某种程度上有离子结合的无机迭氮化合物组。

据 x -射线结构分析证明, 有机迭氮化物 N_3 基团系不对称线性链状结构, 有机迭氮化物是共价键合。典型的结构为:

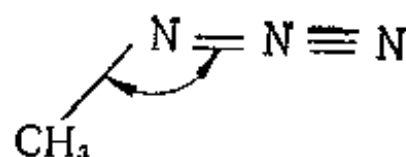
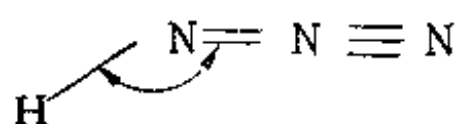


这种链状结构中存在两种可能的型式:

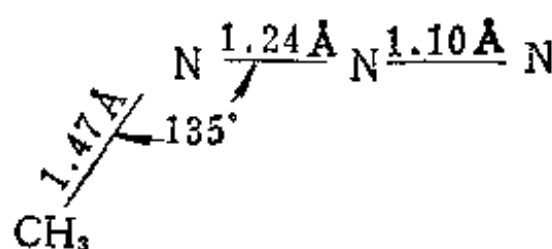
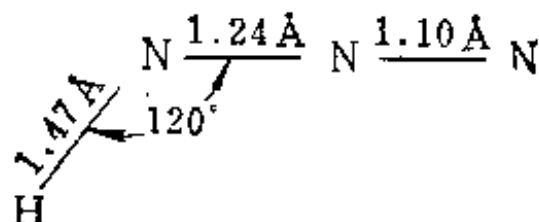


三个氮原子之间的原子间距是相等的, 平均为 $1.15 \text{ \AA}$ 。气态迭氮酸 HN_3 和最简单的迭氮酸衍生物甲基迭氮化物中, H 原子或 CH_3 与迭氮原子共价结合, 对称电子结构由于

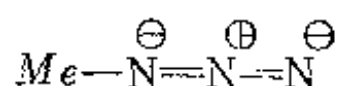
增加了氢原子与氮原子间的 σ 键, 使分子呈一角形:



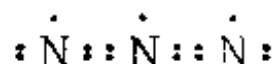
其原子间距与键角参数为:



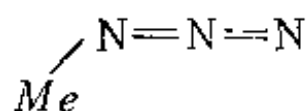
无机迭氮化物的 x-射线结构研究较多, 一般认为 N_3 基团结构如同二氧化碳 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) 一样, 为对称型线性结构。



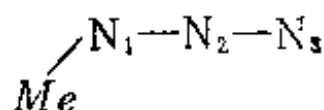
三个氮原子上电子云是均匀分布的:



1960 年 Livirqsion 提出, 金属迭氮化物有角形排列:



可简化写成:



其键长键角参数为:

$$\angle \text{Me N}_1 \text{N}_2 = 120 \pm 2^\circ$$

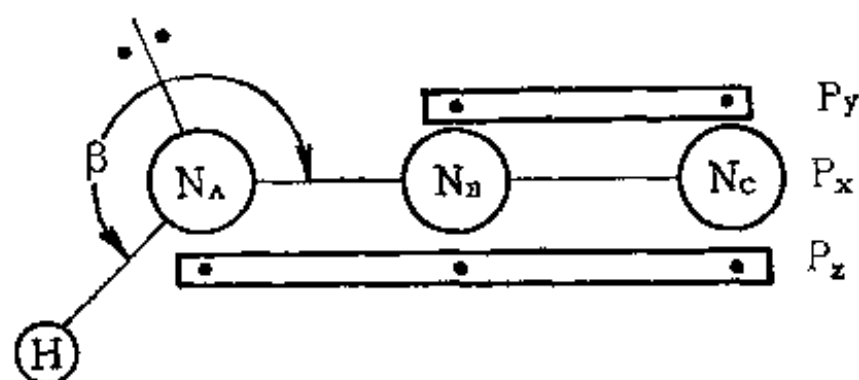
$$\text{Me}-\text{N}_1 = 1.47 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$\text{N}_1-\text{N}_2 = 1.24 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

$$\text{N}_2-\text{N}_3 = 1.12 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

无机迭氮化物是离子键合, 以静电引力 (库仑引力) 作用结合。因此, 一般情况下是稳定的。如碱金属和碱土金属的迭氮化物象 Na^+N_3^- 、 K^+N_3^- 等, 都是比较稳定。以共价结合的迭氮化物, 分子间以范德华力作用相结合, 没有像离子键结合的迭氮化物那样稳定。

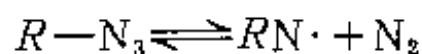
我国科学工作者在迭氮化物结构的研究方面, 做出了重大贡献。他们通过红外光谱法、x-衍射以及微波谱法等测定, 并通过对迭氮酸的键长、键能以及热力学参数的计算, 详细分析了迭氮酸的物理、化学性质等工作。证实 HN_3 中的一 N_3 基团应具有共轭结构。并提出如下结构式:



即采用 $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 或 $\text{H}-\text{N}\equiv\text{N}\equiv\text{N}$ 表示较为确切。由于

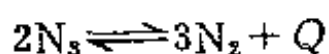
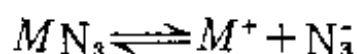
有共轭效应，进一步阐明了迭氮化物的高度活泼性。

如上所述，以离子键结合的无机迭氮化物与以共价键结合的有机迭氮化物，在其结构上是有区别的。这一点也表现在它们的分解产物上的不同。有机迭氮化物一般按下式分解：



初步分解产物中的 N_2 不继续反应， $\text{RN}\cdot$ 为缓慢的自由基反应。

无机物迭氮基的分解可用下式表示：



二、迭氮化物的热化学

迭氮化物的热化学包括生成热、燃烧热、分解热、与晶格能有关的热化学以及自由基热化学等。

1. 标准生成热与标准燃烧热

生成热系指在 1 大气压和某温度时，处于稳定状态下的单质化合成一克分子某化合物时之热效应，称为该化合物的生成热。在 25°C 下测定的数值就称为化合物的标准生成热 $\Delta H_{f,298}^\circ$ 。

燃烧热是指一克分子物质全部氧化的热效应 ΔU 就称为该化合物的燃烧热。人们也习惯于以 25°C 和各物质处于稳定的聚集状态做为燃烧热的标准状态，以 $\Delta U_{c,298}^\circ$ 表示。有机迭氮化物的标准生成热和标准燃烧热有许多资料报导，列于表 6-2 中。

表6-2 有机迭氮化物标准燃烧热和标准生成热

迭氮化物	标准燃烧热(千卡/克分子) $-\Delta U_{c,298}^\circ$	标准生成热(千卡/克分子) $\Delta H_{f,298}^\circ$
迭氮甲烷	—	57(气)
迭氮三聚氰	—	219(固)
2-羟乙基迭氮	381.92 ± 0.23	22.47(液)
环戊基迭氮	820.04 ± 0.22	42.79(液)
环己基迭氮	965.22 ± 0.20	53(气)
苯基迭氮	817.3	25.90(液) 37(气)
乙基迭氮乙酸酯	582.4	82.3(液)
		33.3(液)

无机迭氮化物如 Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr 和 Ba 等迭氮化物的溶解热 Q_s ，生成热见表 6-3。

二价重金属迭氮化物的溶解热和生成热值比一价迭氮化物稍大，见表 6-4。

表6-3 (一价)迭氮化物的溶解热与生成热

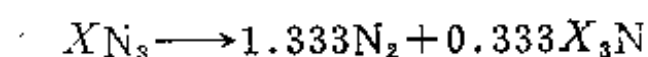
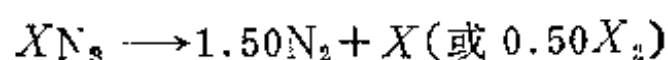
迭氮化物 [MN ₃]	溶解热 (千卡/克分子)	晶体MN ₃ 标准生成热 (千卡/克分子)
LiN ₃	- 2.60	2.58
NaN ₃	3.17	5.08
KN ₃	5.82	- 0.33
RbN ₃	6.70	- 0.07
CsN ₃	8.70	- 2.37
NH ₄ N ₃	7.02	26.79
CaN ₃	- 9.74	11.03
SrN ₃	- 1.04	1.72
BaN ₃	7.71	- 5.32
CuN ₃	—	67.32
AgN ₃	16.67	74.17
TlN ₃	11.13	55.78

表6-4 (二价)迭氮化物的溶解热与生成热

迭氮化物 M(N ₃) ₂	溶解热 (千卡/克分子)	晶体M(N ₃) ₂ 标准生成热(千卡/克分子)
Hg ₂ (N ₃) ₂	29.87	141.5
Cu(N ₃) ₂	3.59	140.4
α-Pb(N ₃) ₂	15.94	115.5
β-Pb(N ₃) ₂	—	115.8
Ni(N ₃) ₂ ·H ₂ O	—	31.7
Mn(N ₃) ₂	—	94.0
Zn(N ₃) ₂	—	50.8
Cd(N ₃) ₂	—	106.2

2. 分解热

简单的迭氮化物如以通式XN₃表示。分解时,生成氮和元素X或生成氮及氮化物X₃N。



以HN₃为例,HN₃分解时,生成H₂及N₂。爆炸时生成氮及氨,如有氧作用则完全燃烧。

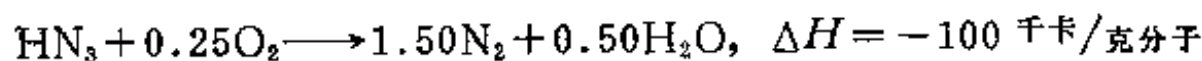
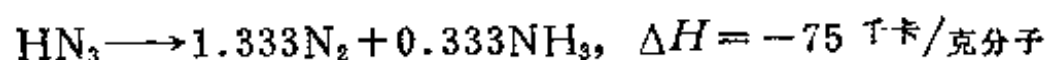
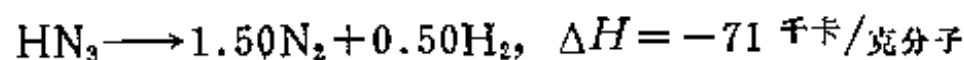


表6-5 是四种迭氮化物的分解放热和氧化时放热值。

表6-5 分解放热 (-ΔH) 和氧化放热

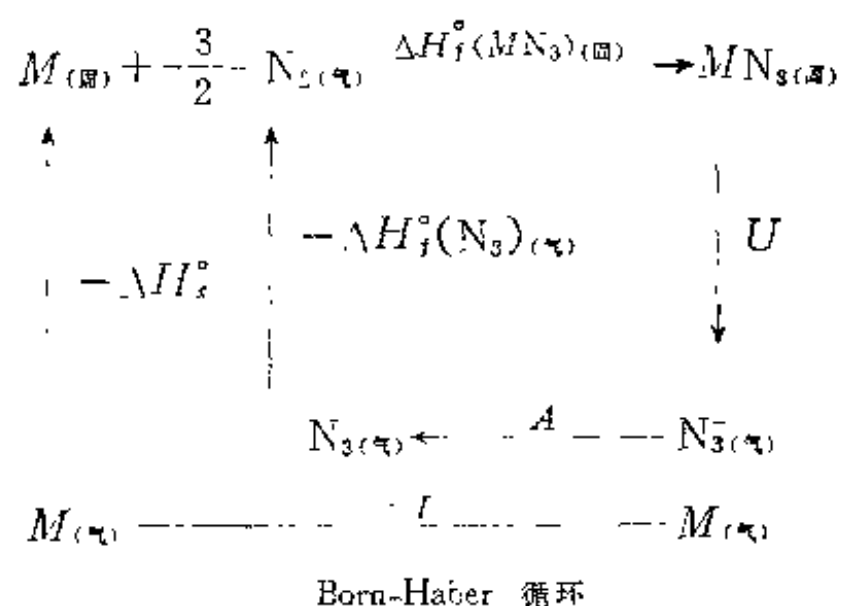
迭氮化物	放 热		
	分解成金属(千卡/克分子)	分解成氮化物(千卡/克分子)	分解成氧化物(千卡/克分子)
LiN ₃	2.6	18.8	74.3
CaN ₃	11.0	45.4	162.9
SrN ₃	1.7	32.8	142.7
BaN ₃	- 5.3	23.6	121.0

3. 晶格能

研究无机迭氮化物的物理化学性质时要应用晶格能和迭氮自由基的电子亲和力的资料,它们之间是有关连的。这里引用 Born-Haber 循环来说明推引迭氮化物晶格能的实验值。

晶格能系指在理想状态下的质点生成晶格时所放出的能量。晶格能常以千卡/克分子来表示。

晶格能可根据 Born-Haber 热化学循环予以测定,亦可在理论上进行推算。



图中： U 系 MN_3 的晶格能（在 25°C 时）； $\Delta H_f^\circ(MN_3)$ 系迭氮化物生成热； A 系迭氮基团 N_3 的电子亲和能； I 为金属 M 的电离能； $\Delta H_f^\circ(N_3)$ 系指在气相中迭氮基的生成热； ΔH_s° 系金属 M 的升华热。

根据热力学定律，当系统经过一系列循环变化而最后复原时，循环的总能量应等于零，即：

$$U + A + I + \Delta H_f^\circ(N_3) + \Delta H_s^\circ + \Delta H_f^\circ(MN_3) = 0 \quad (1)$$

$$U = I - A + \Delta H_s^\circ + \Delta H_f^\circ(N_3) - \Delta H_f^\circ(MN_3) \quad (2)$$

$$\text{或：} \quad U = [\Delta H_f^\circ(N_3) - A] + (I + \Delta H_s^\circ) - \Delta H_f^\circ(MN_3) \quad (3)$$

由实验测定迭氮自由基对电子的亲合力是比较困难的。故可利用其它推算算法算出晶格能，再用（2）或（3）式以求迭氮自由基对电子的亲合力。表6-6为实验测定的无机迭氮化物的生成热、晶格能和 $(I + \Delta H_s^\circ)$ 值。

表6-6 无机迭氮化物的 $\Delta H_f^\circ(MN_3)$ ， U 和 $(I + \Delta H_s^\circ)$

MN_3	ΔH_f°	U	$(I + \Delta H_s^\circ)$
LiN_3	10.9	816	682
NaN_3	21.3	738	611
KN_3	-1.3	662	515
RbN_3	-0.4	639	495
CsN_3	-10.0	614	461
CuN_3	+281.3	951	1092
AgN_3	310.6	857	1027
TiN_3	233.6	684	777
CaN_3	46	2166	1928
SrN_3	7.1	2067	1791
BaN_3	22.2	1962	1656
$\alpha\text{-PbN}_3$	483.5	2162	2360
MnN_3	393.5	(~2390)	(~2499)
ZnN_3	212.6	(~2830)	(~2759)
CdN_3	444.6	(~2453)	(~2612)
CuN_3	587.7	(~2754)	3056
NH_4N_3	112.1	733	

以下概括介绍二种推算晶格能的方法：

（1）逐项计算法：假设迭氮离子系具有球形分布的电荷，故按静电学的原理，则可将

离子间库仑作用看作电荷被集中在球心处的点电荷。则:

$$U_0 = U_M + U_\phi + U_L + U_Z + U_R$$

式中 U_0 ——晶格能;

U_M ——马德伦(Madelung)能量, 它表示点电荷的静电能量即基本上是库仑引力和库仑斥力加和起来的总称为库仑能;

U_ϕ ——四极相互作用的能量;

U_L ——由于离子极化引起的能量;

U_Z ——零点能量;

U_R ——指电子云接近时的互相排斥能。

以 KN_3 为例 (见右表)。

已知比热修正值为 0.9, 则:

KN_3 的晶格能 $U_{298^\circ\text{K}} = 157$ 千卡/克分子

(2) Kapustinsky 经验式: 该方法是略去库仑引力和排斥力作用两项, 直接粗略计算晶格能。对迭氮化物来说:

$$U_0 = 287.2 \frac{v z_1 z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0.345}{r_1 + r_2} \right)$$

式中 v ——化学分子中的离子数;

z_1, z_2 ——阳离子和阴离子电价;

r_1, r_2 ——阳离子和阴离子的半径。

该方法计算迭氮化物的晶格能其结果约偏低 2~3%。表 6-7 是无机迭氮化物在 298°K 时的晶格能值:

表6-7 无机迭氮化物的晶格能
(在298°K 时的内能值)

迭氮化物	晶 格 能 (千卡/克分子)	迭氮化物	晶 格 能 (千卡/克分子)
LiN_3	194	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$	517.4
NaN_3	175	$\text{Sr}(\text{N}_3)_2$	493.8
KN_3	157	$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$	468.8
RbN_3	152	$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	227.2
CsN_3	146	AgN_3	204.7
NH_4N_3	175	TiN_3	163.5
		$\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$	516.4

4. 迭氮自由基

迭氮自由基又叫迭氮游离基, 系指迭氮基分解时生成自由基。研究迭氮自由基对解析迭氮化物的热分解是很重要的。

从闪光光解和电子激发实验中, 发现迭氮酸中形成迭氮自由基。用闪光光解 HN_3 , 发现有亚氨基 NH 和氨基 NH_2 所特有的吸收光谱, 因此提出迭氮酸的分解历程:



上述分解历程说明, N_3 自由基的生成是由于第二个反应, 而不是第一光化学作用直接生成的。

一些研究者还观察到波长为 2700 Å 的吸收谱带, 该谱带是迭氮自由基所特有的。

迭氮自由基是线型对称结构, 其振动频率为 2150、2140 及 1700 厘米^{-1} 。

从 HN_3 中电离得 N_3^+ , 其 $Q \leq 388 \pm 5$ 千卡/克分子时, N_3 的电离势 (I) 为 283 ± 6 千卡/克分子; N_3 的电子亲合势 (E) 约为 70 千卡/克分子。

N_3 的生成热 $Q - E$, 约为 35 千卡/克分子, 有机迭氮化物的 $C-N_3$ 键的离解能 (D) 为 72 千卡/克分子。

迭氮自由基 N_3 的生成热可从 $Q - E$ 的关系式中求出:

$$Q - E = 35 \text{ 千卡/克分子}$$

$$E = 70 \text{ 千卡/克分子}$$

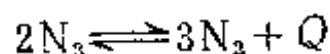
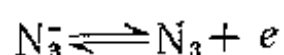
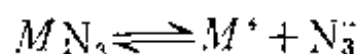
$$\therefore Q = 35 + 70 = 105 \text{ 千卡/克分子}$$

N_3^+ 、 N_3 和 N_3^- 三者之中, N_3 是较为弱键合, 而 N_3^+ 和 N_3^- 的键是牢固的。从 N_3 中取走一个或加进一个电子, 均使各键变强。

前述有机迭氮化的分解, 通常是由 $RN-N_2$ 键分裂开始, 其分解过程如同 HN_3 的分解一样。

三、迭氮化物的热分解

简单的迭氮化物热分解时, 按下式分解为金属和氮:



一般情况, 迭氮化物的热分解是放热过程。无机迭氮化物的分解, 主要决定于迭氮 N_3^- 离子的释放电子, 当存在有电子接收体时, 将加速分解的进行。在无机盐中, 金属阳离子可做为电子接收体, 因而随着阳离子的性质不同, 其分解速度有着显著的差别。阳离子接受电子的能力, 首先由金属的电离电位而决定。金属的电离电位较大时, 表明较难从金属拿出电子。反之, 它一旦拿出电子成了阳离子后, 便有较大的接收电子能力。若按 KN_3 、 TlN_3 、 AgN_3 的顺序, 阳离子由碱金属过渡为重金属而增加电离电位时, 相应的增加了迭氮化物的分解速度。

阳离子距迭氮根较近时, 也应当有利于接受电子而促进分解。表 6-8 为某些盐的 $M-N$ 键长, 阳离子半径以及 M 的电离电位。

若用 $M-N$ 键长与 M^+ 离子半径之差值表示 N_3^- 的接触半径, 则有如表 6-9 的结果。

表6-8 某些迭氮化物的 $M-N$ 键长、 M 的电离电位、 M^+ 离子半径

迭氮化物	KN_3	RbN_3	CsN_3	TlN_3	AgN_3	CuN_3
M 电离电位 (eV)	4.32	4.16	3.87	6.07	7.54	7.68
$M-N$ 键长 (Å)	2.96	3.11	3.34	2.96	2.79	2.23
M^+ 离子半径 (Å)	1.33	1.48	1.69	1.51	2.65	0.96

表6-9 N_3^- 的接触半径

迭氮化物	KN_3	RbN_3	CsN_3	TlN_3	AgN_3	CuN_3
$M-N_3$ 接触半径(Å)	1.63	1.63	1.65	1.45	1.53 1.30	1.27

如果假定 KN_3 、 RbN_3 等为完全的离子晶体、阴阳两离子呈球形直接相接触, 则 N_3^- 的离子半径应为 1.63 Å。在相比之下, Tl 、 Ag 、 Cu 的 N_3^- 阴离子应当进入阳离子内。按照上述顺序增大了 N_3^- 进入 M^+ 的范围程度。

对于二价迭氮化物研究较少, 但它们均有较高的电离电位。如表 6-10 所示。

表6-10 二价金属的电离电位

金 属	Ca	Sr	Ba	Pb
电离电位(eV)	6.09	5.67	5.19	7.38

表6-11 阴离子的电子亲合势

阴 离 子	N_3^-	SCN^-	NO_2^-
电子亲合势(eV)	3.52	3.49	2.4

因此, 阳离子具有较高的接受电子的能力, 造成了较高的分解速度。

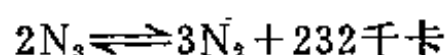
与电离电位相对应, 如果阴离子的电子亲合势越小时, 应当越易释出电子而引起反应。某些酸根阴离子电子亲合势如表 6-11 所示。它们的电子亲合势均不大, 所组成的酸度均较小。

由于阴阳离子越接近时越易释放出电子而引起反应。如果离子极化度大, 则较易使两离子接近。在金属的迭氮化物中, 阴离子进入阳离子范围内, 就是阴离子被极化的结果。其它化合物也有类似的性质。例如, 在氮的卤化物中分解程度按氯、溴、碘的顺序而减小, 可能就是由于阴离子极化度依次增加的结果。

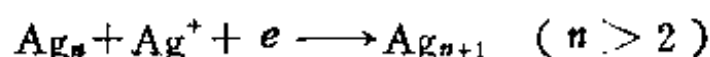
应当指出, 无机迭氮化物的热分解机理目前尚未十分清楚。但是, 通过迭氮化银热分解过程, 可以概略地证实上述对无机迭氮化物热分解的解析。 AgN_3 的热分解过程可以因受热激发而释放出电子, 即第一步分解为:



第二步两个迭氮自由基在晶体表面的放热反应, 生成氮:



关于金属银的形成问题, Mitchell 提出如下方程式:



由于存在电导体金属银 Ag_n , 它一方面接受电子, 增加 N_3 的生成, 有利于 $2N_3 \rightleftharpoons 3N_2 + 232 \text{ 千卡}$ 的反应。同时, 它也可以与 Ag^+ 相结合成 Ag_{n+1} 。

通过电子显微镜观察 AgN_3 、 TlN_3 、 CuN_3 和 $Hg(N_3)_2$ 等晶体的受热分解, 可以观察到在晶体表面上形成金属“核”, 分解反应则在金属“核”——迭氮化物之交界面上进行, 因为这样过程所需要的活化能比表面反应低。因此, 在研究迭氮化物热分解时, 应该着重研究在晶面上分解金属“核”的发展。

有关研究迭氮化物热分解的测试方法, 已在第三章起爆药的热分解与安定性中做过论述。下面仅以测定放出的 N_2 气压力与时间的关系, 导出表 6-12 所示的一些经验方程式来描述某些迭氮化物热分解的动力学方程式。

表6-12 某些晶体迭氮化物热分解压力-时间曲线导出的动力学方程式

迭氮化合物	方 程 式
KN_3	$p = k \cdot t$
NaN_3	$p = k \cdot t$
AgN_3	$\frac{d(N_2)}{dt} = k [\text{AgN}_3]^2$ 或 $1 - (1 - p/p_f)^{\frac{1}{3}} = k p_f^{-\frac{1}{3}} t$ $1 - \alpha = \left(1 - \frac{3kt}{a}\right)^3$ α — t 时部分分解数 a — 晶体平均线形尺寸
CuN_3	$p^{\frac{1}{3}} = k(t - t'_0)$ t'_0 是诱导期
TlN_3	$\log\left(\frac{p_f}{p_f - p}\right) = k \cdot t$
$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$	$p = c(t - t_0)^2$ $\log p = k \cdot t + c$
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	单分子分解

§ 6-3 迭氮化钠的性质与制造

一、迭氮化钠的性质

迭氮化钠简称氮化钠，分子式为 NaN_3 ，分子量 65.02，比重 1.846。属六方晶系无色透明体（肉眼看为白色粉末）。工业氮化钠中因含有硫酸钠、氢氧化铁和不溶于水的杂质，所以呈微黄色，其水溶液也呈淡黄色。

氮化钠是迭氮酸的钠盐，是制备其它迭氮化物的原材料。例如，用氮化钠制备氮化铅、氮化银等。实践证明，氮化钠质量的好坏，直接影响氮化铅的质量，有时甚至影响到氮化铅的结晶形状。在一般情况下，氮化钠的纯度高（含迭氮根多），杂质和碱量低，制得的氮化铅纯度也高。

氮化钠在水中的溶解度较大，100 克水中溶解：

18°C	35.3 克	32.2°C	36.244 克
64.4°C	38.17 克	104°C	42.92 克

一般新配制氮化钠溶液近于中性，贮存时间增长由于水解作用而呈碱性。甚至吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钠。当水中溶有其它盐类或碱金属的氢氧化物时，氮化钠在其溶液中的溶解度，随碱度的增大而减小。

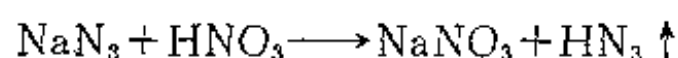
故可利用上述性质精制氮化钠和从生产氮化钠的母液（含有 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 等杂质）中，回收氮化钠。即母液随蒸发时间的延长，碱度增高，使 NaN_3 析出结晶。

NaN_3 在乙醇，乙醚中溶解很小，100 克乙醇在 0°C 时溶解 0.22 克，16°C 时，溶解 0.3153 克，故可使其从乙醇溶液中重结晶析出。

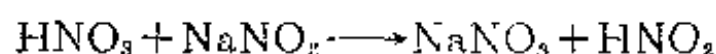
氮化钠在氢氧化钠水溶液中的溶解度

温 度 (°C)	NaOH浓度(%)	NaN ₃ 的溶解度 (%)	温 度 (°C)	NaOH浓度(%)	NaN ₃ 的溶解度 (%)
18.3	1	29.5	21.0	33	7.7
19.6	10	25	19.4	41	3.7
19.0	20	14.9	17.0	50	2.0
21.0	30	9.5			

NaN₃能与无机酸作用,放出迭氮酸。例如,可用15~25%的硝酸销毁氮化钠:



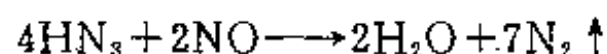
为了防止放出大量HN₃有毒气体,在加硝酸时应加入亚硝酸钠,使之生成亚硝酸:



生成的亚硝酸极不稳定,将按下式分解,生成氧化氮:



生成的NO能与HN₃作用生成N₂释放出来:



销毁后,用三氯化铁溶液检查N₃⁻离子。

纯氮化钠吸湿性极小,含有杂质如碳酸钠,氢氧化钠等时,吸湿性增大。

氮化钠的安定性较好,其水溶液加热至沸腾时,亦不易分解。氮化钠对机械撞击感度不敏感,这与迭氮酸的重金属盐如Pb(N₃)₂、Hg(N₃)₂、Cu(N₃)₂等有显著的差别。氮化钠点燃时,发生光亮的黄色火焰。NaN₃迅速地加热到330°C以上时,能强烈的爆炸,而在真空中加热330°C时,则不爆炸,而分解为氮和钠。

氮化钠有剧毒,0.05克的氮化钠进入人的肠胃中,起初引起强烈心跳,随之昏迷,NaN₃量多于0.05克时,会引起很快死亡。

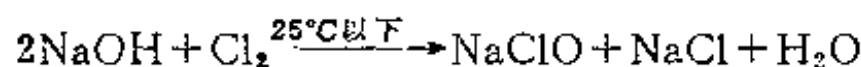
二、迭氮化钠制备方法的概述

制造氮化钠的方法有许多种,归纳起来,不外有如下途径,即首先制得迭氮基团,再将钠与迭氮基团结合生成氮化钠。最后根据需要进行提纯。其中几种典型生产方法简述如下:

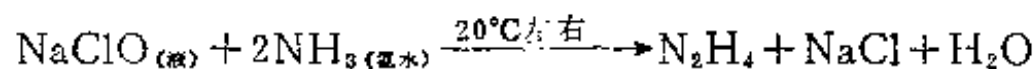
1. 水合肼法

水合肼法制备氮化钠是一种先进的生产方法,由于水合肼(N₂H₄·H₂O)为易燃、易爆的液体,不便于大量长途运输,故国内外在生产方法上略有差别。有的直接从水合肼制氮化钠,有的由硫酸肼(N₂H₄·H₂SO₄)为原料,制得水合肼再制氮化钠。国外有的工厂采用由氯(Cl₂)制取次氯酸钠(NaClO),再经硫酸肼制得氮化钠。其反应历程如下:

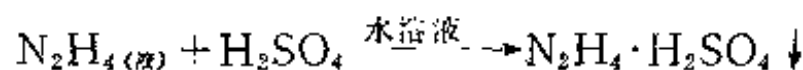
(1) 在浓度2~3N的氢氧化钠溶液中,通氯气制取次氯酸钠。



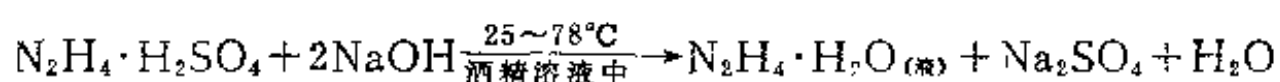
(2) 将次氯酸钠溶液加入浓度28~30%氨水溶液中制得肼(N₂H₄)。



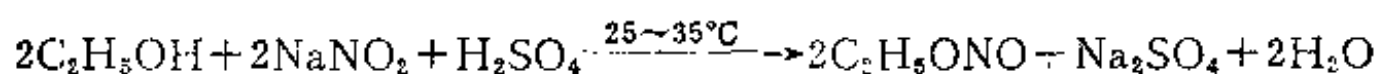
(3) 将上述混合液与浓硫酸作用生成固体硫酸肼。



(4) 硫酸肼与氢氧化钠酒精溶液生成水合肼。

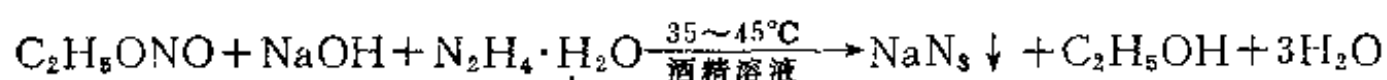


(5) 酒精与亚硝酸钠混合液中加入浓度 50% 的硫酸 (或浓度 30% 的盐酸) 制得亚硝酸乙酯气体或液体。



当把反应温度控制在 0°C 左右时, 所得亚硝酸乙酯为液体。

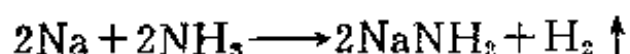
(6) 将亚硝酸乙酯加入水合肼的氢氧化钠酒精溶液中得氮化钠。



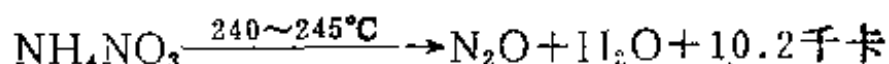
2. 氨基钠法

氨基钠法制氮化钠曾在工业上广泛采用, 现已被水合肼法所代替, 该法是将干燥的氧化亚氮 (笑气) 与氨基钠作用生成氮化钠, 反应原理如下:

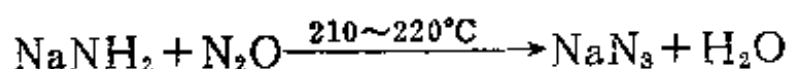
(1) 金属钠的氨基化: 将氨气通入熔融的金属钠中, 生成氨基钠。



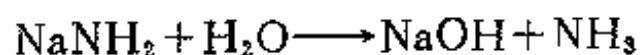
(2) 分解硝酸铵制取氧化亚氮气体。



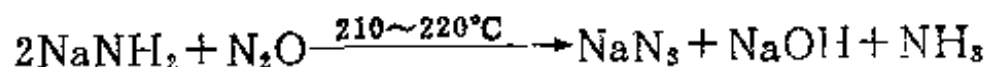
(3) 熔融的氨基钠与氧化亚氮作用生成氮化钠。



析出的水又能将氨基钠分解:



因而总反应式为:

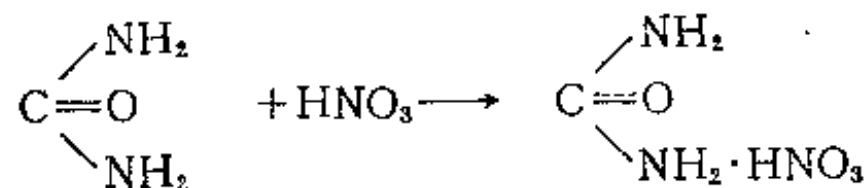


由此可见, 仅有 50% 的金属钠用于氮化钠的制造上, 因此是很不经济的方法。

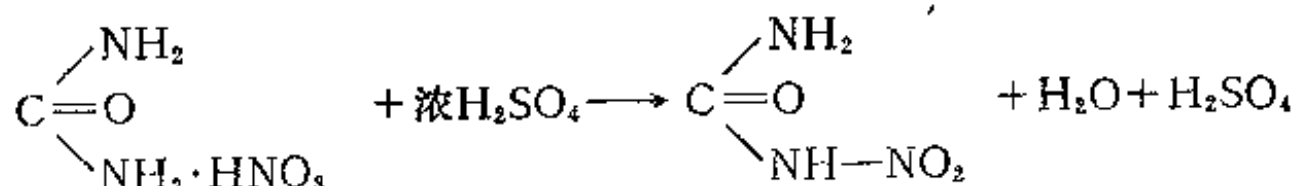
3. 利用脲素制备氮化钠

其反应原理如下:

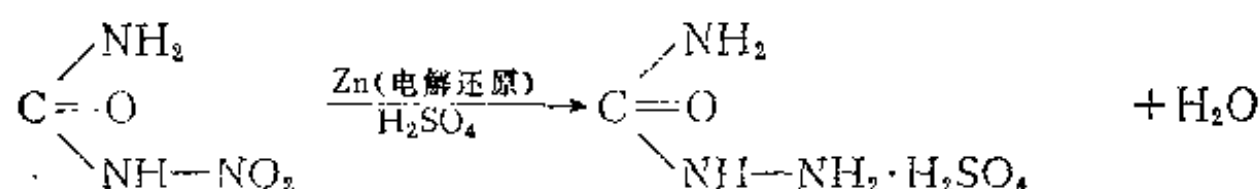
(1) 由比重 1.4 的硝酸与脲素作用, 生成硝酸脲:



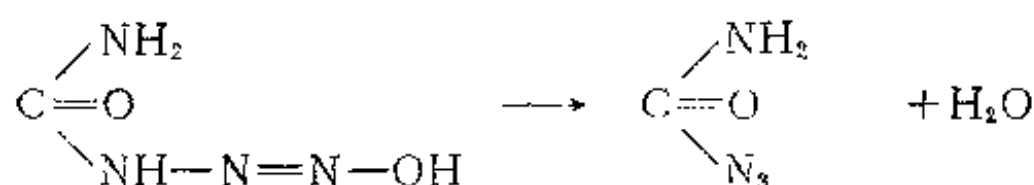
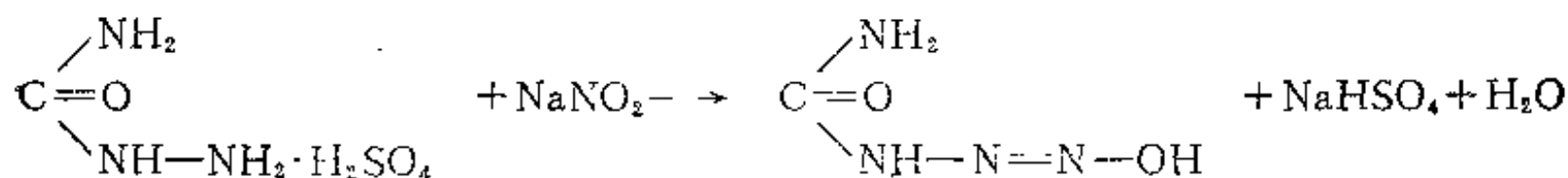
(2) 由浓 H_2SO_4 与硝酸脲作用生成硝基脲:



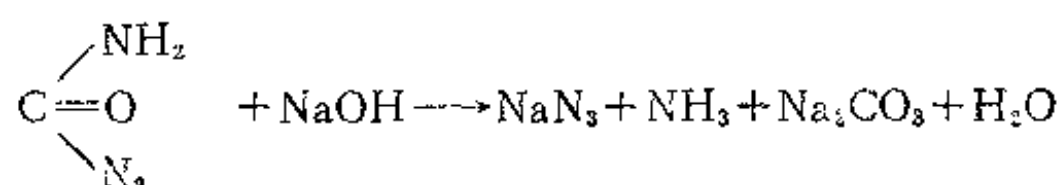
(3) 硝基脲还原生成硫酸胺基脲:



(4) 与亚硝酸钠作用, 使硫酸氨基脲迭氮化, 生成迭氮甲酰胺:



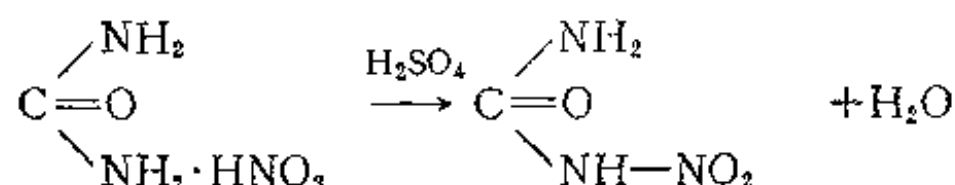
(5) 用 NaOH 水溶液使迭氮甲酰胺皂化得 NaN_3 :



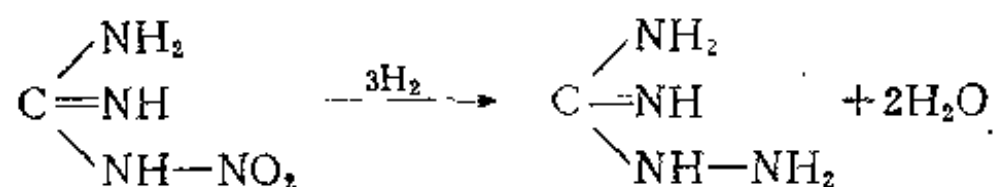
4. 利用硝酸胍制备氮化钠

此法与上述方法类似, 其反应如下:

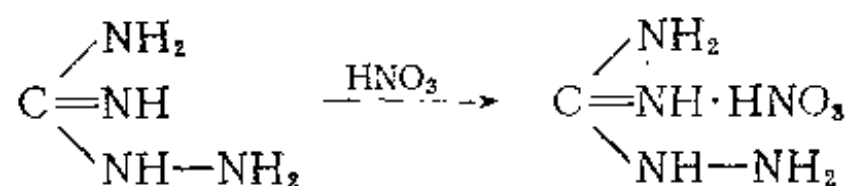
(1) 用 H_2SO_4 使硝酸胍脱水, 生成硝基胍:



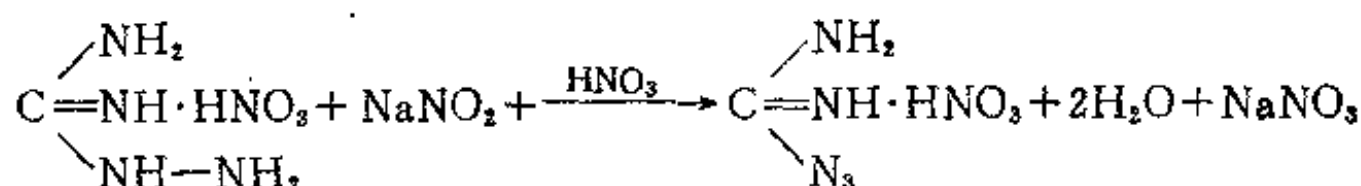
(2) 用电解法或化学还原法, 使硝基胍还原成氨基胍:



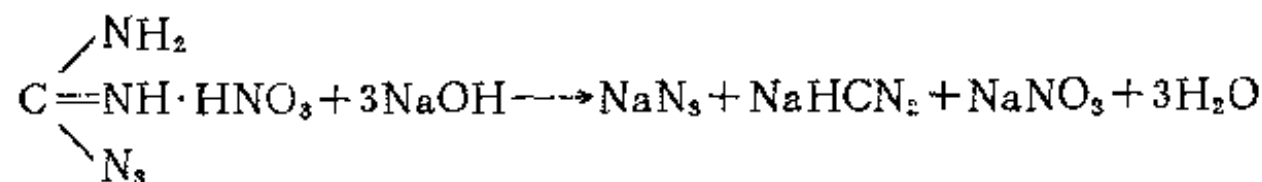
(3) 由氨基胍制成硝酸氨基胍:



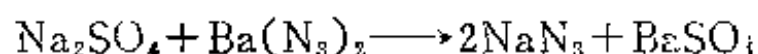
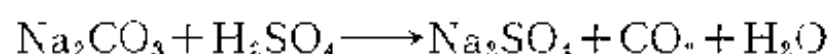
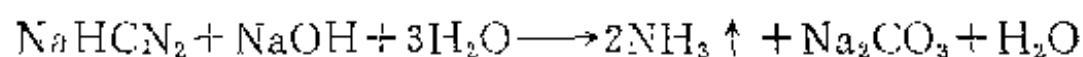
(4) 在硝酸参与下, 用亚硝酸钠使硝酸氨基胍迭氮化, 制得硝酸迭氮胍:



(5) 用 NaOH 使硝酸迭氮胍皂化, 生成氮化钠:



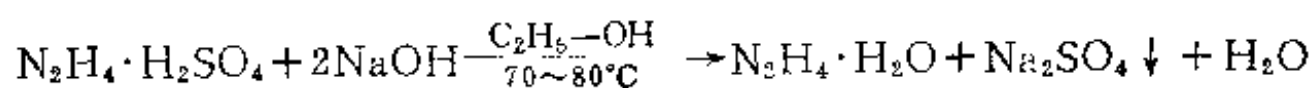
(6) 除去杂质: 对混合液加高温高压使氰氨化钠水解, 并与过量的碱作用生成碳酸钠和氨, 再加硫酸或硝酸排除碳酸, 溶在溶液中的 Na_2SO_4 用迭氮化钡沉淀, 溶液中均为氮化钠



制造氮化钠还有其它方法，这里不再列举。综上各法比较，有实际价值和比较先进的方法是水合肼法。因氨基钠法生产周期长（约 72 小时），设备复杂，成本高，得率低以及原材料昂贵、难得等缺点，目前已被水合肼法取代。由脲素制造氮化钠，原料来源丰富，工艺简单，值得注意。硝酸胍法工艺比较复杂，尚需进一步研究。因此，本章将重点介绍水合肼法。

§ 6-4 水合肼法制造迭氮化钠的原理及其工艺

水合肼法制造氮化钠，可以硫酸肼为原料，也可直接以水合肼为原料。以硫酸肼为原料制造氮化钠时，首先用硫酸肼制取水合肼，即用硫酸肼与溶于酒精中的氢氧化钠作用生成水合肼。



然后再制取氮化钠。由于硫酸肼是固体，运输和贮存都较方便。但是，硫酸肼是由水合肼制造的。即 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 。而制造氮化钠时还需将硫酸肼还原为水合肼。因此，对硫酸肼生产厂和水合肼使用厂，都要增加一套设备。如果从水合肼制造氮化钠，则可省略由硫酸肼制取水合肼工序。但是，水合肼是易燃、易爆的液体，运输与贮存过程会引起一些不安全因素。因此，上述两种方法各有利弊，可根据实际生产条件加以选择。

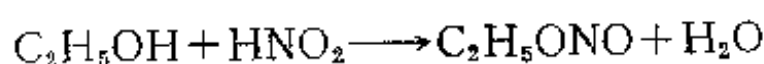
一、水合肼法制造氮化钠的反应原理

水合肼法制造氮化钠是以亚硝酸与酒精作用后，在氢氧化钠存在的条件下，与肼或肼的衍生物反应为基础的合成法。即首先由亚硝酸与酒精作用，生成亚硝酸乙酯，再与溶有 NaOH 的水合肼和酒精的混合溶液相互作用生成氮化钠。前者称为酯化反应，后者称为迭氮化（或氮化）反应。其反应过程如下：

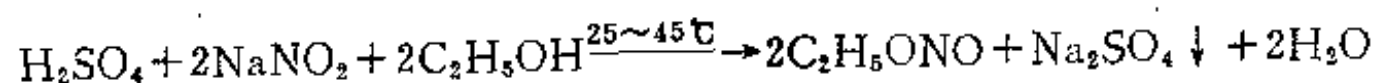
（1）硫酸与亚硝酸钠作用生成亚硝酸：



（2）亚硝酸与酒精酯化生成亚硝酸乙酯：

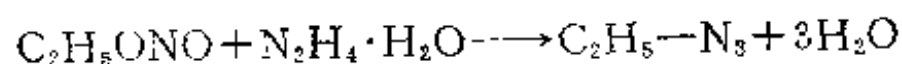


上述两式合并：

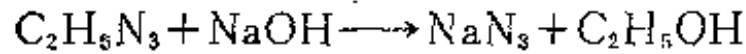


在实际生产中，酯化反应是将亚硝酸钠溶液溶于酒精，滴加硫酸生成亚硝酸乙酯气体。然后，通入酒精、氢氧化钠和水合肼的混合液中发生迭氮化反应。

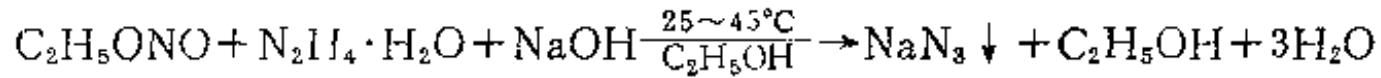
（3）亚硝酸乙酯与水合肼作用生成迭氮乙烷：



（4）迭氮乙烷与溶于酒精的氢氧化钠作用，生成氮化钠：



上述两式合并即为:



利用氯化钠不易溶于酒精, 氯化钠在碱性溶液中随碱度增高溶解度降低的性质。在反应过程中使用过量的氢氧化钠, 使生成的氯化钠大部分从母液中析出(此称结晶部分)。而溶于母液中的小部分氯化钠, 则通过蒸馏方法回收酒精, 再经蒸发方法浓缩母液使氯化钠析出(此称回收部分)。在一般情况下, 氯化钠的结晶部分占总得率的 80% 左右, 回收部分占 20% 左右。

二、水合肼法制造氯化钠的工艺流程

根据上述反应原理, 以水合肼为原料生产氯化钠, 可分以下几道工序: 配料、酯化、氯化、酒精回收、真空蒸发、干燥包装等。其工艺设备流程图如图 6-1 所示。

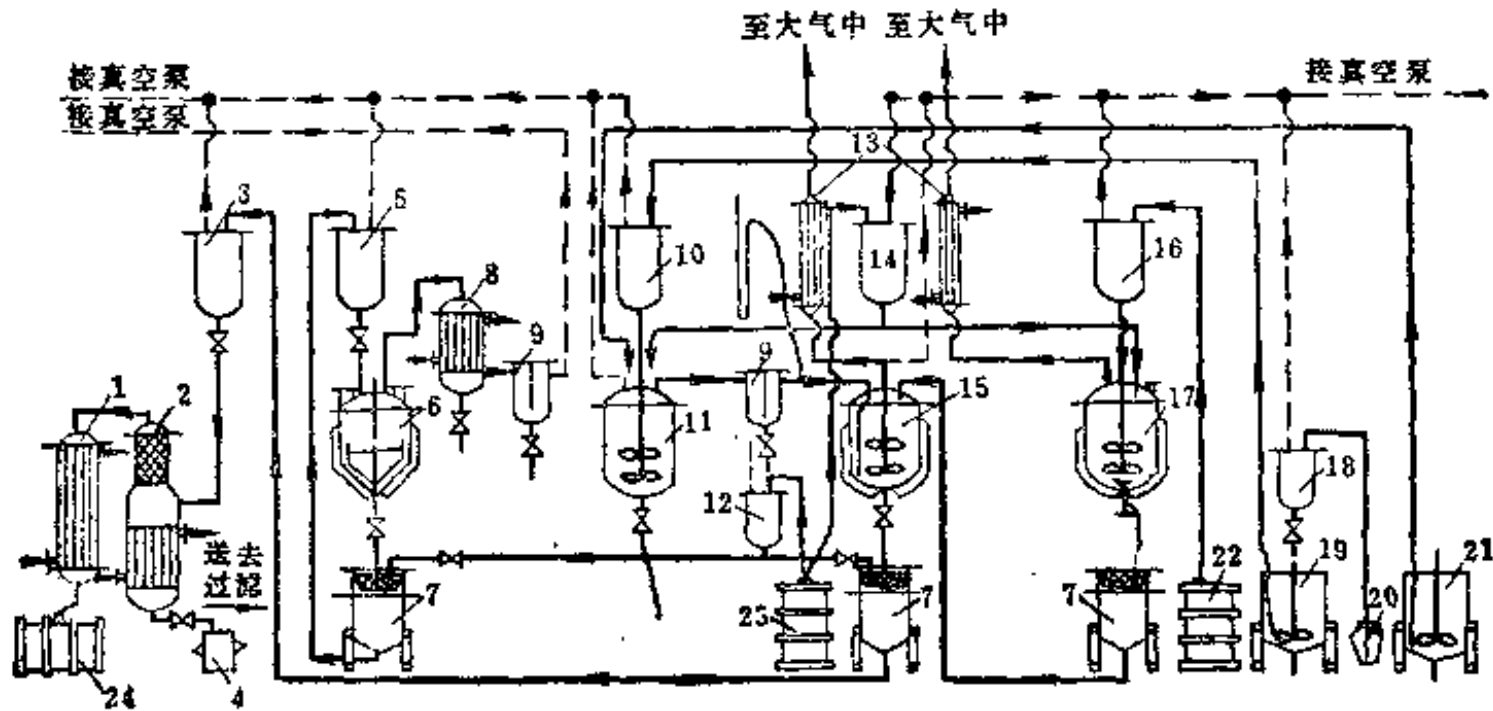


图 6-1 氯化钠生产设备流程图

1—冷凝器; 2—蒸馏器; 3—母液贮槽; 4—蒸馏母液桶; 5—母液高位贮槽; 6—真空蒸发器; 7—过滤器; 8—冷凝器; 9—捕集器; 10—硫酸计量槽; 11—亚硝酸乙酯发生器; 12—酒精计量槽; 13—度气冷凝器; 14—酒精计量槽; 15—氯化器; 16—水合肼计量槽; 17—配料器; 18—浓硫酸计量槽; 19—硫酸配制槽; 20—硫酸罐; 21—亚硝酸钠配制槽; 22—水合肼桶; 23—酒精桶; 24—回收酒精桶。

三、迭氮化反应工艺条件的论证

迭氮化反应是将经酯化反应所得亚硝酸乙酯的气体(或液体), 沿管道经扩散器进入氯化器与氯化液反应生成氯化钠。很明显, 迭氮化反应是保证氯化钠产品质量和得率的主要工序。以下就迭氮化反应工艺条件及其影响的主要因素进行论证。

1. 亚硝酸乙酯发生系数

由于亚硝酸乙酯的沸点为 17°C , 易溶于氯化液中的酒精而参与迭氮化反应。因此, 迭氮化反应时, 亚硝酸乙酯可以用液态(即经 $0 \sim 3^\circ\text{C}$ 的低温酯化反应产物), 也可以用气态(即 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ 的酯化反应产物)。液态迭氮化反应属于液相反应, 气态迭氮化反应属于气态液相反应。在一般情况下, 从吸收效果或对亚硝酸乙酯的利用率和迭氮化反应完全程度分析, 液相反应的效率要比气-液相反应要高。但是低温液相反应需要一套冷冻系统。而汽液相反应虽然设备简单, 操作方便, 但要求设备、管道的密封性以及通风系统要好。因此, 它们各有利弊。

所谓亚硝酸乙酯发生系数就是指充分利用亚硝酸乙酯、保证迭氮化反应完全, 所需的亚硝酸乙酯的实际数量与理论量的比值来表示。发生系数与吸收效果即酒精浓度和用量, 通入气体方式及氮化温度等因素有关。在生产中, 如能更好的控制氮化反应条件, 保证氮化液对亚硝酸乙酯气体的吸收效果, 则亚硝酸乙酯气体利用率高, 发生系数小。相反, 则发生系数大。

图 6-2 为亚硝酸乙酯发生系数与氮化钠得率的关系曲线。由图可见, 系数在 1.6 时, 氮化钠的得率最高。

当发生系数达 1.7~1.8 时, 则氮化钠得率显著下降。说明氮化反应已基本完成。因此, 将发生系数定在 1.5~1.7 范围, 即能保证迭氮化反应充分进行。如系数过大, 亚硝酸乙酯气体利用率低, 即浪费原料, 又使过量的亚硝酸乙酯气体, 由设备空隙处逸出, 恶化劳动条件。若系数过小, 则反应不充分, 使得率下降。同时, 氮化系统的密封性, 气体的通入速度, 氮化反应的搅拌条件以及废气冷却回收的有效性等, 都将对提高得率, 减小发生系数产生影响。

2. 迭氮化的反应温度

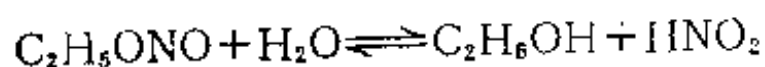
迭氮化反应是一种放热反应, 在一定的始温下, 当亚硝酸乙酯通入氮化液中, 立即进行反应, 温度迅速升高, 为了控制反应温度, 在整个反应过程, 需在设备夹套内用水冷却。如反应温度升的过高, 则亚硝酸乙酯气体利用率低, 损失量多。同时也增加酒精和水合肼的挥发, 影响迭氮化反应。此外, 过高的反应温度, 还会增加可能发生的副反应。相反, 反应温度过低, 则反应速度降低, 使反应缓慢, 延长氮化时间。实践证明, 迭氮化反应温度控制在 35~45℃, 最高不超过 60℃, 对产品质量、得率、安全等均无显著影响。

据国外资料介绍, 采用液态亚硝酸乙酯进行液相迭氮化反应, 其反应温度, 起始温度保持 0~3℃, 当加入亚硝酸乙酯液体需要量的 $\frac{1}{3}$ 时, 允许氮化温度控制在 35~40℃。

3. 氮化液各成分的影响

根据质量作用定律, 化学反应速度与反应物的浓度乘积成正比。浓度大反应速度快, 产生结晶快, 结晶析出多。相反, 浓度小反应速度就慢。因此, 不难看出, 氮化反应生成的水, 将对反应产生不利的影响。

从迭氮化反应来看, 酒精虽参加了反应, 但最后仍还原为酒精。因此, 可以认为酒精在反应过程中, 起一种化学触媒的作用。由于亚硝酸乙酯易溶于酒精, 而不易溶于水。同时, 反应中产生的水都能对亚硝酸乙酯起到水解作用。即:



生成的亚硝酸又能对生成物 NaN_3 产生破坏作用。故选择浓度高的酒精作溶剂, 即有利于吸收亚硝酸乙酯加快迭氮化反应, 又利于提高氮化钠的得率。应当指出, 若选用的酒精浓度过高, 也会给酒精回收带来一定的影响。

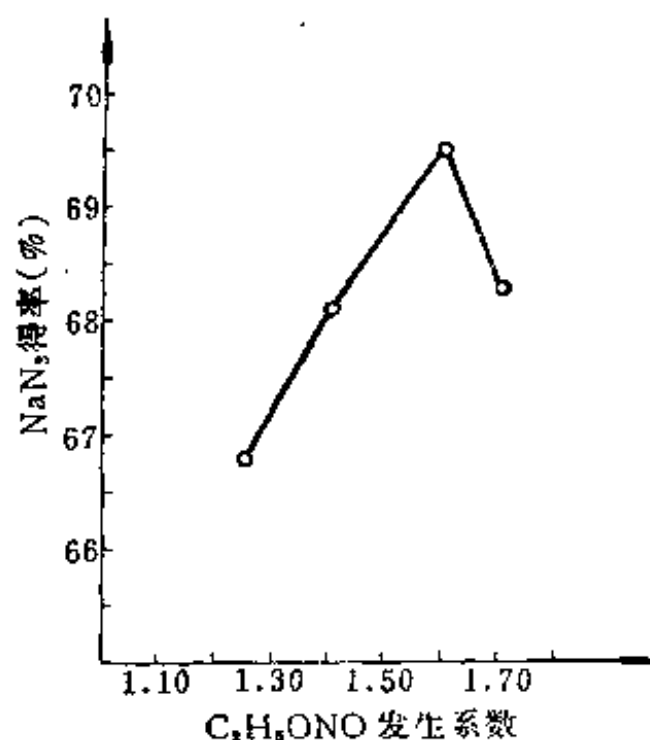


图6-2 亚硝酸乙酯气体发生系数与氮化钠得率关系曲线

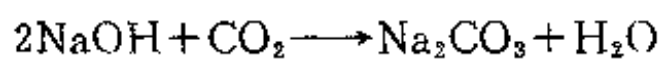
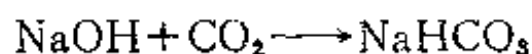
在氮化液中酒精浓度的高低, 实际上是带入反应中水分之多少。它直接影响水合肼的浓度。同理, 水合肼的浓度高, 氮化反应速度快, 产品得率高。结晶部分的比例高。因此, 选用酒精的浓度, 必须兼顾水合肼的浓度与水合肼的起始浓度, 使两者相接近, 这样有利于使用较低的水合肼浓度。试验证明, 氮化液中水合肼的起始浓度在 50% 左右时, 得率随水合肼浓度增加而提高。当浓度超过 50% 以上时, 则得率增加并不明显。这可能是因水合肼浓度较高, 致使反应激烈, 反应温度升高, 亚硝酸乙酯气体损失较多的缘故。因此, 在氮化液中, 酒精的浓度选用 92~94%, 水合肼起始浓度在 50% 左右时, 产品得率较高, 所用的水合肼浓度较低。应当指出, 由于生产条件的差异, 上述成分关系应采用试验求得。

4. 氮化液碱度的影响

氮化液为强碱性溶液。其中氢氧化钠既为反应物, 又能起控制溶液碱度的作用, 从而保证生成的迭氮根不被酸性氧化分解。为了保证水合肼氮化完全, 氢氧化钠应适当过量。氮化液碱度大反应速度快, 生成氮化钠的溶解度小, 析出的氮化钠结晶多。但碱度过大, 则影响产品纯度下降, 特别是母液中的氮化钠含碳酸钠量不宜过高。实践证明, 氢氧化钠投料量为理论量的 1.1~1.15 倍较为适宜。

5. 其它因素的影响

诸如配制氮化液时, 原材料水合肼, 氢氧化钠所引进的杂质 NaCl 、 Na_2CO_3 等将影响回收部分氮化钠的质量, 同时氢氧化钠, 水合肼均易吸收空气中的二氧化碳。即:



从而使氮化钠母液杂质含量增加等。由 NaOH 所引进的 NaCl 溶于水, 不易滤除掉。因它不同于碳酸盐、硫酸盐, 可以用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 除之, 因此 NaOH 中的 NaCl 含量要控制在一定范围。

§ 6-5 迭氮化铅的概述

迭氮化铅(简称氮化铅)的分子式为 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 它是迭氮酸的铅盐。氮化铅是在 1891 年由库尔齐乌斯将醋酸铅加入到氮化钠或氮化铵溶液中, 制出了氮化铅。1907 年在法国首先制成了能够使用在炸药工业中的氮化铅。但是由于氮化铅制造过程中存在一定的危险性, 因此, 在第一次世界大战以前, 在军事工业上没有得到广泛的应用, 而在第一次世界大战期间, 瑞士、俄国和美国及其它国家才逐渐生产和使用了氮化铅。

氮化铅最突出的优点是爆轰成长期快, 即爆炸在极短的时间内, 迅速转变为爆轰。因而在单位时间内放出的能量大, 它的起爆力就大。氮化铅不仅具有较高的起爆性能, 而且还有良好的耐压性能。因此, 它对提高火工品的起爆能力, 适应新式武器缩小雷管体积的要求以及起爆较为钝感的猛炸药等, 提供有利条件。同时, 它不易吸湿和不易分解, 具有良好的安定性, 甚至在较高温度条件下也比较安定。因此, 便于长期贮存, 为现代武器的应用提供了足够的可靠性。氮化铅不溶于水, 水分含量增加时其起爆力无显著的降低, 因此, 适用于作水下爆破雷管的装药。氮化铅和目前常用的其它几种起爆药比较, 它是性能最优良的一种起爆药。氮化铅虽有许多优点, 但它也存在着一定的缺点, 如火焰感度和针刺感度较低。一般认为, 在制造过程中混入杂质, 能显著影响它的火焰感度, 即纯度高,

$b = 11.312 \text{ \AA}$, $c = 16.246 \text{ \AA}$ 。包括 12 个分子, 晶体的体积为 $1223.7 \text{ \AA}^3$ 。

β -型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 晶体属单斜晶系, 全对称型, 结晶空间群 $C_{2h}(1-5)$ 。晶胞尺寸 $a = 5.090 \text{ \AA}$, $b = 8.814 \text{ \AA}$, $c = 17.508 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 49'$ 。

一般认为, β -型 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 具有不安定的自爆现象。在受热条件下, β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 比 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的分解速度要快, 对震动、摩擦和冲击等外界冲能要比 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 敏感。

氮化铅的比重不同的研究者测得的数据各不相同。

维列尔和克鲁布科的资料为 4.7969 克/厘米^3

布龙斯维格的资料为 4.9 克/厘米^3

迈勒斯的资料为 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 4.71 克/厘米^3

β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 4.93 克/厘米^3

布勃诺夫的资料为 4.73 克/厘米^3

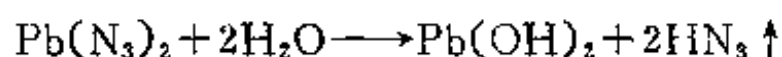
1. 氮化铅的溶解度

氮化铅在水中仅能轻微的溶解 ($K_{sp} = 2.58 \times 10^{-30}$)。 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在水中的溶解度是温度的线性函数。即, 温度升高溶解度稍有增加。

如, α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在 100 克水中的溶解度为:

25°C	0.023 克
35°C	0.035 克
45°C	0.047 克

在沸水中溶解的氮化铅, 会有部分分解生成不溶性的氢氧化铅, 与水长时间共热, 能逐渐分解放出 HN_3 , 其分解反应如下:



当热水溶液冷却时, 氮化铅则能呈 1 厘米大小的, 非常敏感的, 有光泽白色针状结晶析出。因此, 在一般情况下氮化铅不采用重结晶的办法进行提纯工作。

氮化铅可溶于盐的溶液中。如: α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在醋酸钠或醋酸铵的溶液中, 溶解度与温度不呈线性函数关系。如表 6-13 中列出 α - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在 25°C、35°C、45°C 时, 100 克溶剂的溶解度。氮化铅在醋酸盐溶液中的溶解度比在水中的溶解度大得多。

表6-13 氮化铅在醋酸钠溶液中的溶解度

溶 剂	溶 解 度 (%)		
	25°C	35°C	45°C
水	0.023	0.035	0.047
5% 醋酸钠	0.12	0.35	0.68
10% 醋酸钠	0.19	0.50	1.02
15% 醋酸钠	0.24	0.55	1.27

氮化铅在醋酸铵中的溶解度数据列于表 6-14 中, 将这些数据绘成曲线如图 6-5 所示。

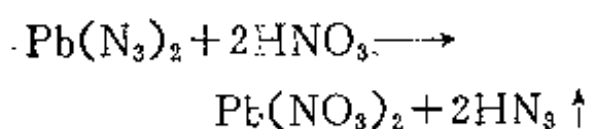
氮化铅不易溶于有机溶剂中, 它在乙醇中的溶解度甚微。在 35°C、50% 乙醇溶液中的溶解度为 0.009。故国外常将氮化铅贮存在 50% 的乙醇溶液中。

2. 氮化铅与酸碱的作用

表6-14 氮化铅在醋酸铵中的溶解度 (毫克/毫升)

温 度 (°C)	醋 酸 铵 的 浓 度 (%)			
	10	20	30	40
33.8	6.4	7.9	8.8	9.3
46.5	12.0	16	17	15
61.1	18.9	43	55	98
72.5	24.0	97	160	—

氮化铅易溶于稀硝酸中，并能分解放出亚硝酸，其反应如下：



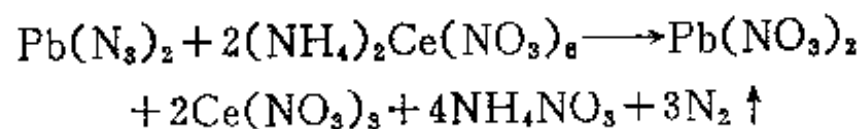
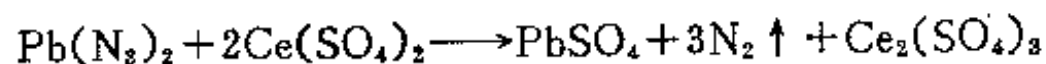
因此，可用此性质将氮化铅溶于稀硝酸中再加入亚硝酸钠以进行销毁。

实践证明，浓硝酸能使干的氮化铅激烈分解，而导致爆炸。浓硫酸能使湿的氮化铅爆炸。可以认为，由于释放出的热量足以维持自热反应，则导致氮化铅爆炸。所以，在生产中不能用浓硝酸或浓硫酸对氮化铅进行销毁。

在碱性介质中，氮化铅能够分解，并形成碱性氮化铅。这种分解进行得比较缓慢，这是因为它在氮化铅晶体表面上

成为一种保护膜，阻止碱性溶液向氮化铅晶体内部渗透，阻碍分解作用的继续进行。但在加热及搅拌的条件下，可以加速碱性溶液对氮化铅的分解作用。

氮化铅可被硫酸铈或硝酸铈铵氧化而放出氮气，其反应如下：



因此，上述性质可用于氮化铅的量气法纯度分析。

3. 氮化铅与各种金属的作用

在军事工业中，一般都是将氮化铅装填在金属壳体中使用。所以，了解它对各种金属的相容性是非常重要的。

氮化铅与铜或黄铜的作用

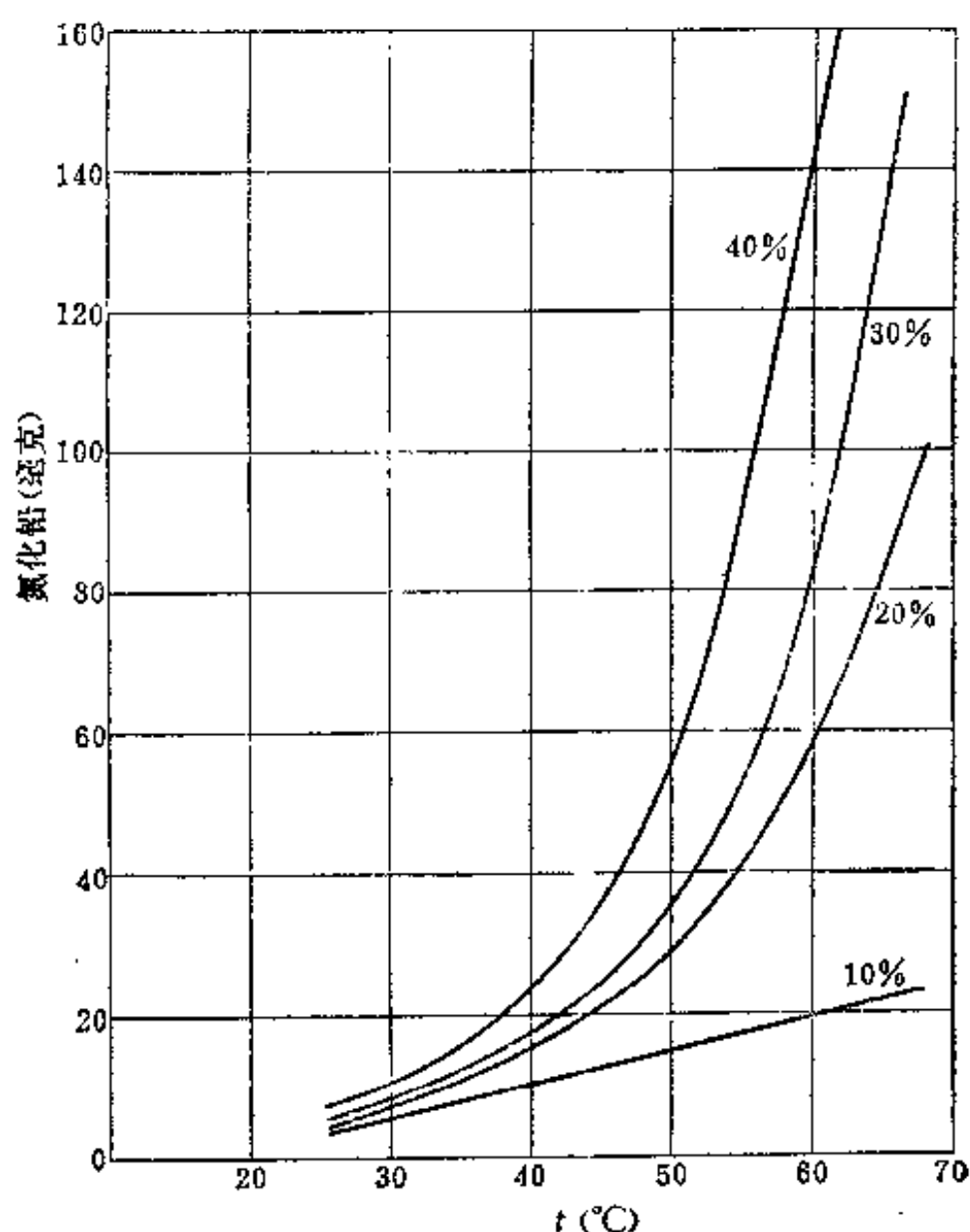
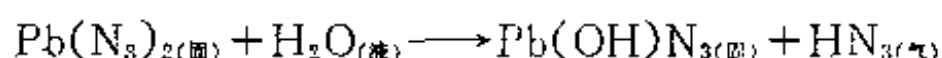
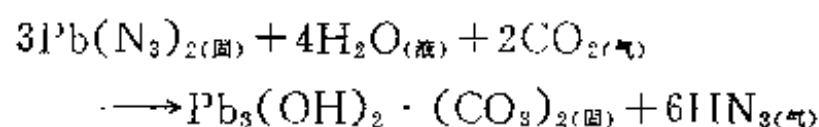


图6-5 氮化铅在醋酸铵溶液中的溶解度

大家知道，氯化铅与水的分解反应生成氮氢酸和碱式铅盐，其反应如下：



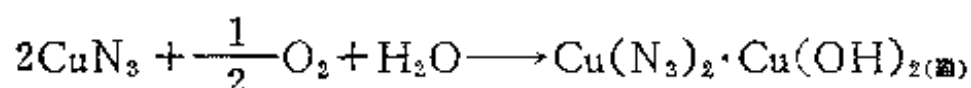
产物的浓度（氮氢酸的分压）可以通过化学平衡的条件计算，也可以通过实验的方法直接测量。在潮湿的环境中，如有 CO_2 存在，氯化铅表面能部分分解，生成氮氢酸和碱式碳酸盐，其反应如下：



由于上述反应生成的 HN_3 ，在与铜或铜的合金接触时，则生成迭氮化亚铜，即：



生成的迭氮化亚铜，被氧化生成黄棕色的一碱价迭氮化铜。



该一碱价迭氮化铜可进一步水解（依迭氮酸的分压而定）。成二、三或八碱价的迭氮化铜，即： $\text{Cu}((\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ （黄绿色固体）； $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ （绿色固体）； $\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 8\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （蓝绿色固体）。

氯化铅在水及潮湿的二氧化碳的条件下，与铜或铜的合金作用，形成腐蚀层时，用 x -射线衍射法检查出，其所生成的迭氮化亚铜，在靠近金属表面处形成一个薄层，外面蒙以一碱价迭氮化铜。如果迭氮酸气体的分压不能提高到它的完全平衡数值（如有通风的条件下），则腐蚀层产物将是二或三碱价迭氮化铜。

从一系列感度实验得知，迭氮化铜等产物对机械感度并不比氯化铅敏感。而对电场或电荷等感度都比氯化铅敏感的多（最低起爆能量约为 1~10 微焦耳）。

迭氮化铜热感度不大，爆发点为 180°C ，但当受火焰作用时，大多产生爆轰，其性能如表 6-15 所示。

表 6-15 迭氮化铜受火焰作用的性能

样 品	性 能	样 品	性 能
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2$	爆 轰	$\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	象黑火药一样闪光
CuN_3 二种类型	爆 轰	$\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	迅速燃烧
$\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	爆 轰	$\text{Cu}(\text{N}_3)_2 \cdot 8\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	和缓分解

迭氮化亚铜和一碱价迭氮化铜最特征的性质是在形成很薄的腐蚀层时，就能产生爆轰。其厚度超过 0.85毫克/厘米^2 时，爆轰就能传播。

因此，当长期在铜及其合金的壳体中存有氯化铅时，氯化铅可能与铜及其合金发生作用。而这种反应在氯化铅可以分解而游离出迭氮酸的条件下，才容易发生。氯化铅分解而游离出迭氮酸的条件，归纳如下：

- (1) 在有水蒸汽中长期贮存的氯化铅，特别是在受热的条件下；
- (2) 氯化铅的周围有酸性介质时；
- (3) 氯化铅在潮湿的并有二氧化碳所饱和的大气中保存时。

因此，当用铜及其合金来制造氯化铅雷管的管壳和加强帽时，经长期贮存后，会使它的感度增高，在射击时可能引起早爆或膛炸。所以，不能用这种金属装填氯化铅。在生产

中也不准使用铜制工具及设备。若欲使用黄铜或铜的合金作为壳体, 则应用锡、锌、银等作铜或黄铜的保护层(厚度约 50 微米)。

氮化铅分解的 HN_3 与塑料、玻璃、锡、铝、银、金以及不锈钢等不发生作用。与铁稍有作用。所以, 目前大多用铝来制造氮化铅雷管的管壳和加强帽等。若使用铜或黄铜作壳体, 最好采用迭氮化银作为起爆药。据资料介绍, 它与水作用生成迭氮酸的分压很低, 且迭氮化银本身具有良好的起爆性能。

4. 氮化铅的热分解

氮化铅对热的作用是比较安定的。实验证明如在 50°C 下存放 3~5 年, 氮化铅的性质几乎没有变化。根据乌尔班斯基的资料介绍: 75°C 时, 氮化铅及其它起爆药分解速度的对比关系如图 6-6。

但在较高温度下缓慢加热时, 亦可测得重量损失。表 6-16 为不同氮化铅在 85°C 受热的失重情况。

在 100°C 下加热试验其热安定性, 可做出加热时间与减量%的关系曲线, 如图 6-7 所示。

表 6-16 氮化铅在 85°C 的热失重

氮化铅	试样重(克)	第一天		第二天		第三天	
		重量损失(克)	(%)	重量损失(克)	(%)	重量损失(克)	(%)
1	2.9371	0.0023	0.078	0.0026	0.088	0.0054	0.183
2	2.8431	0.0027	0.095	0.0035	0.122	0.0064	0.233
3	2.8880	0.0019	0.064	0.0026	0.09	0.0050	0.174

有关氮化铅的真空热分解试验, 差热分析 (DTA)、热重分析 (TGA) 及其热谱图数据分析, 已在第三章做过讨论, 在此不作重复。

用电子显微镜观察, 温度在 120°C 时, 氮化铅结晶分离, 破裂成细小颗粒, 大约在 10^{-5} 厘米。加热分解时, 反应开始于结晶的表面及晶体内部存在的缺陷上。结晶内部发生分解时, 氮的被放出使结晶分裂为小块, 这种破坏使表面积增加, 因而大大加速了分解反应。

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的热分解可以用固体物质分解速度方程式来解析。即:

$$\frac{-dx}{dt} = vnAe^{-E/RT}$$

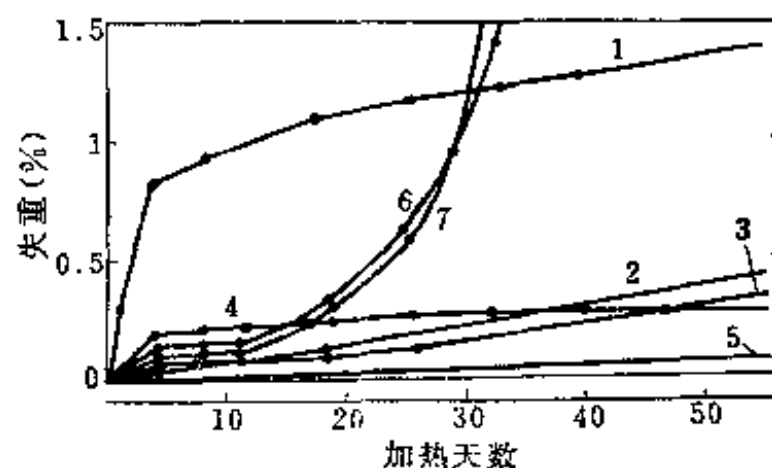


图 6-6 75°C 时, 氮化铅及其它起爆药分解速度对比
1—工业氮化铅; 2—纯氮化铅; 3—四氮烯; 4—三硝基间苯二酚铅; 5—迭氮化银; 6—白雷汞; 7—灰雷汞。

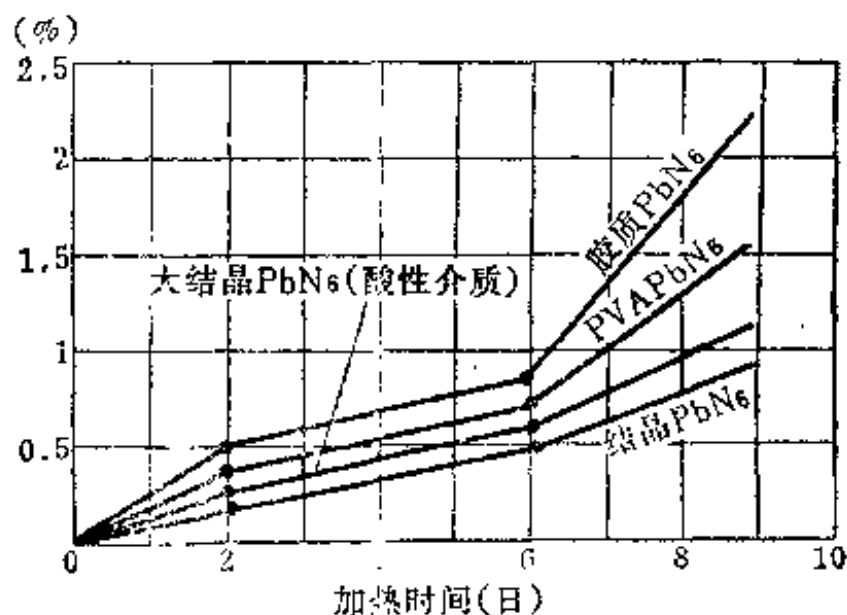


图 6-7 加热时重量减少与时间的变化曲线

式中 v ——分子分解的频率 (对迭氮化物分解速度来说 $v = 1.25 \times 10^{13}$);

n ——每厘米²表面的分子数目;

A ——界面面积;

E ——活化能。

对氮化铅来说, 简化的情况下, E 、 v 可视为定数, 则分解速度随 n 、 A 而定。 T 越大, 则 e 值越大, 故分解速度越大。

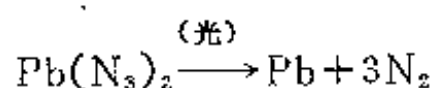
以氮化铅在 140°C 以上的分解速度为例。如:

温度范围	氮化铅分解速度的温度系数 (每 10°C)
140~150°C	2.1
150~160°C	2.1
160~170°C	2.0
170~180°C	2.3

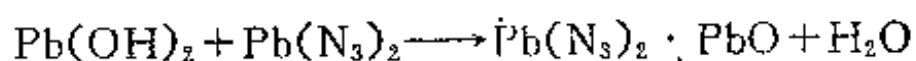
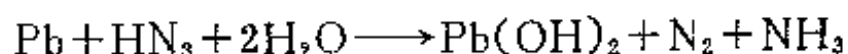
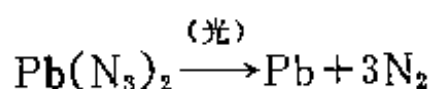
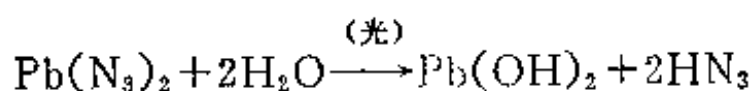
因此, 可以看出, 氮化铅分解速度的温度系数平均值为 2.1。即分解温度每增加 10°C, 分解速度大约增加二倍以上。

同时, 试验证明, 氮化铅如在 170°C 以上缓慢加热, 则可测得重量损失。在温度高于 200°C 时缓慢加热条件下, 可完全分解而不发生爆炸, 这与 *DTA-TGA* 显示的热谱图是完全一致的 (参看第三章)。

日光照射对氮化铅晶体表面层的分解: 光线照射物质产生光化作用。氮化铅受日光照射后, 其晶体表面可以分解出游离的铅和氮, 使晶体表面变成灰黄色。



在有水分时, 被光照射后, 生成碱式氮化铅。



由于上述反应生成物包复在氮化铅晶体的表面, 形成一层薄膜, 对光化作用具有一定的保护作用。甚至在长时间照射后, 晶体内层仍是白色, 在爆炸性能方面无显著变化。但在照射时若不断进行震动, 使分解层脱去, 则分解逐渐向内层深入, 氮化铅就会逐渐失去起爆力及其敏感度。

试验证明了上述现象, 用氮化铅试样在阳光下暴露数天, 则表面层光解成棕黄色, 而另一试样放在密封带色的瓶中, 数天后表面层颜色未变化。取已变色的试样进行热分解, 测定其结果。其分解不甚显著, 甚至分解的很少。分析其原因, 可能是经光解后, 表面层形成反应核的机率较小, 不易发生分解。故此现象被解释为保护层的作用。但是, 也有人试验证明, 光对氮化铅的爆炸威力和感度等都有不利的影响。因此, 为保证产品的质量和生产安全, 制造氮化铅的工房不应有直射阳光, 产品亦应贮存于阴暗处, 避免光解作用。

5. 氮化铅的吸湿性质

不同纯度、不同粒度的氮化铅其吸湿增重的变化是有区别的。其吸湿增重变化如图6-8所示。

试验条件为：

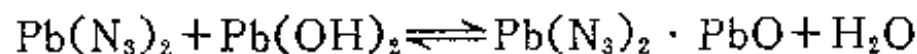
氮化铅：①纯度为98.13%；粒度为1~5 μ 的柱状结晶；

②纯度为98%；粒度为10~20 μ 的柱状结晶。

试验条件：温度 $t = 30^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $\varphi = 90 \sim 92\%$ 。

从图6-8中曲线可以看出，不同纯度、粒度的氮化铅吸湿总的趋向都有一饱和值。一般粒度小，粒子比表面积大，吸湿性相应较大，故吸湿性达饱和状态的值也较高。同时开始吸湿增重也较大。

氮化铅长期与水（或来自空气的水分或 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 本身没有足够的干燥）的作用下，会引起水解反应，生成一碱价氮化铅和 HN_3 ，它尚可进一步水解：



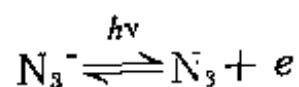
氮化铅未水解前，它处在物理变化过程，吸收外界水分，重量不断增加。如图6-8中，曲线上升。但与水作用到一定程度，便进行分解反应。由上述实验看出，吸湿12天 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 颜色已开始变黄。此时放出 HN_3 气体。 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 重量开始减少，曲线下降至一定程度，吸湿又开始，曲线又上升。这种变化说明，氮化铅的分解是在表面进行的，当表面分解到一定程度，表面积有变化时，新的表面又增加了吸湿增重。

6. 氮化铅对其他射线的效应

近年来有不少人研究了用中子、 α -粒子、电子束和 γ -射线对氮化铅的辐射作用。离子束的强度为75千伏时能使氮化铅爆炸，其引爆原因，还是热效应的作用。若将氮化铅装入试管中，在真空中 100°C 加热，研究其热安定性，同时用0.41兆电子伏 γ -射线辐射经7天后其分解量比梯恩梯及特屈儿为多。低

剂量 α -射线只能引起氮化铅晶体稍微变化，但大剂量时则引起氮化铅严重损坏。如用剂量为 3.5×10^8 伦琴的 α -射线处理后，氮化铅损坏了98%。中子总流量为 $7.5 \times 10^{13} \text{ n}/\text{厘米}^2$ 时，能使氮化铅变为碳酸铅。激光强度为6943及10.600 $\text{\AA}$ 时能引起氮化铅爆炸。

高压较短时间（微秒）的闪光（50 μS 周期）能使 $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 起爆，其起爆机理仍是热作用，最初分解是由于 $\alpha\text{-PbN}_3$ 光化被激发成电子态，此种激发能转化为热能而引起爆轰。分解过程可以这样来描述，最初阶段为吸收光量子而生成 N_3^-



随后是控制爆炸生成的放热阶段

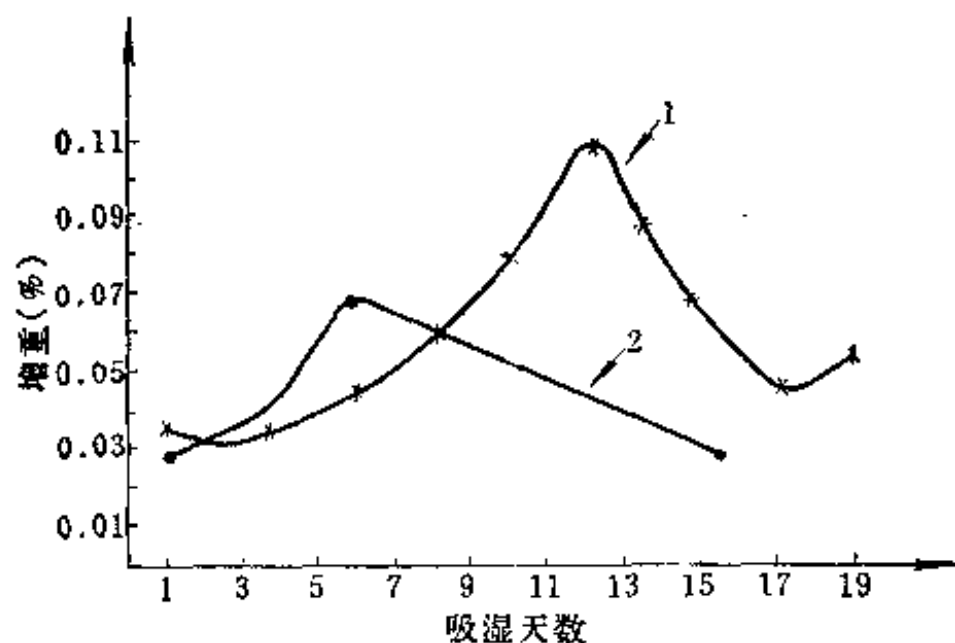
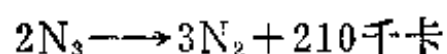


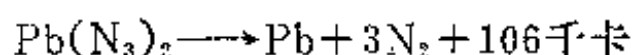
图6-8 吸湿天数与吸湿增重的关系曲线



当闪光的能量为 240 焦耳和闪光在 0.8 毫秒时，氮化铅爆炸所需光的强度为 2.0 焦耳/厘米²。

二、氮化铅的爆炸性能

氮化铅在爆炸时，可按下述方程式分解：



按此方程式可以计算出以下爆炸性能参数：

爆热 $Q = 364 \text{ 千卡/公斤}$ ；

爆温 $T = 4333^\circ\text{C}$ (或 4100°C)；

爆炸分解气体生成物体积 $V = 308 \text{ 升/公斤}$ 。

氮化铅的爆速随其装填密度的变化而变化，有资料报导如下：

装填密度 ρ_0 (克/厘米 ³)	爆速 D (米/秒)
1.06	2664
1.18	3322
2.56	4478
3.51	4745
3.96	5123
4.05	5276

上述的各数据和雷汞数据相比较，除爆温外，都较雷汞为低。但由于氮化铅的爆炸变化加速度较雷汞大，即在较短时间内可以加速到稳定爆轰。因而在单位时间内有更大的能量释出，所以，它的起爆力要比雷汞大的很多。

在进一步叙述氮化铅性质之前，应当指出，一般认为氮化铅结晶结构不同时，其爆炸性质有着显著的差异，特别是它们的感度差别更大。例如，针状的 β -型氮化铅，冲击，摩擦感度都比短柱状的 α -型或不呈一定晶形的粉末状氮化铅的撞击感度和摩擦感度要大得多。而且针状的结晶在生成时，常常有自爆现象。但是，根据乌尔班斯基引证的材料，则认为：“ β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 对冲击比较敏感的看法是不够正确的”。因此，这个问题，尚需实验进一步证实。以下叙述的爆炸性质，完全是指正常生产使用的 α -型氮化铅的性质。

氮化铅的机械感度比雷汞低。见表 6-17，故一般情况下不用机械方法起爆纯氮化铅。

表6-17 氮化铅与雷汞的机械感度的比较

名 称	落锤重量(克)	上限(厘米)	下限(厘米)
雷 汞	600	8.5	5.5
氮 化 铅	975	23.5	6.5~7.0

氮化铅的冲击感度与所含杂质，晶体形状，晶体表面缺陷情况和颗粒大小有关。如表 6-18 表示不同晶形的冲击感度。

氮化铅的摩擦感度与它的结晶形状及其中所含杂质有关。针形结晶最敏感，而短柱形结晶和没有一定晶形的粉末氮化铅的感度较低。如在氮化铅中加入硬杂质则增加其感度。掺入软杂质，则其感度降低。

表6-18 不同晶形的冲击感度

落高(厘米)	发火百分数(%)	结晶特征	
		短柱状结晶氯化铅	针状氯化铅
20.3		50	90
14.5		0	55

氯化铅的摩擦感度较雷汞低, 如表 6-19 所示(数据是用摩擦摆测得的结果)。

表6-19 氯化铅与雷汞的摩擦感度

名 称	不同落高发火率(%)		
	346(厘米)	251(厘米)	155(厘米)
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	30	10~15	10
$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	100	65	20

氯化铅的针刺感度比较低, 这是它的严重缺点, 因而不能单独作针刺雷管装药。一般在针刺雷管中, 要在氯化铅装药的表面装上对针刺敏感的针刺药。如含有三硝基间苯二酚铅、四氮烯、硫化锑和硝酸钡的混合针刺药, 以弥补氯化铅针刺感度低的缺点。

氯化铅的另一缺点是火焰感度低, 它受火焰作用发火较雷汞钝感。图 6-9 为几种氯化铅的火焰感度的比较。

一般认为, 这是由于它在压缩状态下有较大的热容量, 而且它的发火点比雷汞要高。此外, 水分和二氧化碳与氯化铅作用在其表面生成碱性碳酸铅, 也能影响氯化铅的火焰感度。如果在制造过程中, 掺入某些“杂质”(如控制剂)也能影响氯化铅的火焰感度。例如, 糊精氯化铅就比结晶氯化铅的火焰感度低。

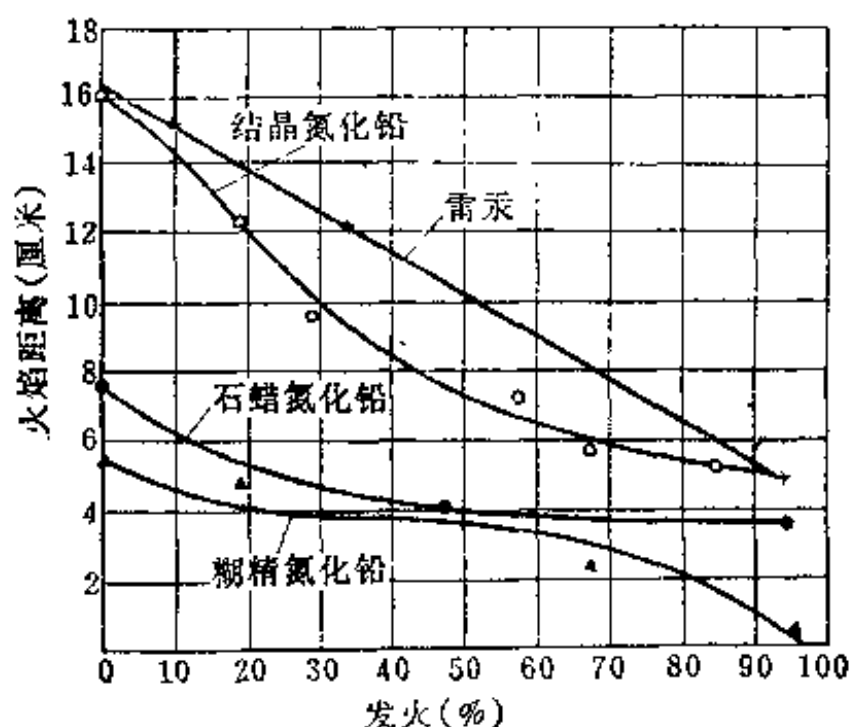


图6-9 氯化铅的火焰感度

为了改进氯化铅的火焰感度, 早在 1871 年, 曾有人用黑药来引燃氯化铅, 但由于黑药燃烧缓慢, 又有吸湿性等缺点, 故没有被采用。后来采用氯化铅和三硝基间苯二酚铅的混合物, 来提高火焰感度。但由于难以获得均匀的三硝基间苯二酚铅的结晶, 使混合药不均匀以及由于混合摩擦而容易积聚静电等缺点。所以在使用上亦存在一定困难。

目前在装氯化铅的火焰雷管中, 采用沥青钝化的三硝基间苯二酚铅, 装压在氯化铅表面上, 用以点燃氯化铅。同时还可以避免空气中水分和二氧化碳对氯化铅的作用。

氯化铅的爆发点

氯化铅 5 秒钟延滞期的爆发点为 327°C 。由于爆发点在很大程度上决定于测定方法, 故许多试验者提出的数据各不相同。如列尔测得是 345°C ; 吉驰认为是 360°C ; 布勃诺夫的

研究结果提出化学纯氮化铅的爆发点是 305℃。并提出, 其爆发点与加热时间的关系如表 6-20 及图 6-10 所示。

表6-20 氮化铅的爆发点与加热时间的关系(试样0.01克)

t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)
360	0.0	350	2.9	315	33.4
350	0.4	340	6.2	310	53.9
340	0.8	330	10.9	305	123.6
330	1.5	320	20.3	303	暗火

氮化铅的纯度对其爆发点的影响也很大。在一般情况下, 纯度降低, 其爆发点相应地提高。其关系列于表 6-21。

表 6-21

氮化铅的纯度(%)	爆发点(°C)	注
99.65	313	测定是在加热开始后
98.09	327	5秒钟内产生爆发的最
94.78	363	低温度

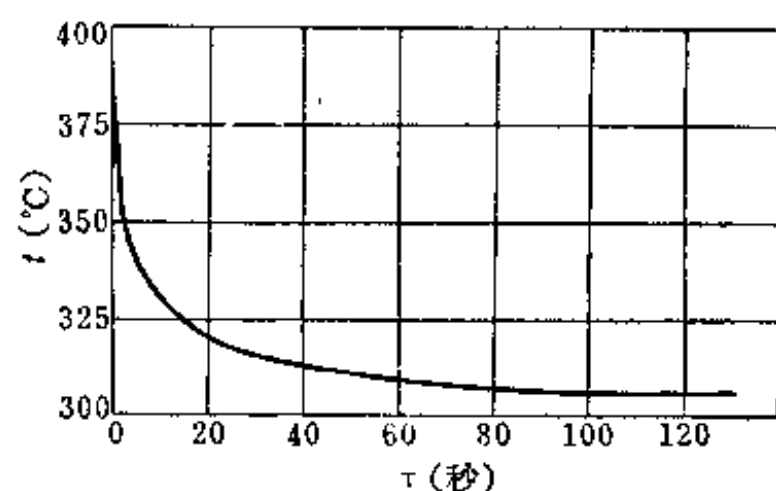


图6-10 氮化铅的爆发点曲线

氮化铅的爆发点随着非爆炸性杂质含量的增加而增高, 其关系如表 6-22。

表6-22 氮化铅爆发点与惰性杂质的关系

名 称	纯度与杂质	爆发点(°C)(延滞期为5秒)
结晶氮化铅	纯度不低于97.5%	304~306
糊精氮化铅	纯度不低于92%, 含糊精4%以下	308~310
石蜡氮化铅	含石蜡 1.2%以下	318~320

迭氮化物的爆发点较之雷汞及其雷酸盐的爆发点为高, 如表 6-23 所示。

表6-23 迭氮化物与雷酸盐的爆发点

金 属	爆 发 点 (°C)	
	迭氮化物	雷 酸 盐
铅	327	—
银	297	170
铜(Ⅱ)	215	205
汞(V)	225	186
镉	291	210

氮化铅的极限药量

氮化铅的起爆力大是它的突出优点。有关氮化铅的极限药量的数据, 许多文献记载各不相同。这不仅与实验条件有关, 也与氮化铅本身纯度、晶形、颗粒大小以及制造条件等有关。如起爆特屈儿的极限药量与氮化铅纯度, 晶形等关系如表 6-24。

表6-24 起爆特屈儿时不同氮化铅的极限药量

氮化铅试样	纯度(%)	极限药量(克)
用10%NaN ₃ 溶液与15%Pb(NO ₃) ₂ 溶液制得的Pb(N ₃) ₂	99.0	0.02
用15%NaN ₃ 溶液与15%Pb(NO ₃) ₂ 溶液制得的Pb(N ₃) ₂	98.16	0.03
用15%NaN ₃ 溶液与15%Pb(CH ₃ COO) ₂ 溶液制得的Pb(N ₃) ₂	87.45	0.035
用10%NaN ₃ 溶液与15%Pb(CH ₃ COO) ₂ 溶液制得的Pb(N ₃) ₂	98.0	0.04
针状结晶Pb(N ₃) ₂	—	0.02
短柱状结晶Pb(N ₃) ₂	—	0.03

从表6-24可以看出,在有硝酸根离子存在的溶液中所得的氮化铅,比有醋酸根离子存在的溶液中所得的氮化铅,其起爆力大0.5~1.0倍。

杂质可降低氮化铅的起爆力,如糊精氮化铅比结晶氮化铅的起爆力要低。见表6-25。

表6-25 不同氮化铅对猛炸药的极限药量

起爆药	极限药量(克)	炸 药		
		黑 索 金	特 屈 儿	注
糊精 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	0.04	0.09	糊精 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 含 糊精	
结晶 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	0.015	0.04	2~4%	

加压对氮化铅的感度和起爆力无显著影响。如在用4000公斤/厘米²压力压过后,仍能发火,极限药量没有变化。甚至在12.800公斤/厘米²的压力下装入雷管,仍能引爆。

§6-7 氮化铅结晶的自爆与控制剂在结晶过程的作用

氮化铅很早被发现,但由于制造中容易发生自爆现象,曾长期阻碍了氮化铅的应用。过去曾认为这种自爆现象是由于生成长针状的 β -型大结晶引起的,即当 β -型大晶体折断时引起自爆。但是后来许多事实说明并非如此。根据实验证实,自爆与大晶体没有直接联系。如曾经在醋酸铵中重结晶所得到的一部分大晶体氮化铅过滤出来与母液分别存放。结果,母液部分发生了自爆,而滤出的大晶体并无变化。长达4毫米的大结晶也能长时间稳定存在,甚至在压碎时也不爆炸。大多数的自爆现象都是在有母液存在,并且在没有搅动母液的情况下发生的。另外,根据大量自爆事故的资料分析,可以认为,氮化铅结晶的自爆是和结晶生长的最初阶段有直接关系。归纳起来,存在如下条件时,可能形成自爆:

- (1) 在静止的条件下,即反应液进行自由扩散;
- (2) 在低饱和度的氮化铅母液中析出的结晶,即晶体的自发成长。

应当指出,许多发生自爆现象的条件,是与生成 β -型结晶相近似。即在静止的条件下,低饱和的氮化铅母液中析出的结晶,容易形成 β -Pb(N₃)₂,或者说生成针状、发亮的 β -Pb(N₃)₂,容易发生自爆的可能性最大。

如有的资料介绍,稀反应液0.3%以下的Pb(AC)₂与2~5%的NaN₃,在慢搅拌的条件下,生成 β -Pb(N₃)₂结晶,分裂过程发生自爆。

又如在60°C时,中等浓度的反应液,反应后的母液冷却到30°C,可得到锯齿形无色透明的片状结晶,结果发生自爆现象。并认为,锯齿形片状结晶有 β -Pb(N₃)₂的晶型,是导

致自爆的原因。又有资料提出, 将 0.3 毫升 5% 的硝酸铅溶液, 0.3 毫升 2% 的氯化钠溶液和 2 毫升水混合, 如果不立即生成沉淀, 而经过半小时后才出现结晶, 这时在一定的条件下就可能发生自爆。因此, 不难看出, 研究氯化铅在结晶过程中的自爆现象, 形成自爆的条件以及防止自爆的措施, 就成为发展氯化铅品种的一个重要课题。为此, 我们根据实验室试验的结果, 对 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 针状结晶成长的条件以及自爆现象的观察做如下叙述:

根据第三章针状结晶成长的热机理, 可以认为, 当 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 结晶析出时, 释放出的热量来不及扩散到周围介质, 则促使 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 晶体倾向于对散热有利的针状晶形发展。

综合有关 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 制备的资料, 可以归纳如下两种方法:

第一种方法是在一个试管中, 用硝酸钠溶液 (相当于生成氯化铅的母液), 在不受外界振动静止状态下, 将氯化钠与硝酸铅或醋酸铅两种料液, 分上下两层加入到硝酸钠溶液中, 通过复分解反应, 使生成的晶体自发成长呈现针状 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 结晶。此法为米勒斯 (Miles) 制取 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 并观察其结晶的自爆过程。

第二种方法是使氯化铅溶解在醋酸铵溶液中, 通过改变冷却速率, 使氯化铅重结晶, 生成针状 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 结晶, 并观察其自行爆炸的过程。

综合上述两种方法的特点, 通过对溶液浓度, 加料速度等条件的调节, 有可能预测发生自发性爆炸的时间。试验是根据布朗运动扩散的原理, 采用在常温、静止状态下, 以不同浓度的氯化钠溶液与硝酸铅溶液, 在硝酸钠溶液中自由扩散和自发成长生成 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 针状晶体的方案。制备 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 的装置是在一个“U”形管中进行。如图 6-11 所示。“U”形管的底部放入硝酸钠溶液, “U”形管的两端分别将不同浓度的氯化钠与硝酸铅两种料液顺壁慢慢加入。控制加料速度以不致破坏 NaNO_3 溶液界面为限。料液加完后, 静止 20 小时左右, 观察结晶生成和成长以及自爆现象。

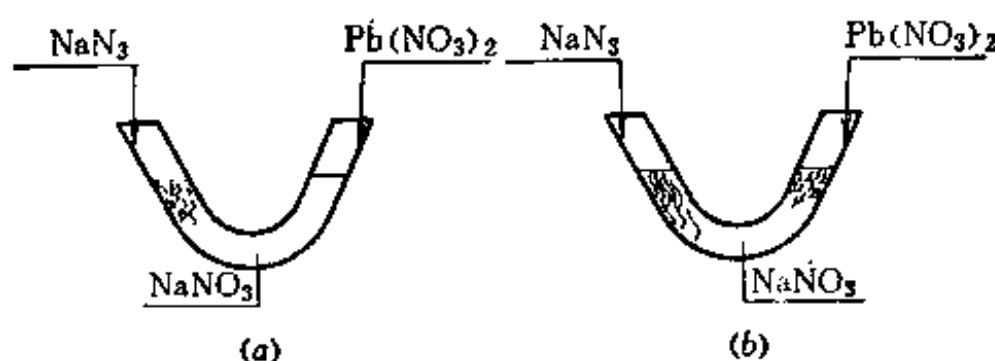


图 6-11 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 的扩散成长
(a) — 混浊和结晶 (不爆炸); (b) — 静止期 (爆炸)。

上述试验表明, $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 针状结晶生成和成长以及自爆现象, 可以分为下述三个阶段:

(1) 起始阶段: 保持 NaNO_3 溶液界面不发生振动的条件下, 沿“U”形管两端将 NaN_3 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 顺壁加入, 使它们静止成层面不混乱。在加料的 1~2 小时内, 可观察到缓慢地扩散现象。

(2) 晶体生成和成长阶段: 当 NaN_3 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分别加入 NaNO_3 溶液的界面两端, 溶液相互扩散, 在约两小时后, 在 NaNO_3 与 NaN_3 料液的界面上, 生成带透明状的针状晶体, 随着时间的延长, 针状晶体逐渐长大, 长度约在 5~10 毫米。

(3) 针状晶体的自爆: 针状晶体逐渐长大, 约在 16~18 小时范围内, 发生自爆现象。

“U”形管被炸得粉碎。

若针状晶体经 18~24 小时后不发生自爆现象,则在 NaNO_3 与 NaN_3 界面端以及在 NaNO_3 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 界面端,都生长出大量透明的丛状结晶。

通过上述试验观察可以证实,在一定浓度条件下,特别是在稍高于氯化铅的饱和浓度(即低饱和度)的条件下,保持料液的静止状态,就能创造出晶体的自由扩散,自发成长的条件,使其生成针状 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 结晶。当在 NaNO_3 溶液两端加入 NaN_3 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 两种料液的初期,若不使其出现混浊现象,而在约 2 小时后,通过 N_3^- 与 Pb^{++} 的自由扩散。首先将在 NaNO_3 与 NaN_3 界面端顺器壁周围出现针状透明晶体,且随着时间的延长,即见针状晶体沿 NaNO_3 溶液的界面向内部伸展成长。生成的 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 针状发亮晶体,约在 16~18 小时的成长过程中,会出现自爆现象。因此,可以认为 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 针状发亮晶体,其发生自爆现象需要一定的晶体成长时间过程,且在晶体成长过程中发生自爆现象。又根据米勒斯的实验观察提出:在自行爆炸发生之前可能发生连续弱小的爆炸。当结晶生长的时候,能听觉到细小的爆炸声,这种小爆炸声可在暗室中看到象有小的闪光。在一系列连续的弱小爆炸之后,发生整体的自行爆炸。

综合上述实验资料,不难看出, $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 的形成条件正是在静止状态的自由扩散与低饱和度母液析出结晶的自发生长。

对于发生自爆的原因,各有不同的解释:

有的研究者认为,自爆是由于热机理引起的。即在缺乏晶种下形成过饱和溶液,突然形成大量的表面活泼的微小晶粒,因结晶释热而引起爆炸。因此,自爆现象多发生在大量从晶析出之前的过饱和溶液中。

有的研究者认为,针状结晶是一种不稳定的晶形,或可能由于某些不安定的杂质,如 $\text{Pb}(\text{N}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{N}_3$ 等。外界稍有能量包括自身碰撞破裂,而引起快速反应,其情形与热分解相类似,因而通常在缓慢结晶时容易发生自爆的趋势。

近代有人提出静电的假说。 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 在母液中产生自爆,是由于在生成结晶过程中,大多数结晶尚未长大,就沉于溶液底部,在溶液中留下空位。在沉降的过程中,聚集了静电荷,当达到一定的静电梯度时,发生火花放电,因而发生自爆现象。这仅是一种假说,实际上,在溶液中 $\beta\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ 结晶带电能量大小,并未测出,仅仅观察到有电荷效应。

总之,氯化铅的自爆现象是与结晶生长的最初阶段有直接联系。但是,至今尚没有适当的理论来解释这种现象。因此,需要对结晶生长的最初阶段进行专门的实验研究。

值得注意的是,在氯化铅的结晶过程中,在反应液中加入某种控制剂(一般大多为表面活性物质)。能够有效的制止氯化铅结晶最初阶段的自爆现象。例如,象糊精、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、石墨等或其它的亲水的聚合物。已知这些化合物可以改变很多种无机和有机物的结晶习性。

因此,在氯化铅的结晶过程中,采用各种不同的控制剂(表面活性物质),就能起到抑制氯化铅晶体各晶面相对生长速度的作用,从而为发展氯化铅起爆药新品种,开拓了广阔的途径。

根据控制剂对起爆药结晶过程控制晶体成长的作用机理,可以将控制剂划分为两种类

型。一种控制剂是它与反应溶液不生成盐类，仅在起爆药如氮化铅结晶过程中，吸附在晶体的表面，降低某些晶面的表面张力，起到表面活性剂的作用。即抑制晶体某些晶面的成长速度，使晶体颗粒趋于短柱状或圆球状，改善起爆药的流散性能，又可控制晶体不致生长成具有危险的针状 β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。如糊精、聚乙烯醇等控制剂属之。另一种控制剂则在结晶过程中，可以生成不溶性的金属盐类，该金属盐类可以成为晶核，氮化铅则围绕此晶核而成长，同时又能起表面活性剂的作用。如含羧甲基纤维素钠盐，酒石酸盐类，以及含石墨导电氮化铅等属之。实际上，上述两种类型的控制剂对结晶过程的作用机理，有时也很难严格区分。但是，上述两种类型的控制剂，其结晶原理以及影响晶核生成和晶体成长的诸因素，则基本上是相同的。在一般情况下，前一种控制剂在氮化铅结晶过程中，可以认为是一种“杂质”。它的含量直接影响起爆药的纯度和起爆性能。而后一种控制剂，由于用量甚微成核作用和控制晶形效果好，故可制得纯度较高，流散性能和起爆性能良好的起爆药。同时，尚可改善诸如防静电聚集，降低氮化铅冲击摩擦感度等性能。因此，含后一种控制剂的氮化铅品种是很有发展前途的起爆药品种。

§ 6-8 氮化铅品种系列的发展及其主要特征

如前所述，最初人们认为 β -型氮化铅针状大结晶容易发生自爆现象，增加了生产的危险性，为了避免生成 β -型结晶，人们就设法使氮化铅在析出时生成细小结晶。根据实验结果，使用硝酸铅与氮化钠的较浓溶液，在有较强的搅拌条件下，迅速地在常温下进行化合，这样生成的氮化铅为极细的粉末状。生产这样氮化铅时，虽然减小了自爆危险，但是如将这种氮化铅过滤，洗涤，干燥后去装填雷管，因其颗粒太细，流散性不好，容易聚成小块，面粘在机器和管壁上。不仅不易装填和压药，而且增加其压爆的危险性。

为了改善这种氮化铅的流散性，达到便于装药的要求，最初采用石蜡的苯(或汽油)溶液，均匀地混在氮化铅中。即将过滤后氮化铅，用石蜡的苯溶液进行钝化，然后用绢筛造粒，再经干燥筛选得到可用的产品。该产品通常称为石蜡钝化氮化铅。这种方法虽在氮化铅应用上起了很大的作用。但这个方法既浪费溶剂使工艺复杂，又增加了造粒的不安全性。并且由于氮化铅中加入石蜡惰性物质，而使其起爆力大大降低。见表 6-26 石蜡钝化后随压药压力的增高，其极限药量亦显著地增加。如前所述，未经石蜡钝化的氮化铅，其极限装药量几乎与装药压力无关，当压药压力为 $3000 \sim 4000$ 公斤/厘米²，其起爆力仍无变化。但经石蜡钝化的氮化铅，则起爆力受到显著的影响，例如，含石蜡 1.5~2.0% 的氮化铅，其极限药量随压药压力的增加而增加。

表 6-26 压装石蜡钝化氮化铅与极限药量的关系

$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的压药压力(公斤/厘米 ²)	极限药量(克)	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的压药压力(公斤/厘米 ²)	极限药量(克)
500	0.02	3000	> 0.25
1000	0.02	4000	> 0.25
2000	0.08		

实际上，当压药压力超过 700 公斤/厘米² 以后，就有起爆不完全的现象，如表 6-27 所

表6-27 压药压力对石蜡钝化氮化铅起爆力的影响
(石蜡含量1.68%)

压药压力(公斤/厘米 ²)	十发雷管中完全爆轰的数目	压药压力(公斤/厘米 ²)	十发雷管中完全爆轰的数目
200	10	1100	1
500	10	1500	0

示。同时,水分也可使石蜡钝化氮化铅爆炸不完全。另外,由于石蜡熔点较低(54°C),在高温条件下贮存,可能因石蜡析出而引起瞎火。

为了改进石蜡钝化氮化铅的上述缺点,采用了另外一种生产方法,就是在氯化钠与硝酸铅化合反应时加入糊精以控制氮化铅的晶形和颗粒形成所谓糊精氮化铅。糊精是具有表面吸附活性的物质,糊精溶液的加入可以改变氮化铅晶体上各个晶面上的相对生长速度。在适当条件下,可以获得尺寸均匀的短柱形、圆形或椭圆形结晶。这种糊精氮化铅流散性较石蜡钝化氮化铅好,便于装药。不须再经造粒过程,因而生产条件较为安全,同时其起爆力等爆炸性能虽较纯氮化铅仍有所降低,但比石蜡钝化氮化铅要高的多。见表6-28至表6-33。

表6-28 几种氮化铅的冲击感度比较

落锤 落高 (厘米)	爆 炸 百 分 比 数						雷 汞
	结晶氮化铅		糊精氮化铅		石蜡钝化氮化铅		
	1	2	1	2	1	2	
2.0	8	—	0	4	—	—	56
2.5	36	4	0	4	—	—	96
3.0	60	20	8	24	0	0	100
5.5	100	88	64	60	8	0	—
8.0	—	—	96	100	88	96	—
9.0	—	—	—	—	88	100	—

注:弧形落锤,锤重250克同一落高,试验发数为25发,平行试验两次。

表6-29 几种氮化铅摩擦感度比较

样品名称	结晶氮化铅	糊精氮化铅	石蜡钝化氮化铅
爆炸(%) 摆角			
45°	4	16	8
60°	24	50	52
70°	58	98	64

注:摩擦摆,荷重1.5公斤,两次试验爆炸百分数的平均值。

表6-30 几种氮化铅对特屈儿的极限药量

结 晶 氮 化 铅	糊 精 氮 化 铅	石蜡钝化氮化铅
0.03克	0.06克	0.14克

表6-31 几种氮化铅的火焰感度的比较

样品名称	雷汞	结晶氮化铅	糊精氮化铅	石蜡钝化氮化铅
上限(厘米)	4.5	4.5	<1.5	3.5
下限(厘米)	16	15.5	5.5	7

表6-32 几种氮化铅吸湿性的比较

(在不同相对湿度下存放25天)

样 品 名 称	原始样品水分(%)	吸湿后水分(%)	
		相对湿度65%	相对湿度100%
结晶氮化铅	0	0.01	0.01
石蜡氮化铅	0.01	0.015	0.01
糊精氮化铅	0.2	0.25	0.48

从以上爆炸性能的比较,不难看出,糊精氮化铅较之石蜡钝化氮化铅有较多的优点,这是很大的改进。但是这种氮化铅因含有糊精杂质,纯度低,吸湿性大等缺点。因此起爆力仍较纯度高的氮化铅为低。在用于小型雷管中时,较薄层的氮化铅不足以达到稳定爆轰。

为了克服上述缺点,于1947年制得了聚乙烯醇氮化铅,其方法是在化合时加入聚乙烯醇以代替糊精。聚乙烯醇是一种表面活性剂。它本身化学安定性好,易溶于水。有人认为,其溶液干燥后即形成耐温耐湿的薄膜。它的水溶液粘度较糊精溶液为大,可以加入少量的聚

表6-33 糊精氮化铅耐压试验

压药压力(公斤/厘米 ²)	雷管爆炸百分数(%)
2000	100
2500	100
2700	82.9

乙烯醇而达到良好地控制晶形和颗粒的效果。在适当的条件下,可制得纯度较糊精氮化铅高,形状规则,颗粒均匀,流散性良好的结晶。其结晶为片状或柱状,单个晶体大而近方

形。聚乙烯醇氮化铅的爆炸性能与糊精氮化铅对比如下：其冲击感度略高于糊精氮化铅，爆发点也高于上者。在雷管装药中，对黑索金的极限药量为 0.015 克，糊精氮化铅为 0.03 克，其吸湿性较小，贮存安定性也较好，表 6-34 是在 16~35℃，相对湿度为 96~100% 时贮存的对比。

表6-34 聚乙烯醇氮化铅与糊精氮化铅贮存时吸湿量对比

样 品 名 称	存放时间(小时)	水分增量(%)
糊 精 氮 化 铅	120	0.53
聚 乙 烯 醇 氮 化 铅	120	0.021

聚乙烯醇氮化铅虽有上述一些优点，但在制备过程中，容易生成片状的结晶，这种锐利的片晶处理时容易破碎，引起意外发火。同时，聚乙烯醇氮化铅的静电感度比较高，有的资料介绍它的静电感度比较敏感的斯蒂芬酸铅还要高，因此，在一定条件下限制了它的使用。

羧甲基纤维素氮化铅

羧甲基纤维素氮化铅是在糊精氮化铅和聚乙烯醇氮化铅的基础上发展起来的另一种氮化铅起爆药的品种。含有羧甲基纤维素的氮化铅起爆力比糊精氮化铅大（在起爆 60 毫克黑索金基本装药所需极限装药量，前者为 25 毫克，后者为 90 毫克）。结晶形状比聚乙烯醇氮化铅好，无粉末和结晶碎片生成。羧甲基纤维素氮化铅可以在常温下制备，这样能够防止母液放出有毒的氮氢酸和析出易自爆的氮化铅结晶。此法制得的氮化铅假密度大，在 25℃ 时生产的氮化铅假密度为 1.6 克/厘米³，流散性能良好，它的纯度可达 95~99%。美国 1968 年订的军事标准中，把含有羧甲基纤维素氮化铅称为 RD-1333。

在氮化铅的结晶过程中，加进羧甲基纤维素 $[(C_6H_7O_4)_nOCH_2COOH]$ 。通常使用的是它的钠盐，白色粉末，能溶于水中而生成粘性溶液，其作用机理与糊精和聚乙烯醇等控制剂的作用有些不同。在制取含羧甲基纤维素氮化铅时，系采用羧甲基纤维素的钠盐 $[(C_6H_7O_4)_nOCH_2COONa]$ 溶液。它在氮化铅的结晶过程中，可以生成不溶性的羧甲基纤维素金属盐，此金属盐可以成为晶核，氮化铅则围绕此晶核集聚成长，成为一定特性的密致的起爆药颗粒，羧甲基纤维素均匀的排列在起爆药颗粒中。而糊精和聚乙烯醇等控制剂则不能生成盐，仅是作为结晶的表面活性剂，在氮化铅的结晶过程中吸附在氮化铅晶体的表面。

在制备羧甲基纤维素氮化铅时，反应溶液的浓度，反应温度等影响结晶过程的诸因素同样对产品的爆炸性能产生重要影响。溶液中含有爆炸物重量 0.01% 的羧甲基纤维素就能收到效果。通常使用的范围是 0.1~1%。使用大量的羧甲基纤维素，如 3~5% 制备的产品可用于延期目的。

由于羧甲基纤维素是高分子化合物，因此它的聚合度（或分子量）对结晶过程也有重要影响。采用羧甲基纤维素的聚合度（或分子量）要在一定的范围。分子量较高，制备的溶液粘度也较大，影响起爆药的物理性质。用较低比例的高分子量羧甲基纤维素或较高比例的低分子量的羧甲基纤维素的制备起爆药，其性质基本相同。

含羧甲基纤维素氮化铅的制备工艺,是将醋酸铅水溶液和氯化钠水溶液,在一定时间内,同时加入经强力搅拌过的羧甲基纤维素钠水溶液,在 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 下,继续搅拌10分钟,母液用倾析法移出。产品用水和酒精洗涤脱水,干燥后即得。

除上述品种外,氮化铅尚可用投加晶种或不加控制剂而控制反应条件的方法,直接制造结晶氮化铅。这种结晶氮化铅纯度比糊精氮化铅高,流散性好,不吸湿,火焰感度较糊精氮化铅好,起爆力比糊精氮化铅大。装于雷管中起爆特屈儿极限药量为40毫克,而糊精氮化铅为90毫克。

粉末氮化铅

它是具有较小颗粒($3\sim 5$ 微米)的非控制剂的纯氮化铅。它是通过仔细地控制反应液温度、浓度、pH值和其它条件而制得。它的制备方法是将含有较高浓度的氯化钠溶液,快速地加到有机械搅拌和保温在 30°C 左右,并且需要有稍过量的硝酸铅溶液中而制得的,纯度在99%以上。由于它的晶体细小,流散性较差,故不适于装填一般的雷管。但用做高速电雷管中作为起爆剂则是合适的。

导电氮化铅

含控制剂或无控制剂的氮化铅品种大多为绝缘体,直接用电脉冲起爆比较困难。为了提高电感度,故试制成具有导电性能的氮化铅品种。

导电氮化铅是属于导电性质的一种起爆药。它的主要特征是将非导电性的起爆药,通过加入具有导电性的粉末状物质,利用化合方法,使导电物质包复在起爆药晶体内部,使其具有导电性质。但一般导电良好的金属粉末,在化合温度下和在空气中易于氧化而生成相应的氧化物。这种氧化物不易保证导电药电性能的稳定性。为此,采用碳成分为导电物较好。碳在化合温度及空气中是很稳定的,但在碳黑和乙炔黑中结晶,因其非晶体的比例不定,故电阻大,导电性能不稳定。而石墨具有规则的层状构造,晶体呈片状,电流易沿片状结晶通过,故为良好的导电体,电流系数为 $6.3\times 10^{-4}\sim 1.13\times 10^{-3}$ 欧姆·厘米。同时,石墨在 500°C 以上才能被氧化,熔点为 3700°C 。因此,具有良好的导热与导电性能。导电氮化铅的制备,是将石墨经超声波振荡,使其均匀地悬浮在硝酸铅的水溶液中,化合温度保持在 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ 与氯化钠化合,这样可以得到以石墨均匀包复在氮化铅的晶体内部,具有导体性质的导电氮化铅起爆药。

基于氮化铅的起爆力强,爆轰成长极为迅速这一突出优点,为了改善氮化铅的火焰、静电以及机械冲击等性能,使之更能适应于现代武器不断发展的各种需要,近来又有利用“包结”化合的原理,将氮化铅与具有某些特性的其它单质起爆药,通过共同沉淀或包结化合,形成包结化合物或复盐,就能更充分的发挥它们各自某些方面的特殊性能。可以预料,在这一方面随着科学技术的发展,将会创造出更多的新品种,不断满足火工品对起爆药的要求,有关复盐、包结化合物类起爆药,将在第十二章专门叙述。

为了适应雷管小型化发展的趋势,研究者们提出了一系列的氮化铅新品种进行试验,确定它们的物理、化学和爆炸性能。现列表6-35简介,以供参考。

表6-35 国外各种氮化铅性能的比较

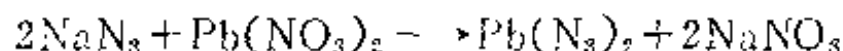
序号	性 能	糊精Pb(N ₃) ₂ (I型)美国	应用Pb(N ₃) ₂ 英 国	胶质Pb(N ₃) ₂ 美 国	PVAPb(N ₃) ₂ 英 国	RD-1333 英 国	糊精胶质Pb(N ₃) ₂ 美 国	RD-1343 英 国	RD-1352 英 国
1	颜 色	浅黄色	白 色	白 色	白-浅黄色	—	—	—	—
2	氮化铅(%)	92.7	98.1	99.9	98.0	98.7	95.3	95.5	94.5
3	总铅量(%)	69.3	71.5	71.67	76.6	71.06	69.99	—	—
4	颗粒大小平均(μ)	24.5	55.0	3.4	19.0	34.5	1.74	—	—
5	表观密度(克/毫升)	1.83	—	0.85	—	1.6	—	1.2~1.6	2.3
6	密度(在1500磅/英寸 ² 下, 克/毫升)	3.14	3.31	—	3.81	—	—	—	—
7	砂 试 值	13.8②	—	15.0②	—	—	—	—	—
8	爆点(5秒)(°C)	340	350	344②	340	315	—	—	—
9	撞击感度, 皮卡汀尼兵工厂仪器 2 公斤落锤 落锤(英寸) 装药量(毫克)	4~6 28	2 37	2~3 25	4~5 30	5 23	3~6 18	—	—
10	矿物局仪器, 2 公斤(厘米)	13~28	30	—	13~16	15	—	—	—
11	皮卡汀尼兵工厂仪器, 落锤500克(英寸) 装药量(毫克)	12 28	— —	6 —	18 31	15 21	—	—	—
12	矿物局仪器, 落锤500克(厘米)	100	—	35	100	100	—	—	—
13	真空安定性(平均), 100°C释放气体(毫升/克40小时) 120°C释放气体(毫升/克10小时)	0.32 0.46	— —	— —	0.20 0.44	— 0.43	— —	— —	— —
14	100°C热试验, 在8小时中样品失重 在48小时中样品失重 在96小时中样品失重	— 0.34 0.39	0.11 0.08 0.16	— — —	0.12 0.13 —	0.30 0.30 0.30	— — —	— — —	— — —
15	起爆M47雷管中60毫克黑索金基本装药 所需的极限药量(毫克)①	90	25	—	30	25	—	—	—
16	在RH=96%室温的吸湿性 (56小时中的 增重%)	1.18	0.07	0.02②	0.03	—	—	—	—
17	溶解度(克/100克水) 在约10°C 在约35°C	0.056 —	0.019 0.032	— —	0.017 0.041	— —	— —	— —	— —
18	在50%酒精中 在约35°C溶解度	—	0.009	—	0.022	—	—	—	—

① 氮化铅系中间装药, 用15毫克NOL-130混合药(碱性LTNR40%, 氮化铅20%, 四氮烯5%, 硝酸钡20%及硫化锑15%)作起爆药, M47全部装药压力均为15000磅/英寸²;

② 此值在PATR255(1932)。

§ 6-9 氮化铅的制造原理

氮化铅是由硝酸铅或醋酸铅的水溶液与氮化钠的水溶液作用而得。其反应式为：



该反应为复分解反应，反应速度极快，瞬间即在反应液中析出白色氮化铅沉淀，制备中为了满足产品在使用中必须具有良好流散性的要求。因此，控制产品在结晶过程中，正常的生成和成长，以制出纯度高，起爆力强，形状规则，颗粒大小较均匀的产品，乃是氮化铅生产的技术关键。石蜡钝化氮化铅已被淘汰。因此，以下介绍氮化铅系列中其余几个品种的制造工艺。氮化铅系列中各品种的制造原理基本是共同的，只是在方法上有所区别。为了重点深入地讲述氮化铅生产工艺的基本原理，我们将以无控制剂氮化铅的生产工艺为典型，讨论影响氮化铅晶核生成与晶体成长的诸因素，并在此基础上介绍糊精、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等表面活性剂在制备氮化铅中的作用和特性。

一、氮化铅工艺原理及工艺条件的论证

结晶体的形状和大小，决定于晶体本身结构和结晶过程。由于晶体在不同的晶面上具有不同的表面张力，因此，在晶体形成过程中各晶面的成长速度亦不相同，由此产生了各种形状的结晶。若能改变各晶面的表面张力，即会引起结晶形状的改变。同时，在反应过程中，若能控制影响晶核生成与晶体成长的诸因素，如反应温度，溶液浓度，结晶母液的过饱和度，加料速度，搅拌条件，杂质吸附等，也可以改变结晶的形状和颗粒的大小。为了制得具有一定晶形和良好流散性能的氮化铅产品，就要对上述各种因素进行适当的控制。

氮化铅的生成反应是一种离子反应。即： $\text{Pb}^{++} + 2\text{N}_3^- \rightarrow \text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 反应液中的 Pb^{++} 与 N_3^- 两种离子互相碰撞的结果。因此，氮化铅的结晶过程，即晶核生成与晶体成长的原理，和一般物质的结晶原理基本上是相同的。

在反应液中，氮化铅晶核生成与晶体成长的过程，必须具有和维持一定的推动力或过饱和度，即结晶必须在过饱和状态下才能进行。而该推动力又和反应液中的 Pb^{++} 与 N_3^- 的离子浓度或母液的浓度有着直接的关系。换句话说，只有在反应液中， Pb^{++} 与 N_3^- 的离子浓度积超过或大于 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在溶液中，该温度下的溶度积，即 $[\text{Pb}^{++}][\text{N}_3^-]^2 > K_{sp, \text{Pb}(\text{N}_3)_2}$ 时，才能推动氮化铅晶核的生成和晶体的成长。同时，由于晶核与晶体的表面能不同，晶核的表面能大，而晶体的表面能小。因而晶核生成条件比晶体成长条件，所需要 Pb^{++} 和 N_3^- 离子的过饱和度更大一些。也就是说， Pb^{++} 与 N_3^- 的离子浓度在反应液中的过饱和度越大，晶核就越易生成。反之， Pb^{++} 与 N_3^- 的离子浓度在反应液中的过饱和度越小，则不利于新的晶核生成，而利于已生成的晶体长大。

根据上述机理，欲想得到结晶颗粒较大的氮化铅，就必须在化合反应中，注意控制结晶成长的条件。也就是控制 Pb^{++} 与 N_3^- 离子浓度的过饱和度。若该过饱和度小，则生成和成长都慢，而生成较成长速率更慢，因此，易得到大颗粒结晶。若该过饱和度大，结晶的生成和长大均加速，则得到大小不均，形状不规则的结晶。因此，控制 Pb^{++} 与 N_3^- 离子浓度在较低的过饱和度，是获得形状规则，尺寸较大结晶的主要条件。用人工加入晶种的方

法, 可以大大降低开始结晶时的过饱和度。结晶颗粒可以通过加入晶种的数量来控制, 在预先加入一定量氯化铅晶种的过饱和水溶液中, 不断缓慢加入硝酸铅和氯化钠溶液时, 加入的后二种溶液极大部分是使原来的晶种逐渐规则成长, 很少生成新的晶核。加入晶种的量过多时, 若加入料液不足, 晶核得不到充分的成长, 得到的结晶形状不规则而细小。加入晶种过少, 则加入料液相对的过剩, 母液过饱和度增大, 同样出现结晶不规则, 不均匀的现象。因此, 在反应过程中, 适当控制影响晶核生成和晶体成长的诸因素, 就成为确定和选择氯化铅工艺条件的依据。

1. 原料溶液浓度对氯化铅结晶的影响

硝酸铅与氯化钠两原料的浓度, 对氯化铅反应晶核生成的速度有很大影响, 因为 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的反应速度决定于 NaN_3 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 两种原料溶液的浓度。



根据质量作用定律, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 的反应速度为:

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{NaN}_3]^2$$

式中 $\frac{dx}{dt}$ ——在一定浓度下的反应速度 (克分子/升·分);

k ——反应速度常数;

$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 及 $[\text{NaN}_3]$ 分别表示硝酸铅与氯化钠的浓度 (克分子/升)。

所以原料浓度越大, Pb^{++} 与 N_3^- 离子碰撞的机率就越大, 则越易生成大量晶核, 影响晶体成长, 导致生成细小结晶氯化铅。实践证明, 氯化铅晶体的大小随原料溶液浓度的增加而减小。若以 10% 氯化钠和 15% 硝酸铅生成氯化铅结晶时, 则得到在显微镜下很难看清晶形的粉末。若反应溶液浓度太小, 显然利于晶核成长, 可是溶液中过饱和的溶质量少, 但晶体成长速率大为减弱, 这样又带来生产能力降低, 反应设备庞大等一系列缺点。因此, 溶液浓度要适当。根据实验证明: 反应溶液浓度不同, 不仅结晶尺寸不同, 同时晶体形状亦有一定的差异。如表 6-36。

当浓度为 1:1 时, 则生成 0.06~0.075 厘米的针形晶体。若为较浓的溶液时, 则生成同样形状的晶体, 但尺寸却较小, 若采用的浓度为 10:15 时, 已明显看出生成的是由一些

表6-36 溶液浓度对 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 晶体尺寸的影响 (21~23°C)

浓 度 (%)		晶体外形	晶体尺寸(厘米)
NaN_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		
1	1	针 形	0.060~0.075
1	15	针 形	0.035~0.053
10	1	针 形	0.052~0.067
5	5	—	0.022~0.035
10	15	块状聚晶	—
30	30	—	—

在显微镜下几乎很难辨清的晶体聚合而成的晶体块。在这种情况下, 仅可能发现个别长为 0.002~0.003 厘米的针形晶体。当浓度约为 30:30 时, 则单独的晶体已不可能看出。

又根据制取糊精氮化铅的反应溶液的浓度试验得知: 在正常条件下, 氮化钠为 3%, 硝酸铅为 8%, 糊精为 5%, 所得氮化铅的晶体为短柱状, 其尺寸为 0.06~0.08 毫米。同样, 反应溶液浓度不同, 晶体形状和结晶尺寸也有一定差异。如表 6-37 所示。

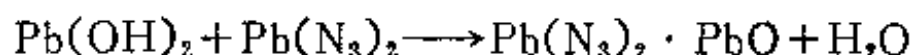
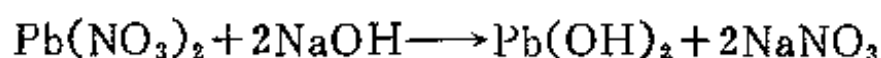
表 6-37

序号	试验温度(°C)	反应溶液浓度(%)		结晶特征	晶体尺寸(毫米)	假密度 (克/厘米 ³)
		NaN ₃	Pb(NO ₃) ₂			
1	55~65	1.5	5.0	短柱状	0.064×0.04	1.46
2	55~65	1.5	15.8	短柱状	0.04×0.03	1.39
3	55~65	5.9	5.0	短柱状晶体粘连	0.06×0.03	1.24
4	55~65	8	8	片状, 不结实, 粘连	0.04×0.02	0.46
5	55~65	2.8	16.1	短柱状	0.03×0.016	0.86
6	55~65	5.9	15.8	极细短柱状粘在一起	0.03×0.015	0.45

从表中可看出, 提高 NaN₃ 溶液浓度对晶体影响较为显著。

2. 反应溶液的 pH 值对氮化铅结晶的影响

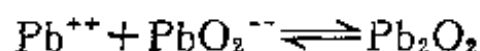
反应溶液的酸碱度, 对生成氮化铅的晶型及其杂质含量有着密切的关系。在一般情况下, 酸性介质中容易生成针状结晶, 且易使氮化铅分解而产生氮氢酸 (HN₃)。在碱性介质中则生成短柱状结晶, 但也会生成碱性氮化铅, 而降低氮化铅的纯度。



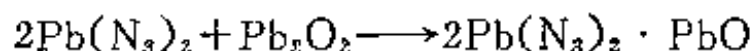
因为, 氢氧化铅是两性氢氧化物, 它可以电离析出 H⁺ 离子, 亦可电离析出 OH⁻ 离子。



在碱性溶液中 OH⁻ 离子与 Pb(OH)₂ 电离生成的 H⁺ 离子结合生成 H₂O, 而使平衡向左移动, 生成更多的 PbO₂²⁻ 离子。反之, 在酸性溶液中, 则 H⁺ 离子与 OH⁻ 离子结合, 而使平衡向右移动, 生成更多的 Pb⁺⁺ 离子, 因此, 在酸性介质中, 将有利于氮化铅生成。在碱性溶液中, 由于 PbO₂²⁻ 离子存在, 则 PbO₂²⁻ 与 Pb⁺⁺ 离子反应。



生成的 Pb₂O₂ 又和 Pb(N₃)₂ 生成复盐 (碱性氮化铅)。



碱性氮化铅的生成, 无疑地要降低产品的纯度, 影响其起爆力和火焰感度。因此, 控制反应介质的 pH 在 6~7 较为合适。这样化合得到的氮化铅, 我们称为中性溶液条件下

的产品（实际上，由于 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的酸性影响，最后反应的母液仍显弱酸性），其纯度大约在 97~98%。为了得到更高纯度的氮化铅，还需要在 NaN_3 溶液或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入适量的稀硝酸，使 NaN_3 溶液的 $\text{pH} = 8 \sim 9$ ； $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 。在此条件下化合，得到的氮化铅称为酸性条件下的产品，其纯度可达 98% 以上。反应母液的 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 。而在碱性条件下的产物，即在 NaN_3 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入适量的 NaOH 溶液，在这样条件下化合得到的氮化铅，由于含有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 等杂质，其纯度将在 95% 左右，甚至更低。

一般认为，在碱性介质条件下，生成的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为极细微的颗粒，被吸附在生成物氮化铅结晶的端面上，从而起到降低晶体端面的成长速度的作用，使结晶侧面在垂直方向有较充分的成长。因此，可以认为在碱性介质条件下，生成的氮化铅易成短柱状，颗粒亦比酸性介质条件下要大的很多。然而，生成的杂质的一面也是不能忽视的。

3. 反应温度对氮化铅结晶的影响

由于硝酸铅与叠氮化钠在溶液中的化合反应非常迅速，因此，温度对反应速度的影响远不及温度对结晶过程的影响显著。如前所述反应温度决定 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 在溶液中的溶解度，也直接影响到 Pb^{++} 和 N_3^- 的过饱和度。同样的 Pb^{++} 和 N_3^- 的离子浓度下，温度增高时，其饱和度变小，有利于已生成的晶核成长，而不利新的晶核的生成，故可使结晶长大。一般认为，微小的结晶比较大结晶具有更大的溶解度，因此，当微小结晶与较大结晶同时存在于溶液中时，如果溶液对较大结晶是饱和的，但对于小晶体则未饱和，于是小晶体先溶解，而后又在较大晶体表面上重新析出，促进晶体长大。因此，温度高了氮化铅结晶颗粒大。但是，反应温度过高，则易使生成的氮化铅发生水解，生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 和碱性复盐，影响氮化铅的纯度和铅含量。

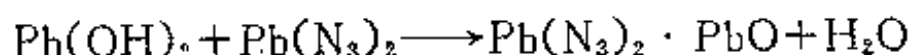
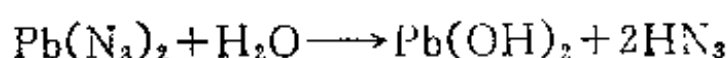


图 6-12 为不同的反应温度对氮化铅纯度及铅含量的影响曲线。从图中可知，反应温度高于 75°C 以上时，氮化铅纯度降低，铅含量提高，从显微镜观察，氮化铅无棱角，表面上附着白色絮状物，即可能是氢氧化铅和碱性复盐。若温度超过 80°C，则有部分 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 开始分解。

相反的，如果反应温度低，则溶液的过饱和度大，有利于晶核形成，使晶体成长速率减慢，使氮化铅结晶颗粒细小。

4. 搅拌对氮化铅结晶的影响

搅拌是影响结晶均匀性，大小和形状的重要因素之一，搅拌的目的是使 Pb^{++} 及 N_3^- 离子很快的扩散，不致造成局部的 Pb^{++} 和 N_3^- 的浓度过高。同时搅拌亦可以破坏晶液界面之间的滞流层，可以提高晶核成长速度。

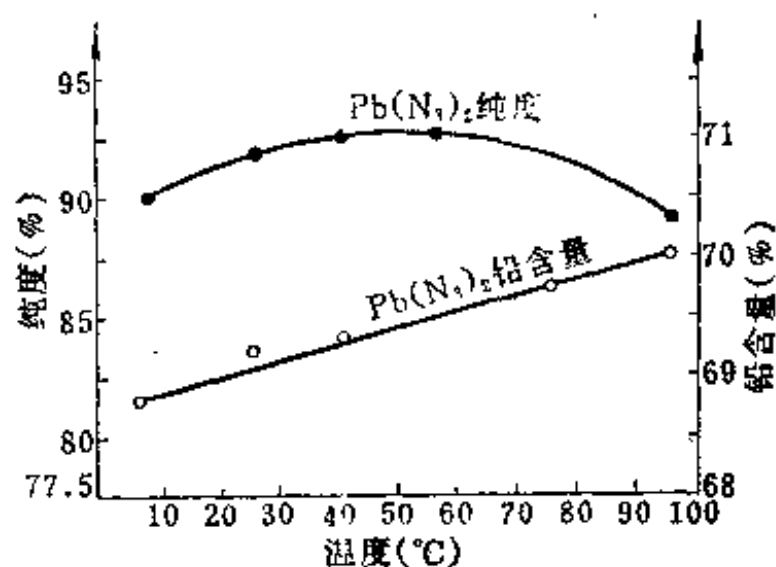


图 6-12 反应温度对氮化铅纯度及铅含量的影响曲线

若不搅拌或搅拌极微弱,则各处溶质的浓度不一样,所生成的结晶虽然较大,但形状不规则,大小参差不齐。相反的若搅拌过于强烈、虽然溶液可均匀,但对制造起爆药来说,强烈搅拌是危险的,起爆药由于高速旋转与器壁摩擦,撞击有可能引起爆炸。同时,搅拌强度高利于晶核生成,有碍于成长,并会把大颗粒晶体打碎,所以搅拌强度要适当。

5. 加料方法与加料时间的影响

加料方法有单加料和双加料。单加料为糊精氯化铅制造的方法,双加料即为先在化合器内加定量水及部分硝酸铅,搅拌均匀后,两种料液同时等速加入。在一般情况下,采用双加料的方法,所得产品的纯度较单加料要高,假密度亦稍高一些。

为保证物料分布均匀,尚可采取多点加料,同时加料管的位置对准搅拌器浆叶的端部,因为浆叶端部的线速度比中心部分大,而使加入的物料能在运转中分布均匀。如果集中在搅拌轴附近加料,容易产生集聚现象,使晶核增多。而使结晶颗粒小。

加料时间的影响

若加料速度过快,一方面不能很好的搅拌均匀,造成局部浓度不均匀,使结晶成长条件不一致,对结晶形状及均匀性都是不利的。另一方面加入的物料还没有来得及在原有的晶核上沉淀下来,而又析出成为新的晶核,这种细小的结晶可能溶解,也可能继续成长,故结晶的大小就不均匀。相反,加料速度放慢有利于晶体均匀的成长。但加料时间过长,必然要使生成的氯化铅的水解作用增加,使产品的纯度和得率下降。若采用多点加料就能大大减少加料时间。

6. 杂质的影响

杂质主要是由氯化钠溶液中带入的 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,蒸馏水中的 Cl^- 以及产品水解生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 生成碱性复盐等。这些离子在反应溶液中可能生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 、 PbCl_2 等。它们直接影响到氯化铅的纯度,使铅含量提高,至于这些杂质对氯化铅晶形的影响尚需进一步研究,一般认为,这些杂质对晶形无显著影响,但可使晶体成长速率减慢。

工艺条件对氯化铅结晶过程的影响因素还有许多,如蒸馏水的水质和水量等,这里不再一一列举。在上述的各条件中,也有主次之分。一般说来,溶液的浓度,反应液的酸碱度,反应的温度,搅拌情况等又较为主要,各因素间互相影响,互相制约,所以不能孤立起来考虑问题。

二、氯化铅的工艺流程

制造氯化铅的工艺过程分为原料配制、化合、洗涤、脱水、干燥筛析等工序。其流程如图 6-13 所示。

1. 氯化钠溶液的配制

在氯化钠生产过程中,不可避免的会含有过量的碱类杂质。如由于反应不完全,出料后酒精洗涤不充分等原因,产生过量的 NaOH 和 Na_2CO_3 杂质,以及水合肼溶液中带入未除尽的 Na_2SO_4 杂质等,这些杂质影响氯化钠的纯度和质量。因此,在氯化钠溶液的配制之前,需要对氯化钠进行精制,除去碱类杂质。精制的方法是在配制 NaN_3 溶液时,加入 7~10% 的硝酸钡溶液,使碱类杂质生成碳酸钡,硫酸钡沉淀,在过滤时同某些机械杂质一并除去。

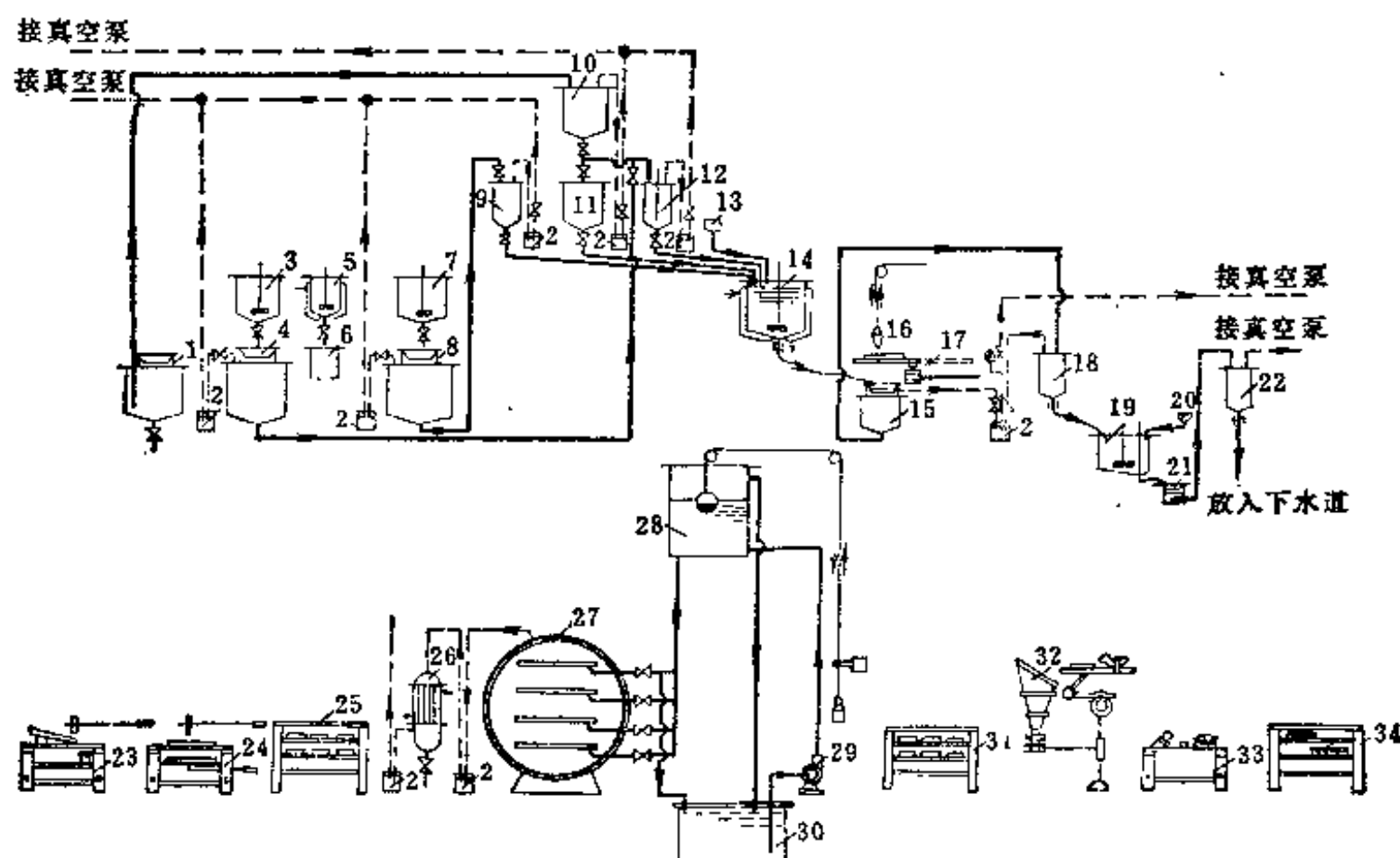
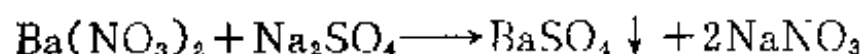
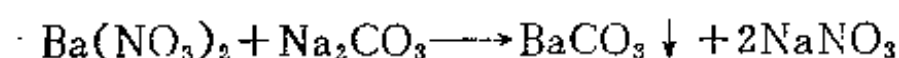


图6-13 制造氯化铅的工艺流程图

1—净化过滤器；2—安全瓶；3—氯化钠配料槽；4—氯化钠过滤器；5—硝酸钡配制槽；6—硝酸钡贮槽；7—硝酸铅配制槽；8—硝酸铅过滤器；9—硝酸铅计量槽；10—净水计量槽；11—计量槽；12—氯化钠计量槽；13—加控制剂漏斗；14—化合器；15—过滤器；16—吊滤袋装置；17—铅盘；18—母液接受槽；19—母液销毁槽；20—加酸漏斗；21—过滤器；22—废酸槽；23—分盘工作台；24—耙药台；25—预烘药架；26—冷凝器；27—真空干燥器；28—高位水箱；29—水泵；30—热水槽；31—晾药架；32—倒药机；33—测假密度台；34—产品存放架。

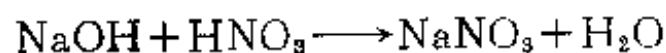


检查溶液中碱类杂质是否除尽的方法，是将样品过滤后向滤液中加入硝酸钡溶液，若出现混浊说明仍有碳酸根存在。如果没有沉淀，则证明碱类杂质除净。然后再根据情况补足所需的蒸馏水，使其浓度符合要求，此时再向溶液中加入10%氢氧化钠溶液，使氯化钠溶液含碱量0.005~0.04%。以保证反应时的pH值在6~8之间。

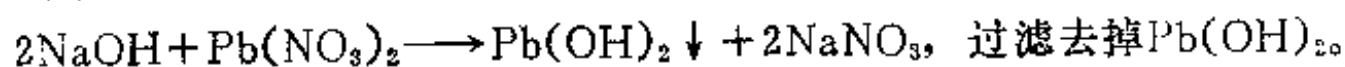
2. 硝酸铅溶液的配制

配制硝酸铅溶液所用的设备和配制氯化钠溶液一样，但绝对不能互用。

配制操作开始时，先向设备中加入计算量的蒸馏水，在搅拌的情况下加入硝酸铅，待硝酸铅全部溶解后，向其中加入10%氢氧化钠溶液以中和其所含的游离硝酸。



当硝酸被氢氧化钠中和完全以后，过量的NaOH就和硝酸铅反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀。



3. 化合工序

化合工序是氯化铅生产的关键工序，在该工序中严格控制影响氯化铅结晶过程的各个因素，即可生产出符合要求的结晶产品。

化合所用的化合器是不锈钢圆筒形容器，它装有搅拌器和蒸汽-水夹套，化合器有斜底或圆底两种，出料口用橡皮管连接通到过滤、洗涤工序。

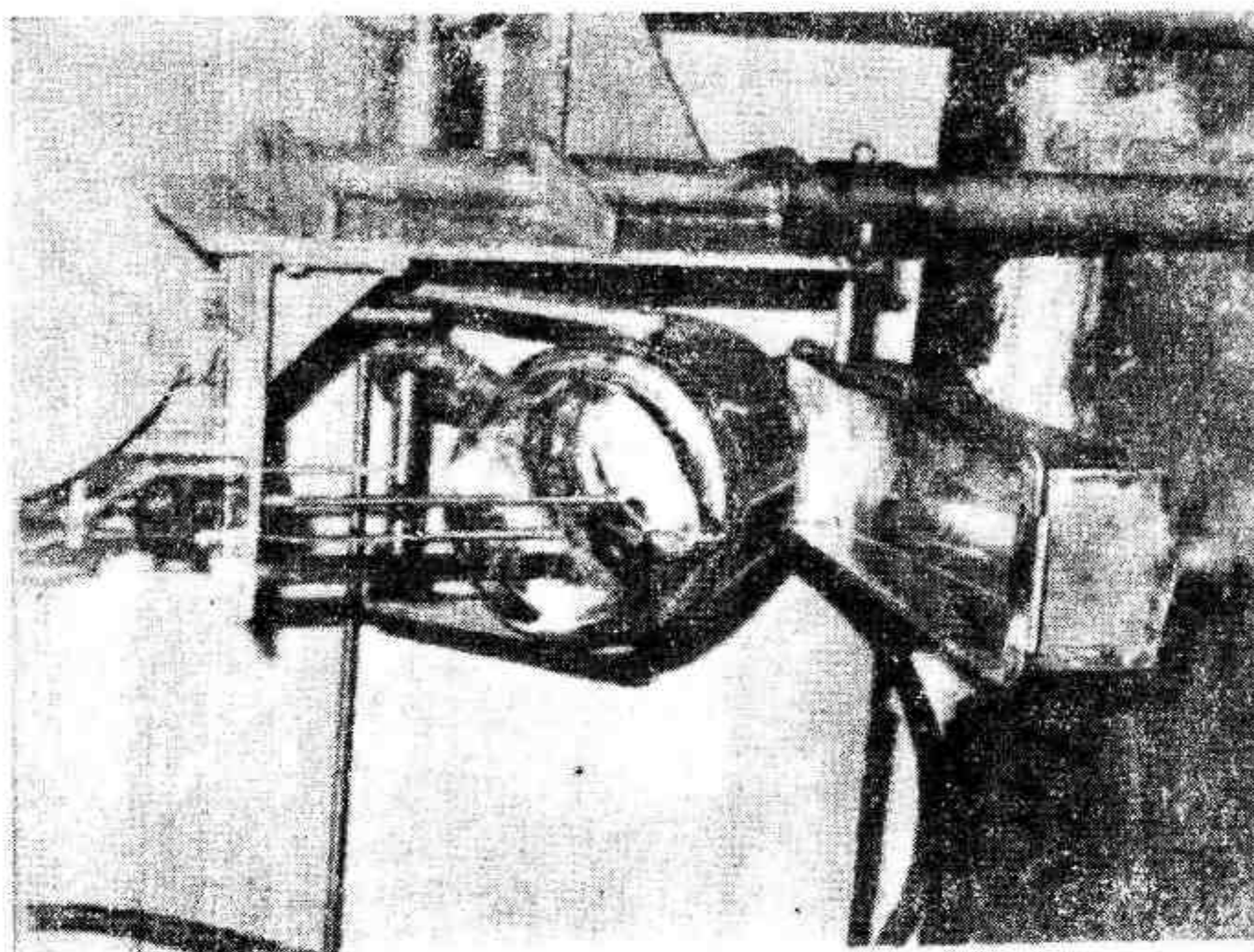


图6-15 制造氮化铅和其它起爆药的反应器

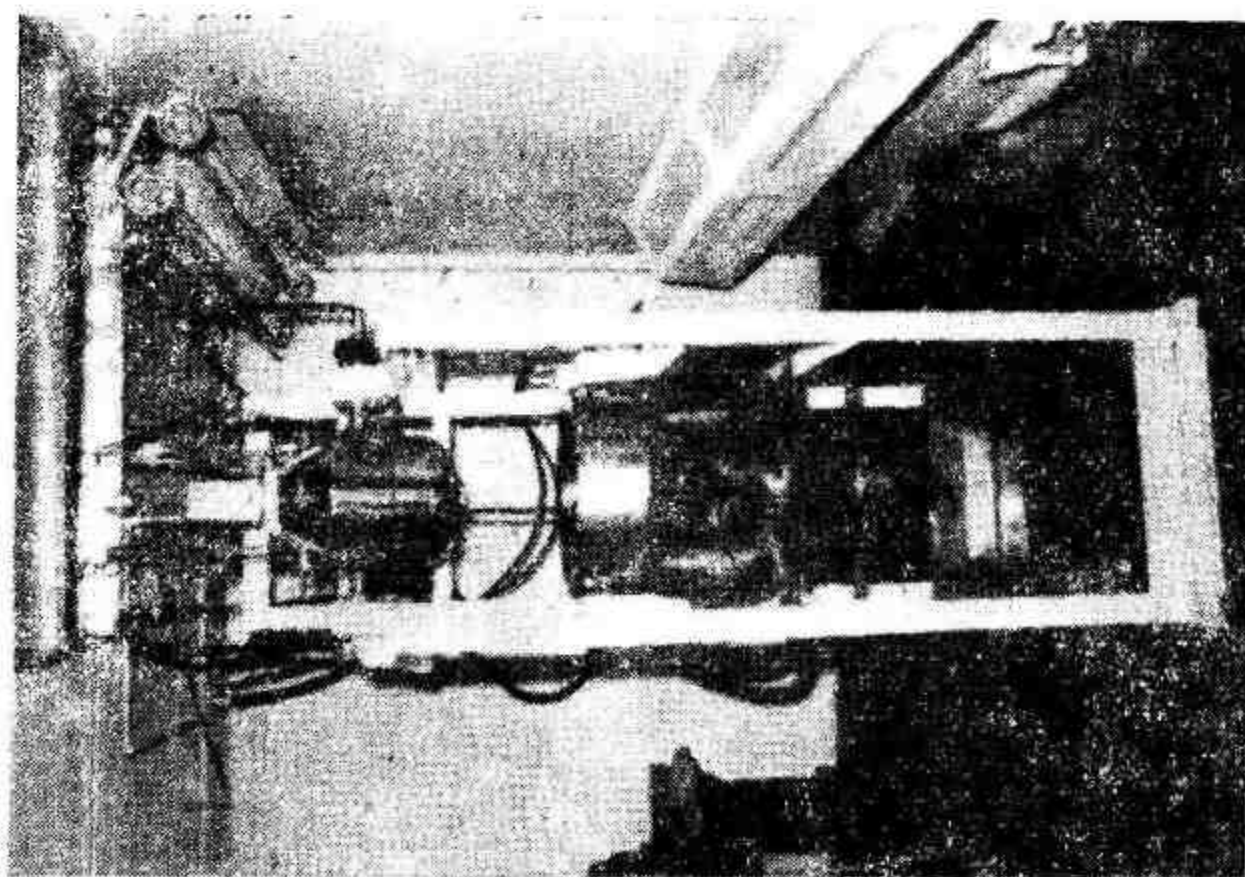


图6-14 皮卡汀尼兵工厂的起爆药生产设备

工作开始，将配制成一定浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液放入化合器内（单加料方法）。开动搅拌器，加热到需要的温度时，均匀地加入 NaN_3 溶液，记下加料的时间。双管加料方法是将硝酸铅和氯化钠溶液同时均匀地加入到盛有一定蒸馏水的化合器内。加料完毕，继续搅拌几分钟，即可出料，将氯化铅及母液同时放到过滤器内进行过滤和洗涤。

近年来，国外生产氯化铅类起爆药的设备多采用联合装置，即依据重力自由流动的形式将化合器内的产品用倾析法，流入过滤器、洗涤、空气烘干、筛分等组成联合生产线，简化工艺缩短流程，其联合装置如图 6-14 所示。化合反应器的形式和结构如图 6-15 和图 6-16 所示。

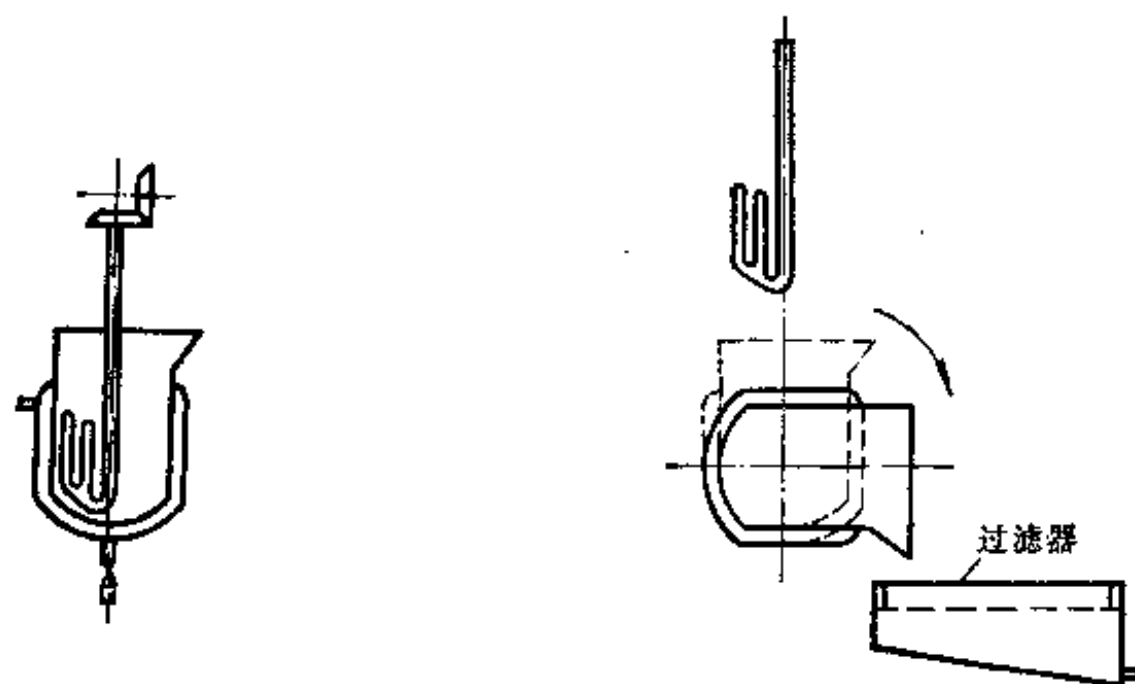


图6-16 化合反应器结构示意图

若在化合过程中采用加晶种的方法制取结晶氯化铅时，则需在反应介质中，预先加入一定颗粒大小和数量的氯化铅晶种，以利于氯化铅晶体的成长，在严格控制影响结晶的诸因素下，可制得短柱状结晶氯化铅，其纯度可达 98% 以上，结晶尺寸一般在 0.05~0.08 毫米。颗粒均匀，流散性良好。

同时，在化合工序中亦可采用不加晶种的方法制取，即在反应前先加入一定量稀硝酸铅溶液，然后以一定速度加入需要量的氯化钠溶液，使反应液生成一定量的氯化铅，然后，同时加入氯化钠和硝酸铅溶液，在严格控制影响结晶过程的诸因素条件下，亦可获得同加晶种法一样的结晶氯化铅。

按一般技术要求，制造结晶氯化铅时，氯化钠溶液的浓度可在 3~10% 的范围内，硝酸铅溶液的浓度可在 6~15% 范围内。在溶液中可根据需要分别加酸或加碱。化合的温度可在常温到 70℃ 的范围内，加料完了后，继续搅拌时间可在 5~10 分钟的范围内，搅拌速度可在 70~100 转/分的范围内。

在这一工序操作中，应特别注意加料速度，加料比例，反应温度及保温和降温时间的控制，如前所述，这些操作，对氯化铅晶体生成和成长以及生产安全都有密切关系。在上述技术要求的范围内变动其中的具体条件，就可制造出各种不同纯度，各种不同大小颗粒的氯化铅。

该工序的操作具有一定危险性，故应将化合器置于防爆室内。

4. 过滤、洗涤

洗涤的目的主要是洗去氯化铅内的硝酸根离子 (NO_3^-) 及其它杂质。过滤和洗涤是

在同一设备中进行,所用的设备为不锈钢制的真空过滤器,在过滤器上铺有绢布作过滤介质,在过滤介质上面放一个滤袋,滤袋能被一个在室外操纵的滑轮小吊车吊起,移动。将滤袋等放好后,即可将化合器内物料放到过滤器上,开始抽滤除去母液,真空度在500~750毫米汞柱,抽去母液后用水洗涤数次,直到洗涤废水中无 NO_3^- 为止。然后,再用酒精浸润脱水,以减低其中水分以便干燥。抽干后,用吊车将滤袋吊出,倒在药盘上,然后送到干燥工序进行干燥。

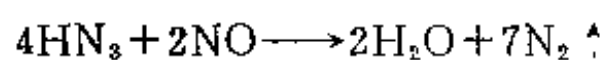
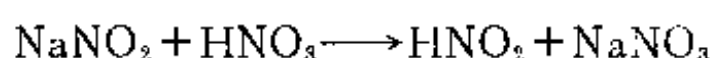
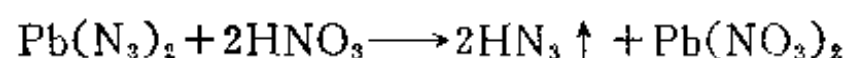
过滤洗涤和化合一样,都属危险作业,故应采用隔离操作。

5. 干燥

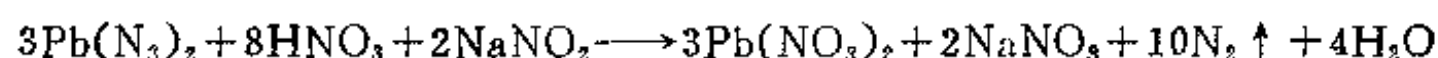
氯化铅干燥在单独的干燥工序内进行,所用干燥器为真空干燥器,干燥时间可在1~2小时,干燥温度为50~60°C,真空度可在500~750毫米汞柱。

6. 母液与洗涤液的销毁

母液中含有少量颗粒微小的氯化铅结晶和溶解于母液的氯化铅。这种母液应及时销毁,以防冷却时析出危险的针状结晶。销毁的方法一般用硝酸分解氯化铅,但由于分解时放出 HN_3 气体,故需在销毁过程中,预先加入亚硝酸钠溶液,使亚硝酸钠溶液和硝酸反应生成亚硝酸,将 HN_3 分解,其反应为:



综合上述反应:



为鉴定母液是否销毁完全,可用3% FeCl_3 溶液进行检查,如果没有销毁完全,则会生成红色的迭氮化铁。



三、氯化铅的废水处理

氯化铅生产废水中处理的对象是 Pb^{++} 和 N_3^- 离子。氯化铅生产中的废水主要来自母液,洗涤和清洗化合器、洗涤工具以及冲洗地面所产生的废水。这些废水中含有大量的铅离子和少量的迭氮化合物。根据测定得知糊精氯化铅生产废水的水量,有毒物质的含量如表6-38。

表6-38 氯化铅生产废水的水质、水量

项 目	单位产品废水量(升/公斤)			废水中有毒物质含量	
	母 液	洗 涤 液	总 量	Pb^{++} (克/公斤)	N_3^- (克/升)
数 量	31.5	12.5	44	4.5	1.58

目前,我国规定排入天然水体中的铅离子其最大允许浓度为0.1毫克/升;迭氮根现尚未制定出指标。由表6-38可见,氯化铅生产废水中仅铅离子的浓度就为国家规定标准的 4.5×10^4 倍,故必须采取彻底有效的处理措施,否则任意排放将会给天然水体造成严重危害。

对于废水中的 N_3^- 根的处理方法有两种:

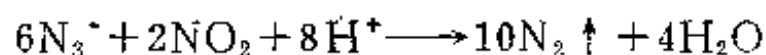
1. 酸化排气法

以酸中和含 N_3^- 根的废水至酸性, 然后鼓入空气, 使逸出的氮氢酸排至高空大气中。

即:
$$\text{H}^+ + \text{N}_3^- \longrightarrow \text{HN}_3 \uparrow$$

2. 氧化还原法

以亚硝酸根为氧化剂将 N_3^- 根氧化成游离氮气而逸出:



对于废水中 Pb^{++} 离子的处理方法主要有: 石灰法、硫化物法、硫酸盐、硫酸及碳酸钠法等五种。前一种方法是将废水中和至碱性后再使其转变成碱性氧化物或氢氧化物而沉淀出来。后四种方法是将游离的 Pb^{++} 离子转变成相应的不溶或微溶性的硫化铅, 硫酸铅或碳酸铅而予以除去。除此而外, 尚有反渗透法, 它可有效处理氯化铅废水。

试验表明, 对于氯化铅生产废水的销毁和处理, 宜采用如下方法: 首先用硝酸和亚硝酸钠处理 N_3^- 根, 然后再用碳酸钠处理 Pb^{++} 离子。这种方法的优点在于:

(1) 使迭氮根转变成游离的氮气, 这样就能够彻底地根除废水中迭氮化物的毒性, 同时这种方法也避免了酸化排气法所引起的爆炸危险和毒化大气的不良后果。

(2) 采用碳酸钠处理铅离子的优点在于碳酸钠价格便宜、使用方便, 另外碳酸铅几乎是所有的铅盐中溶解度最小的一种盐, 如果生产条件控制严格, 可以得到纯度很高的碳酸盐。当用硝酸酸化将其转化成可溶性的硝酸铅后, 仍可能再用于生产。

采用上述方法处理氯化铅废水的流程如图 6-17 所示。

将废水由真空接受槽引入反应槽, 首先向槽内投加一定数量的 10% 亚硝酸钠溶液, 在良好的通风条件下, 一面充分搅拌, 一面缓缓地向反应槽内加入硝酸溶液, 硝酸加完后继

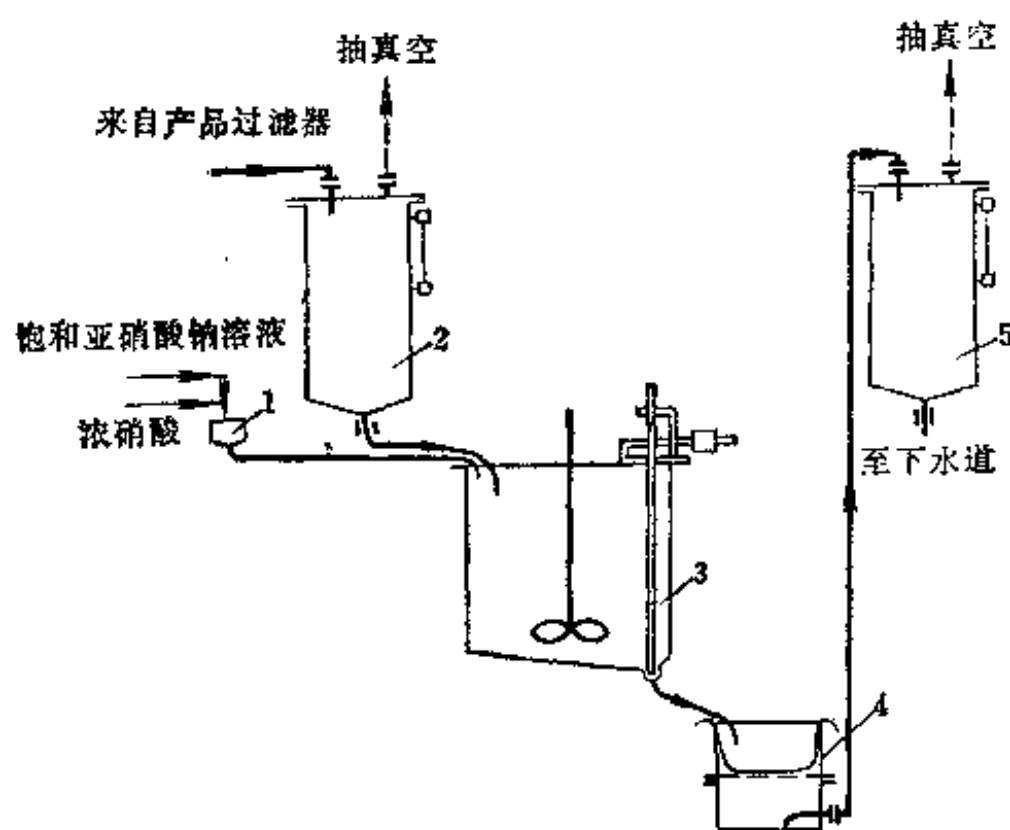


图6-17 氯化铅废水处理流程图

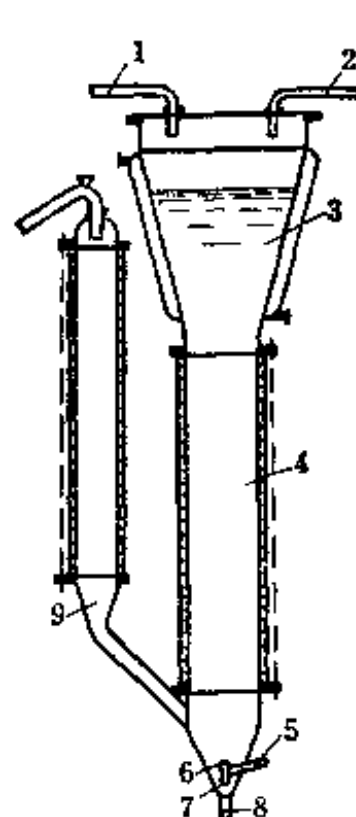


图6-18 氯化铅连续化生产设备
1、2—氯化钠与硝酸铅输入管；3、4—反应柱；5—空气喷嘴；6、7—向上、向下的空气喷嘴；8—出料口；9—溢液柱。

(图中虚线为示位计)

续搅拌 10~20 分钟, 随后加碳酸钠, 继续搅拌 15 分钟至中和沉淀反应完全后, 将全部溶液连同沉淀转入沉淀槽, 用少量水将反应槽冲洗干净。由于白色碳酸铅结晶在水中沉淀速度较快, 故废水在沉淀槽中停留时间较短约 20~30 分钟沉淀槽底部之沉淀可根据具体情况定期进行清理。

四、氯化铅生产的连续化

采用连续化方法生产氯化铅, 可使生产效率成倍提高。同时, 氯化铅生成后, 便于及时从反应器中排出。使化合器中氯化铅停留时间大大减少。因此, 爆炸危险性相应的减少。图 6-18 为氯化铅连续化生产的设备。

氯化铅连续化生产, 首先将硝酸铅和氯化钠溶液以一定比例流入结晶柱顶部, 柱下部沉降有悬浮的氯化铅, 从下端吹入空气进行搅拌。

原料的准备是在反应柱上面的工作间, 氯化钠溶液要预热到 $36 \pm 1^\circ\text{C}$ (生产糊精氯化铅时, 则在硝酸铅或醋酸铅溶液中加入需用的糊精量, 并预热到反应温度)。化合前先将柱内灌满预热到反应温度的蒸馏水, 同时打开空气喷嘴开关进行搅拌。然后, 加入两种料液, 反应开始即生成沉淀物下降到柱下部柱内液体即溢出, 此时要注意调制料液的加入量, 使反应柱内由于生成的晶体所挤出的母液量与料液加入量相同, 这样柱内溶液即保持原来的高度。被挤溢出的液体导入真空过滤器中, 将沉降到另一真空过滤器中进行洗涤。母液及废水送往销毁。这样制成的糊精氯化铅, 其纯度低于 95%。若要制备纯度大于 95% 的氯化铅时, 则用硝酸铅料液便可, 其工艺方法还是一样。

连续化生产氯化铅比间断法的产量, 一般要提高 2.5~3 倍, 而设备容积仅为间断法的 1/10, 制得氯化铅结晶颗粒均匀, 流散性能良好。

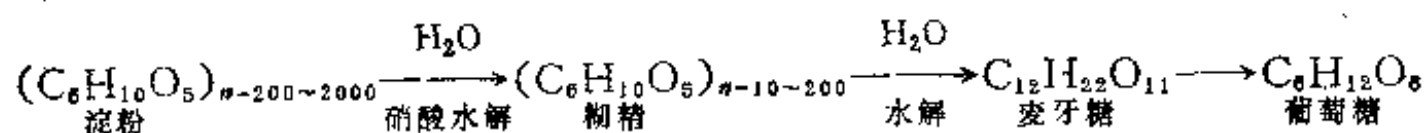
§ 6-10 糊精氯化铅的制造

制造糊精氯化铅的工艺过程, 各工序的工艺条件对糊精氯化铅结晶过程的影响因素以及其它生产要求与无控制剂氯化铅的制造原理基本相同, 只是在化合过程中, 由于糊精的表面活性作用, 其工艺条件有所差异。所以首先介绍糊精的性质和作用, 然后再简要介绍确定制造糊精氯化铅工艺条件的依据。

一、糊精对结晶过程的影响

一般认为, 溶液中含有杂质 (如糊精、羧甲基纤维素等) 常常影响晶体的外形, 由于杂质的种类和数量不同, 其对晶体的影响也就有所差异。但并不是任何的杂质都能对晶体的成长形态有影响。有的研究者认为, 产生这种现象是由于晶体各表面对溶液中的杂质有不同的选择吸附, 妨碍溶质分子或离子沿某些晶面的扩散, 因而改变了晶体上各晶面的相对成长速度, 致使晶形产生改变。

糊精是淀粉水解过程中的一种初始产物。淀粉与酸 (一般多采用硝酸) 在加热条件下, 发生水解反应, 其水解过程 (酸催化或酶催化) 可以简单地表示如下:



由于淀粉水解程度不同, 糊精所含成份也不相同。糊精的分子式一般以 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 表示。其中 n 值是表示糊精的特征数据之一。 n 值不同, 糊精溶液的性质也有所区别, 可

分为如下三种类型:

- (1) 近似淀粉的糊精 $n = 120 \sim 200$ 遇碘呈蓝色反应, 水溶性差粘度大;
- (2) 近似糖类的糊精 $n = 10 \sim 70$ 遇碘不显色, 水溶性较好粘度小;
- (3) 糊精 $n = 70 \sim 120$ 遇碘呈紫色反应, 水溶性适中粘度也适中。

糊精在氯化铅的结晶过程中被认为是一种“杂质”。在氯化铅结晶过程中加入糊精溶液, 主要是使氯化铅晶体各晶面产生不同的选择吸附。也就是说, 对氯化铅晶体的某些晶面的成长起一定的抑制作用。氯化铅母液中含有糊精溶液时, 使溶液粘度增高, 同时使液膜的厚度增加, 结果使氯化铅晶体的成长速率大大减低。有人认为, 糊精溶液可以是一种薄膜状态包复在晶体的表面上, 对氯化铅晶体的端面有显著地选择吸附作用。从而降低晶体端面的成长速度, 使晶体侧面沿垂直方面有较为充分的成长, 呈短柱状颗粒。实验证实了上述看法。表 6-39 为不同糊精用量对氯化铅晶体成长速率的影响。

表 6-39 糊精用量对氯化铅结晶尺寸的关系

5% 糊精溶液量(毫升)	结晶尺寸(毫米)	假密度(克/厘米 ³)	分析结果(%)			备注
			纯度	铅量	糊精含量	
20	0.16 × 0.03	0.71	92.4	68.8	2.8	
50	0.08 × 0.04	0.98	92.4	70.0	1.78	
80	0.06 × 0.05	1.44	93.4	69.2	1.7	
120	0.06 × 0.05	1.55	92.9	68.5	2.4	
160	0.06 × 0.05	1.5	92.2	68.8	2.6	

从表 6-39 可知, 随糊精溶液加入量的增加, 晶体的成长速率逐渐缓慢, 晶体长宽比值缩小, 假密度增加。但达到一定数值后, 糊精对晶体成长速率的影响逐渐不显著。相反的, 如糊精溶液加入量过少, 则糊精溶液不能起到应有的作用, 即在反应初期, 由于糊精的作用, 氯化铅晶体呈小棒状, 而在反应后期, 生成的氯化铅呈针状而聚积在一起, 故使假密度降低, 影响散流性能。

必须指出, 在氯化铅的结晶过程中, 糊精是一种杂质。因此, 在一定条件下糊精溶液的加入量增加, 有利于糊精氯化铅流散性能的提高。但是, 随糊精溶液加入量的增加, 晶体表面将出现不光滑现象, 不仅影响流散性能, 而且还将影响糊精氯化铅的纯度, 以致大大降低其起爆性能。因此, 对糊精溶液的浓度及加入量要进行适当控制。

二、糊精氯化铅的制造工艺

制造糊精氯化铅的工艺过程与制造氯化铅的工艺过程, 基本上是相同的。其结晶过程的影响因素及其基本原理亦是一致的。下面仅就糊精氯化铅的化合工序的某些特点简述如下:

如前所述, 为制取颗粒较大、尺寸均匀、具有良好流散性能的氯化铅结晶, 需要选择较低的饱和度, 较高的化合温度以及适当的化合时间等工艺条件。为了满足上述要求, 在制取糊精氯化铅时, 一般多选择如下工艺条件: 硝酸铅的浓度为 7~9%; 氯化钠的浓度为 3~5% (含 NaOH 0.14~0.16%); 糊精的浓度为 5%; 化合温度为 55~60°C; 糊精的加入量以成品中糊精含量不超过 3% 为宜, 采用这样工艺条件, 可得糊精均匀, 流散性能

良好且起爆性能不致下降的很多产品。

§ 6-11 聚乙烯醇氮化铅的制造

聚乙烯醇氮化铅是在糊精氮化铅的基础上发展的一种氮化铅品种。由于糊精氮化铅表面吸附着非爆炸性的糊精，因而大大降低了它的起爆能力。为了保证起爆有效可靠，就需要增加起爆药量，显然这是不适应雷管小型化的要求。糊精氮化铅的另一缺点是再现性较差，因为糊精是天然产品，组成变化较大，用不同批的糊精，用同样的生产方法制得糊精氮化铅，其性能不完全一致。另外糊精的吸湿性较大，使糊精氮化铅在贮存时逐渐分解而失去安定性，降低它的可靠性。为了克服糊精氮化铅上述的各种缺点，而采用合成有机物，特别是用具有较大粘合力的聚乙烯醇来代替糊精，作为控制剂制备氮化铅的方法获得了满意的结果。

聚乙烯醇的分子式为 $(-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-)_n$ ，是高分子聚合物。聚乙烯醇具有良好的化

学安定性，易溶于水，其溶液干燥后即形成耐温，耐湿的薄膜。聚乙烯醇的溶液具有较大的粘合力，可以加入少量的聚乙烯醇溶液，即可达到良好控制晶形和颗粒的效果。在制备氮化铅过程中加入聚乙烯醇，其作用机理基本上与糊精的作用相同，它们都是利用“杂质”对氮化铅晶体表面的选择吸附作用，“抑制”氮化铅晶体某一些晶面的成长速率，而使晶体沿垂直方向成长，呈现短柱状。

用聚乙烯醇代替糊精制备氮化铅起爆药时，必须对聚乙烯醇的聚合度及加入量加以适当的选择。

聚乙烯醇的聚合度系指，聚乙烯醇高分子键中所含重复结构单元的数目，如聚乙烯醇的分子式为 $[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}]_n$ ， n 就是他们的聚合度。聚合度大表明其粘度亦大。高聚合

度的聚乙烯醇在溶液中不易分散均匀，且易形成不分散的小颗粒，悬浮在溶液中，易吸附硝酸铅与氮化钠在其表面，甚至在搅拌的情况下亦不易分开。这样就为针状结晶的生成提供了条件，故而是危险的。另外，高聚合度的聚乙烯醇，或加入过多量的聚乙烯醇，都会使溶液的粘度加大，为洗涤、过滤等工序增加困难。且在筛药过程中极易产生静电积累，给生产带来不安全因素。表 6-40 为不同起爆药筛药时，产生静电电压的比较（即在同样条件下，温度在 $15\sim 20^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\text{RH}=50\sim 60\%$ ，筛药时间为 1 分钟。用 58 号绢筛筛不同起爆药静电电压的比较）。

表 6-40

起 爆 药 种 类	药 量 (克)	静电电压(伏)
含 3% 聚乙烯醇氮化铅	60	246.6
结晶三硝基间苯二酚铅	60	216.5
粉末氮化铅	60	114.5

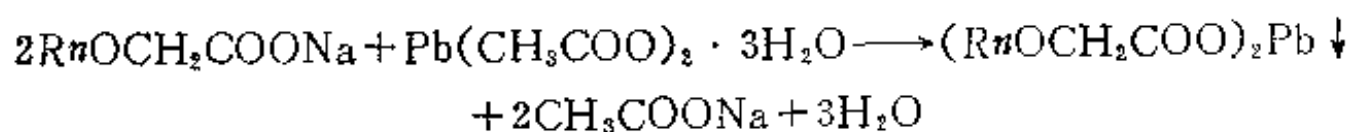
再有，聚乙烯醇加入量的多少，亦直接影响氮化铅的感度。特别是电性能感度，因为

聚乙烯醇本身是一种绝缘体，在同样条件下，加入量越多，就越钝感。因此，在实际应用上，一般都采用聚乙烯醇聚合度在 1000~2000 的范围，其加入量控制在 1~3% 范围内。

聚乙烯醇氮化铅的工艺过程，除化合条件不完全相同外，其它条件与前述的基本相同。聚乙烯醇氮化铅是采用中性聚乙烯醇溶液中，加入 8% 浓度的硝酸铅（pH 值为 5 左右），和 3% 的氮化钠溶液（碱度不大于 0.03%）加入适量的聚乙烯醇，化合温度在 55~70℃。

§ 6-12 羧甲基纤维素氮化铅的制造

羧甲基纤维素氮化铅（简称 C. M. C 氮化铅）是在糊精氮化铅和聚乙烯醇氮化铅的基础上发展的另一种氮化铅品种。它系采用羧甲基纤维素的钠盐溶液，作为氮化铅结晶过程中晶体成长的控制剂。水溶性的羧甲基纤维素钠盐，可以参与氮化铅的反应过程，生成不溶性的羧甲基纤维素铅。



此种铅盐在氮化铅的结晶过程中，可以成为晶核，而氮化铅则围绕此晶核集聚而成长，成为一定特性的密致的晶粒。同时，羧甲基纤维素铅是一种无定型非晶体的高分子有机金属化合物，它在水溶液中可以形成溶胶，具有一定的粘度。因此，在氮化铅结晶过程中，它又能吸附在氮化铅晶体的表面，发挥其表面活性功能，成为氮化铅结晶过程中晶体成长的控制剂。使氮化铅结晶呈不透明，表面光滑近似圆球形的聚晶体。这样的晶体具有良好的流散性能。假密度一般在 1.6~2.0 克/厘米³。

羧甲基纤维素是高分子化合物。因此，它的聚合度（或分子量）对氮化铅的结晶过程有着一定的影响。采用羧甲基纤维素的聚合度要在一定范围。聚合度高分子量大，制备的溶液粘度较大，影响起爆药的物理性质。试验证明，采用较低浓度高分子量的羧甲基纤维素或采用较高浓度低分子量的羧甲基纤维素制备氮化铅，其性质基本相同。但在同样浓度条件下，采用高分子量的羧甲基纤维素制备起爆药，会给料液处理以及产品的过滤、洗涤等操作带来困难。因此，一般情况下采用粘度为 300~600 厘泊较好。关于羧甲基纤维素钠盐的用量，以及反应生成物羧甲基纤维素铅在产品中的含量，不低于 0.3% 为宜。

羧甲基纤维素氮化铅制备上的最大优点之一是采用常温（25~35℃）反应，即接近于环境的温度下进行氮化钠与醋酸铅或硝酸铅的复分解反应。它有利于降低或防止高温下易挥发有毒的氮氢酸气体的放出。为给操作人员创造良好的工作环境提供了条件。但是，常温条件下，进行反应会对氮化铅的结晶过程特别是对氮化铅晶体外形的成长有着不利的影响。因此，制备羧甲基纤维素氮化铅的工艺条件较之糊精或聚乙烯醇氮化铅要严格。

羧甲基纤维素氮化铅的工艺过程与制备糊精氮化铅等品种的工艺过程，基本上是相同的。其结晶过程的影响因素及其基本原理亦是一致的。下面仅就羧甲基纤维素氮化铅的化合工序的某些特点简述如下：

在常温反应条件下，为制取颗粒大小一致，表面光滑，近似圆球形状的粒状结晶，需要选择较为适应的化合工艺条件。为满足上述要求，在制取羧甲基纤维素氮化铅时，如下工艺条件可供参考：采用 0.1% 羧甲基纤维素钠盐溶液，取全部溶液的 2/3 作为底液，其余 1/3 溶液与 7.4% 浓度的氮化钠混合均匀。醋酸铅的浓度可用 11~16%。在强力搅拌的条

件下, 将上述两种料液在 40~45 分钟内加完。料液加完后, 继续搅拌 10~15 分钟, 出料过滤, 水洗, 乙醇脱水, 烘干即为产品。上述化合工艺条件中, 应特别注意加料速度和搅拌速度要保持稳定均匀, 否则较难保证晶形要求。又如, 采用与上述相同的化合工艺条件, 仅将 0.1% 的羧甲基纤维素钠盐溶液, 全都放入化合器内做为底液的工艺也是可以制得符合要求的羧甲基纤维素氮化铅的产品。

国外羧甲基纤维素类型的氮化铅有 RD-1333、RD-1343, 以及特殊用途的 CMC 氮化铅等。它们的生产则是基本相同的。如以 RD-1333 为例, 其工艺条件如下:

- 配料: 1. 氮化钠溶液: 108 克 NaN_3 /升;
 2. 醋酸铅溶液: 315 克 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /升;
 3. NaCMC 溶液: 10 克 NaCMC/升;
 4. Empilan AQ100 溶液: 100% 月桂酸乙烯衍生物 100 克/升。

- 工艺过程: 1. 将 1.2 升的 NaCMC 溶液和 0.145 升的 Empilan AQ100 溶液加入反应器内, 再加水组成 15 升为底液, 开始搅拌;
 2. 保持料液温度为 25°C ;
 3. 在 60~70 分钟内, 将分别为 14 升的氮化钠和醋酸铅溶液双管同时加料, 并保持搅拌稳定;
 4. 用倾析法水洗产品, 过滤和烘干。得量 3.2~3.3 公斤, 迭氮值 96.3%。

反应参数对氮化铅的影响如表 6-41 所示。

从表 6-41 可以看出, 搅拌速度对产品的散装密度有着直接的影响, 搅拌速度低于 200 r. p. m. 时, 散装密度低。其次, 反应温度也有一定的影响。一般说, 在 30°C 或 35°C 进

表6-41 生产过程反应参数对氮化铅的影响

批 号	CMC	搅拌速度 (r. p. m.)	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	散装密度 (克/厘米 ³)	静电感度 (焦)	性 能 试 验 ^a		
						15000 (磅)		1000(磅)
						35(毫克)	25(毫克)	35(毫克)
RD-1333								
1 ^b	MN83	200	25	1.33	0.0102	F	—	P
2 ^b		300		1.49	0.0090	—	—	—
3 ^b				1.49	0.0078	—	—	—
4 ^b		350		1.46	0.0096	—	—	—
5 ^b		125		1.01	0.0360	—	—	—
6 ^b	7MSP	300		1.14	0.0048	—	—	F
7 ^b	B50			1.48	0.0040	—	—	P
8 ^b	4MP			2.11	0.0040	P	—	—
9 ^b	B50			1.53	0.0029	—	—	—
10 ^b	4M6F			2.02	0.0048	—	—	—
11 ^b	4M6			2.04	0.0044	—	—	—
12 ^b	B50			1.89	0.0044	—	—	—
13 ^b	4NO		37/38	1.40	0.0053	F	—	—
14 ^b	4M6F		25	2.05	0.0023	P	F	—
15 ^b			20	2.00	0.0026	—	—	—
16 ^b			30	2.13	0.0026	—	P	—

(续)

批 号	CMC	搅拌速度 (r. p. m.)	反应温度 (°C)	散装密度 (克/厘米 ³)	静电感度 (焦)	性 能 试 验 ^a		
						15000 (磅)		1000 (磅)
						35 (毫克)	25 (毫克)	35 (毫克)
17 ^b			40	1.88	0.0016	—	F	—
18 ^b			35	1.90	0.0013	—	P	—
19 ^c		200		1.88	0.0036	—	—	—
20 ^c		100		1.11	0.0282	—	—	—
21 ^c		350		2.13	0.0014	—	—	—
22 ^d		300	25	1.95	0.0036	—	—	—
23 ^e				2.09	0.0058	—	—	—
24 ^b		100		0.85	0.0346	F	—	—
25 ^b		200		1.77	0.0063	P	—	—
26 ^b		350		2.0	—	—	—	—
27	CMC-3	300		—	—	F	—	—
28 ^f	4M6F			2.09	0.0032	P	P	—
29 ^g				1.81	0.0032	F	P	—
30	4H1F			1.05	0.0063	—	F	—
RD-1343								
1	MN83	250		1.46	0.0038	—	—	F
2				1.85	0.0040	—	—	—
3	7MSP			1.11	0.0048	—	—	—
4	4MP			1.27	0.0032	—	—	—
杜帮RD-1333				1.49	0.0040	P	F	—
特殊用途				1.46	0.0063	—	P	—

说明: a) F表示试验失败, P表示试验通过, —表示没有进行性能试验。

b) 用了21毫升Nonisol 100;

c) 用了2毫升Nonisol 100;

d) 没有用Nonisol 100;

e) 用了42毫升Nonisol 100;

f) 加料时间超过60分钟;

g) 加料时间超过30分钟。

行反应所得产品的质量较25°C要好。改变加料时间或反应时间,从40分钟到30分钟或60分钟,将不致影响产品质量。再有选择NaCMC的品种也是很重要的因素。

关于美国特殊用途的CMC氯化铅工艺条件简述如下以供参考(每批为7.7公斤)。

配料条件:

(1) 氯化钠溶液: 108克NaCl/升;

(2) 醋酸铅溶液: 315克Pb(CH₃COO)₂·3H₂O/升;

(3) 羧甲基纤维素钠溶液: 10克NaCMC/升;

(4) Nonisol[●] 100溶液: 100克Nonisol/升。

工艺过程:

(1) 底液: 25.6升水; 6.25升NaCMC溶液; 0.34升Nonisol溶液; 0.576升NaCl溶液;

● Nonisol系为一种月桂酸乙烯衍生物, 做湿润剂用。

(2) 反应温度 $37 \pm 2^\circ\text{C}$;

(3) 在 30 分钟内, 分别将 32 升的氯化钠和醋酸铅溶液双管同时加料;

(4) 用 50 升蒸馏水洗涤二次;

(5) 过滤烘干等处理。

英国的 RD-1343 氯化铅制造工艺, 除了省略润湿剂和使氯化钠溶液具有较大的碱性外, 其工艺条件几乎与 RD-1333 相同。对于这种工艺条件的改变, 主要是为了减轻反应器壁粘附的沉积, 便于清洗。据英国技术规范报导 RD-1343 与 RD-1333 具有同样的性能。

RD-1352 氯化铅系另一品种的羧甲基纤维素氯化铅。它的制备工艺是用同时加糊精和另一种表面活性剂来控制氯化铅晶体的形成和成长, 使结晶颗粒呈圆球形。体积密度在 2.3 克/厘米^3 左右。RD-1352 氯化铅的得率较高, 批与批之间氯化铅的纯度 ($94.2 \pm 0.3\%$) 很均匀。

§ 6-13 导电氯化铅的制造

导电氯化铅是具有导电性质的一种起爆药。它是在制备非导电的氯化铅过程中, 利用化合方法, 将导电性粉末态物质, 包复在氯化铅晶体的内部, 使其具有导电性质。

导电氯化铅的应用, 使火工品的结构简单, 工艺简化并能提高性能的可靠性。例如, 在桥丝结构的电火工品中, 会因断桥而造成瞎火, 若采用装导电药的间隙式火工品, 则可避免类似的现象。特别适用在电脉冲点燃起爆上, 更有其特殊的优点。

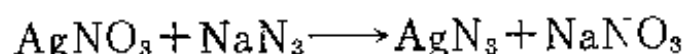
制备导电氯化铅的工艺过程与制备糊精或聚乙烯醇氯化铅的工艺过程, 基本上是相同的。其主要特点, 在于石墨导电液的配制。将极细的石墨粉末 (在 4μ 以下) 均匀地悬浮在含有聚乙烯醇的硝酸铅溶液中一起混合, 并用 85 μ 筛过滤, 再用超声波振荡器将调好的石墨混合液振荡 10~15 分钟, 预热 80°C 左右, 进行化合。化合条件: 硝酸铅的浓度为 8% ($\text{pH}=4\sim5$), 聚乙烯醇浓度为 2% ($\text{pH}=6\sim8$), 石墨的加入量为投料量的 $3.5\sim4\%$, 配成导电混合液, 在化合温度为 $75\sim90^\circ\text{C}$ 下与 3% 的氯化钠 ($\text{pH}=7\sim8$) 化合, 加料时间为 15~30 分钟, 加料完毕继续搅拌 10~15 分钟。再经充分洗涤, 除去 NaNO_3 和过剩的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 以及未包复在氯化铅晶体内的石墨, 然后经抽滤、烘干后, 可得性能良好产品。

§ 6-14 其它迭氮化物起爆药

迭氮酸的无机衍生物和有机衍生物中有许多具有爆炸性质, 虽然目前尚没有大量实际应用, 但从它们的主要性能来看, 有些是很有前途的, 现将其中的几种介绍如下:

一、迭氮化银

迭氮化银 $[\text{AgN}_3]$ 是由 Curts 在 1890 年把迭氮酸 $[\text{HN}_3]$ 通入中性硝酸银溶液中第一次制得了迭氮化银。一般工业上制备迭氮化银是用硝酸银和氯化钠的水溶液作用而生成。

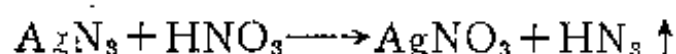


迭氮化银是白色结晶, 比重为 4.81, 迭氮化银的晶格属于斜方晶系, 用 x-射线照象证明, 迭氮化银的晶体为离子结构。

迭氮化银在水中的溶解度很小, 每 100 克水溶解 0.006 克, 它的吸湿性很少, 在潮湿

的大气中于室温下保存两个星期, 它的增量只有 0.4%。

迭氮化银易溶于氨水溶液中。1957 年英国人用稀氨水代替水, 在 AgNO_3 和 NaN_3 复分解中作溶剂, 可以制备大结品的迭氮化银。如果反应混合物用稀硝酸缓慢中和, 那么得率可由 63% 增加到 93%。在常温下, 稀硝酸对迭氮化银作用很缓慢, 在加热情况下则加速生成盐并放出氮氢酸。



1962 年英国又提出具有良好流散性能和起爆性能的迭氮化银制备方法。制备迭氮化银的氨溶液含有 10 克 AgNO_3 , 3.8 克 NaN_3 , 20 毫升的 0.88% NH_4OH 和 30 毫升 0.2% 羧甲基纤维素钠水溶液。用固体 CO_2 (50 克), 在搅拌中渐渐加入, 获得几乎近理论得率的迭氮化银。

碱的水溶液对迭氮化银的作用要比对氮化铅的作用缓慢的多。

关于迭氮化银的爆炸性能列于表 6-42。

表 6-42

名 称	冲击感度 500克落锤 100%发火 落高 (毫米)	摩 擦 感 度			极 限 药 量 (克)		
		附加荷重 (公斤)	振摆高度	达到爆炸前 震动次数	特屈儿	苦味酸	梯恩梯
AgN_3	410	4.35	33.0	39	0.02	0.035	0.07
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	430	0.45	37.5	12	0.025	0.025	0.09
$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	240	0	25.4	3~10	0.24	0.30	0.36

注: AgN_3 的爆发点 297°C 。

试验证明, 迭氮化银的起爆力在大多数情况下, 稍微高于氮化铅。其性能与 RD-1333 的比较见表 6-43 所示。

表6-43 迭氮化银的性能

性 能	迭氮化银	RD 1333	性 能	迭氮化银	RD-1333
假密度(克/毫升)	1.6	1.3	真空安定性 1克/40小时(150°C)	0.49~0.34	0.40
纯度(%)	99	97~98	静电感度(焦耳)	0.0094~0.0180	0.0005
吸湿性	无	轻微			

二、其它迭氮无机衍生物

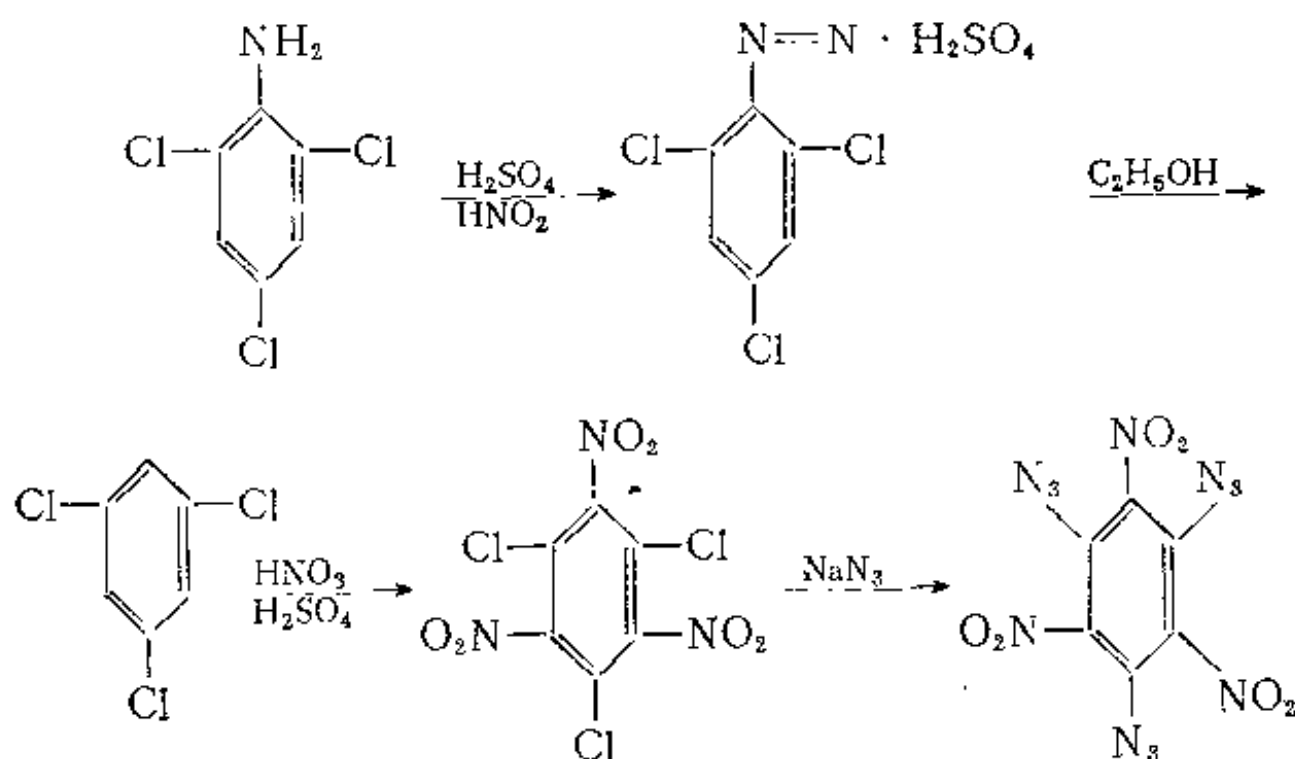
表6-44 迭氮无机衍生物的爆炸性能

迭 氮 化 物	爆 发 点 ($^\circ\text{C}$)	极 限 药 量 (克)	
		梯 恩 梯	特 屈 儿
铊	273	0.07	0.02
铅	327	0.09	0.025
汞	281	0.115	0.045
铋	291	0.09	0.01
铟	249	—	—
铊	174	0.095	0.025
铋	200	—	—
铋	148	—	—
铋	203	—	—
铋	152	—	—
铋	169	—	—
铋	158	—	—
铋	245	—	—
铋	302	0.115	0.07

炸 药 名 称	三 迭 氮 三 聚 氰 (克)	雷 汞 (克)
特 屈 儿	0.06	0.24
苦 味 酸	0.06	0.21
梯 恩 梯	0.13	0.26

2. 三硝基三迭氮苯

三硝基三迭氮苯是由三氯苯胺制备的, 其反应式如下:



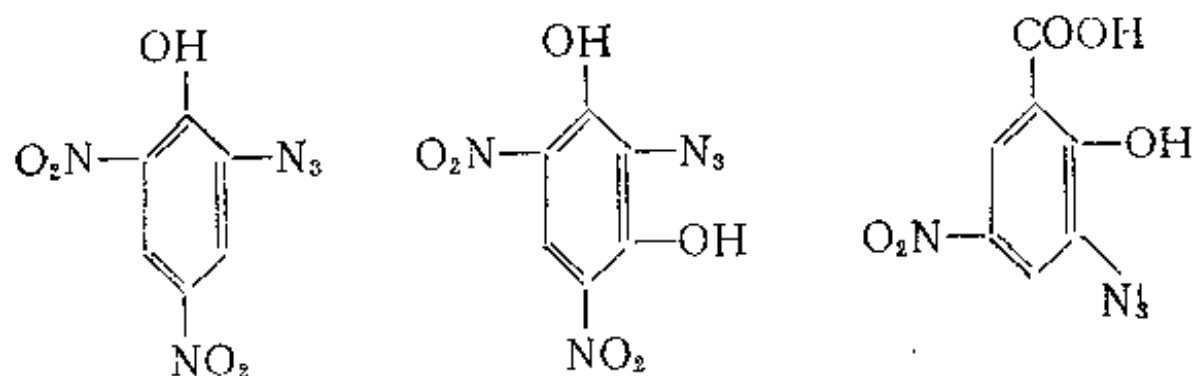
三硝基三迭氮苯是黄色稍带绿色的结晶, 比重为 1.80, 它易溶于丙酮、三氯甲烷, 不易溶于酒精, 几乎不溶于水。它对热不安定, 20℃下长时期保存, 即可观察到由于分解而减重。温度升高则分解加速, 在 100℃时, 大约经过 16 小时就分解完了。三硝基三迭氮苯的熔点为 131℃, 在此温度下分解放出氮, 几乎全部变为六亚硝基苯。它与金属或水、二氧化碳均无作用。

它的冲击和摩擦感度均小于氯化铅。压药压力过大时冲击感度进一步下降。当压药压力超过 300 公斤/厘米²时, 即有“压死”现象。它的威力近于猛炸药, 密度为 1.54 时, 爆速 7500 米/秒。铅铸实验炸孔值为 500 厘米³, 大于特屈儿, 小于泰安, 因而起爆力很大。它的极限药量对特屈儿为 0.01 克, 对梯恩梯为 0.02 克。

三硝基三迭氮苯在许多国家用作火帽及雷管装药。其主要缺点是温度增高时, 安定性下降, 能“压死”, 产品流散性较差。

3. 硝基迭氮酚铅盐

属于这类起爆药的品种很多。但摩擦、冲击和热感度都比较敏感。起爆力以及其它爆炸性质与三硝基间苯二酚铅相似。其中有:



它们大多属于弱起爆药, 可用作延期药或点火药。

第七章 硝基酚类重金属盐起爆药

§ 7-1 概 述

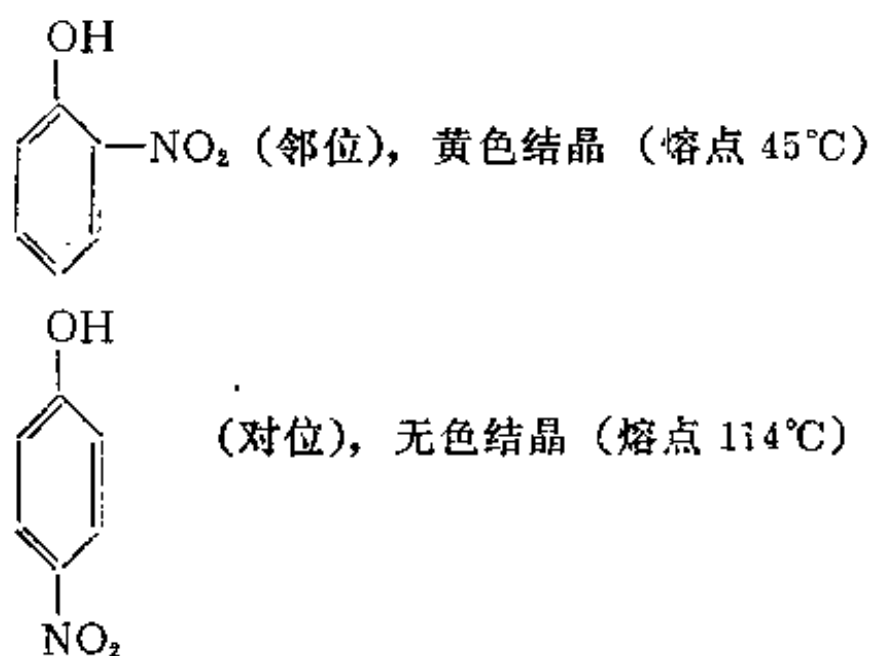
硝基酚和多硝基酚类化合物，是属于炸药的一个类别，它们的重金属盐类，大多具有爆燃性能。其中尤以铅盐、钡盐和银盐等具有一定的起爆能力和良好的火焰感度，可用做火工品的起爆药剂，点火药剂以及无锈蚀击发药剂等的组成部分。

由于硝基酚和多硝基酚类化合物的分子中，含硝基($-\text{NO}_2$)数目的不同，其起爆能力亦有所差异。在一般情况下，由于硝基的键能高、含硝基数目多的起爆药其起爆能力较大。同时，由于分子中含羟基($-\text{OH}$)数目的不同，其所生成的重金属盐等，它们的感度亦有所差异。在一般情况下，由于羟基的键能低，含羟基数目多的重金属盐类起爆药其感度较大。因此，针对火工品的实际需要，上述硝基酚类重金属盐类化合物的性质，则可作为选择药剂的依据。例如，当火工品需要高感度，低能量的药剂，则可以考虑含硝基数目少，含羟基数目多的盐类。

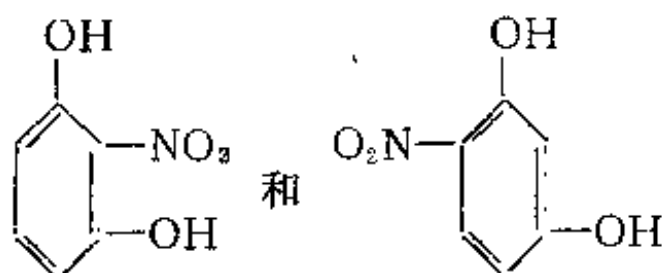
若火工品需要高能量，低感度的药剂，则可以考虑含硝基数目多，含羟基数目少的重金属盐类。

属于硝基酚类的化合物有：

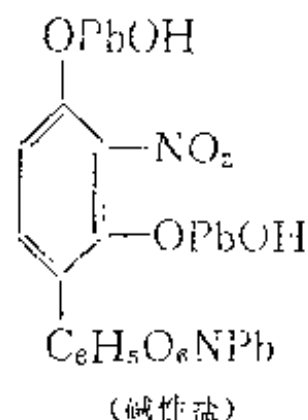
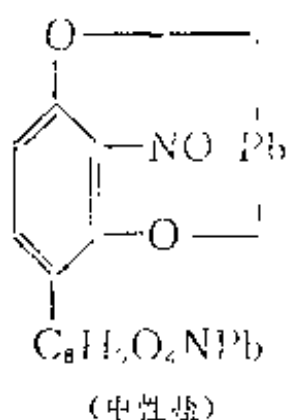
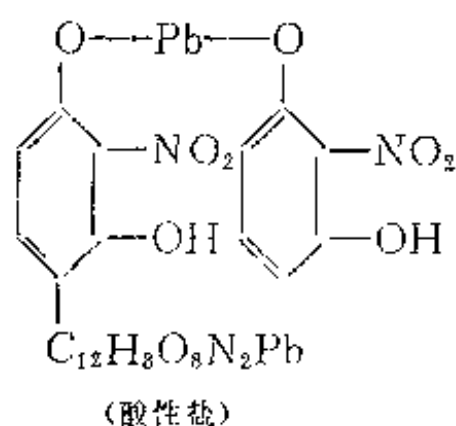
(1) 硝基酚：它是邻位和对位的混合物，可以用水蒸汽分馏的方法进行分离，它们不具有爆炸性能。



(2) 一硝基间苯二酚，其结构式为：



由于一硝基间苯二酚是属于一种二元酸，因此，它可生成三种盐，即：



中性一硝基间苯二酚铅 (N-LMNR)，在爆点，冲击，摩擦等感度方面没有三硝基间苯二酚铅那样敏感，它可作点火药，亦可用作电火工品的点火药剂。

属于多硝基类化合物有：

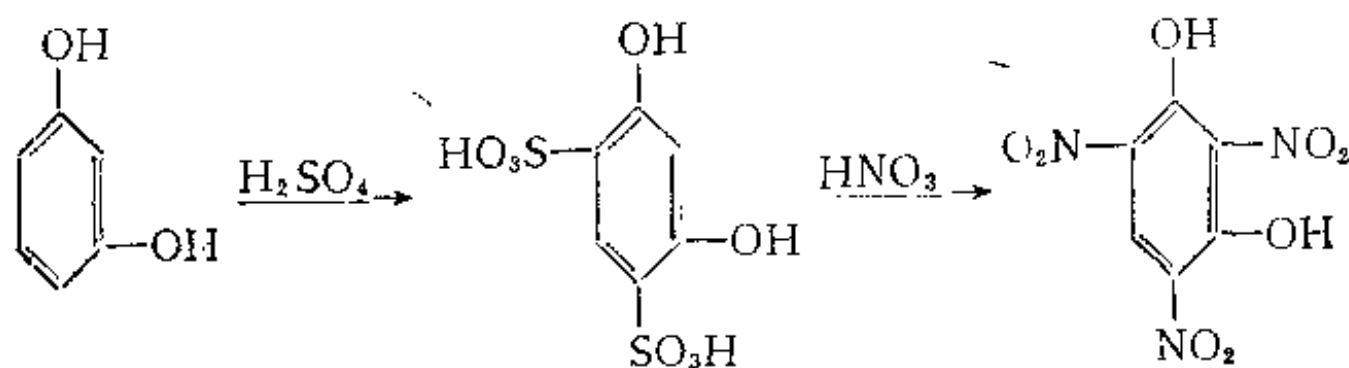
(1) 二硝基酚：它有六种异构体。爆炸力都很弱，不能单独作为炸药，可用于混合炸药。其中以 2,4-二硝基酚(亦称 α -二硝基酚)较为重要。它与苦味酸混合用于混合炸药。

(2) 二硝基间苯二酚：其中亦以 2,4-二硝基间苯二酚较为重要，它能与重金属盐生成具有爆燃性物质。尤以 2,4-二硝基间苯二酚铅，特别是它的中性盐 (N-LDNR)，其爆炸力和起爆能力虽都比三硝基间苯二酚铅小，但热感度、摩擦以及针刺感度，具有良好的敏感性。因此，在作为雷管的起爆药以及延期药的组分是很重要的。

(3) 二亚硝基间苯二酚铅：呈黑色，无定形粉末。它的机械感度比氮化铅小很多，摩擦感度比雷汞小，安定性比二硝基间苯二酚铅差，但由于它有较低的点火温度，因而适合作覆盖装药和混合起爆药中的成分。2,4-二亚硝基间苯二酚是制备 2,4-二硝基间苯二酚的中间体。

(4) 三硝基酚：它亦有许多种异构物。其中 2,4,6-三硝基酚(即苦味酸或称 α -三硝基酚)为重要的炸药。苦味酸的金属盐如苦味酸铁 $[(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Fe]$ ，苦味酸铅 $[(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Pb]$ 等可用作起爆药。苦味酸铅是弱起爆药，其制作方法与三硝基间苯二酚铅相似。

(5) 三硝基间苯二酚类：如 2,4,6-三硝基间苯二酚。它可由间苯二酚经磺化，硝化而制得



2,4,6-三硝基间苯二酚一般称斯蒂芬酸，它是一种黄色结晶，具有较强的酸性。用合成法制得的三硝基间苯二酚的熔点为 $175^{\circ}C$ 。它与金属作用生成具有起爆性能金属盐，其中仍以铅盐 (N-LTNR) 和钡盐 (BaTNR) 为重要的起爆药。

(6) 三硝基间苯三酚 $[C_6(NO_2)_3(OH)_3]$ ：它与铅盐作用生成三硝基间苯三酚铅 $[(C_6(NO_2)_3O)_2 \cdot Pb_3 \cdot H_2O]$ 。它比三硝基间苯二酚铅具有更高冲击和摩擦感度，它有较低的带电性能，在生产和使用中，可避免因静电火花而引起的燃烧爆炸事故。

综合硝基间苯二酚铅盐的爆炸性能，可归纳如下：

(1) 在冲击感度方面: 中性-LMNR > 中性-LTNR > 碱性-LTNR > 中性-LDNR > 碱性-LMNR > 碱性-LDNR。上述感度顺序可以认为, 在硝基间苯二酚铅盐系列中, 若硝基数目相同, 中性铅盐要比碱性铅盐的冲击感度高。

(2) 在摩擦感度方面: 中性-LTNR > 碱性-LTNR > 中性-LDNR > 碱性-LDNR > 碱性-LMNR。

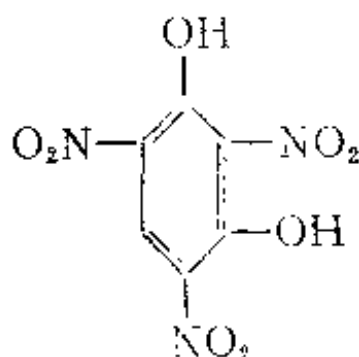
(3) 在热感度方面: 若以5秒延滞期的爆发点相比较, 可有如下顺序: 中性-LDNR > 中性-LTNR > 碱性-LTNR > 中性-LMNR。

(4) 在燃烧热方面: 其燃烧热量大小的顺序如下: 中性-LMNR > 中性-LDNR > 中性-LTNR > 碱性-LMNR > 碱性-LDNR > 碱性-LTNR。可以认为, 在硝基间苯二酚铅盐系列中, 由于硝基数目的增多, 分子中的碳和氢键的含量减少, 其燃烧热要减少。同时, 碱性铅盐比中性铅盐的铅含量多, 分子中碳和氢键的含量相对的减少, 因此碱性铅盐的燃烧热要比中性铅盐要小。且铅的分子量大, 铅量多的各种碱性铅盐发热量基本上相接近。

总之, 硝基间苯二酚铅盐具有感度、燃烧性能, 表明它是起爆药、点火药、延期药以及击发药等药剂的重要类别。本章将以2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅起爆药为重点, 介绍相关的硝基间苯二酚重金属盐的爆炸性能和工艺原理。

§ 7-2 三硝基间苯二酚的性质

2, 4, 6-三硝基间苯二酚又称斯蒂芬酸, 它的结构式为:



分子式: $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, 分子量: 245.06。

斯蒂芬酸是一种十分强的酸, 其性质接近于苦味酸。因为它是一种二元酸, 所以能生成中性盐和酸性盐。

从水-酒精中结晶出的斯蒂芬酸晶体, 呈淡黄色, 属六方晶系, 比重为1.83。

斯蒂芬酸在水中的溶解度很小, 一份斯蒂芬酸在14℃时, 要在156份水中才能溶解。在热水中其溶解度稍有增高, 在62℃时, 一份斯蒂芬酸, 在88份水中可以溶解。在酒精、乙醚、醋酸乙酯中, 溶解的较好。在酒精中的溶解度可以下列数据表示:

0℃时, 100克酒精溶解 $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	5.10克;
17℃时, 100克酒精溶解 $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	6.22克;
68℃时, 100克酒精溶解 $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$	14.65克。

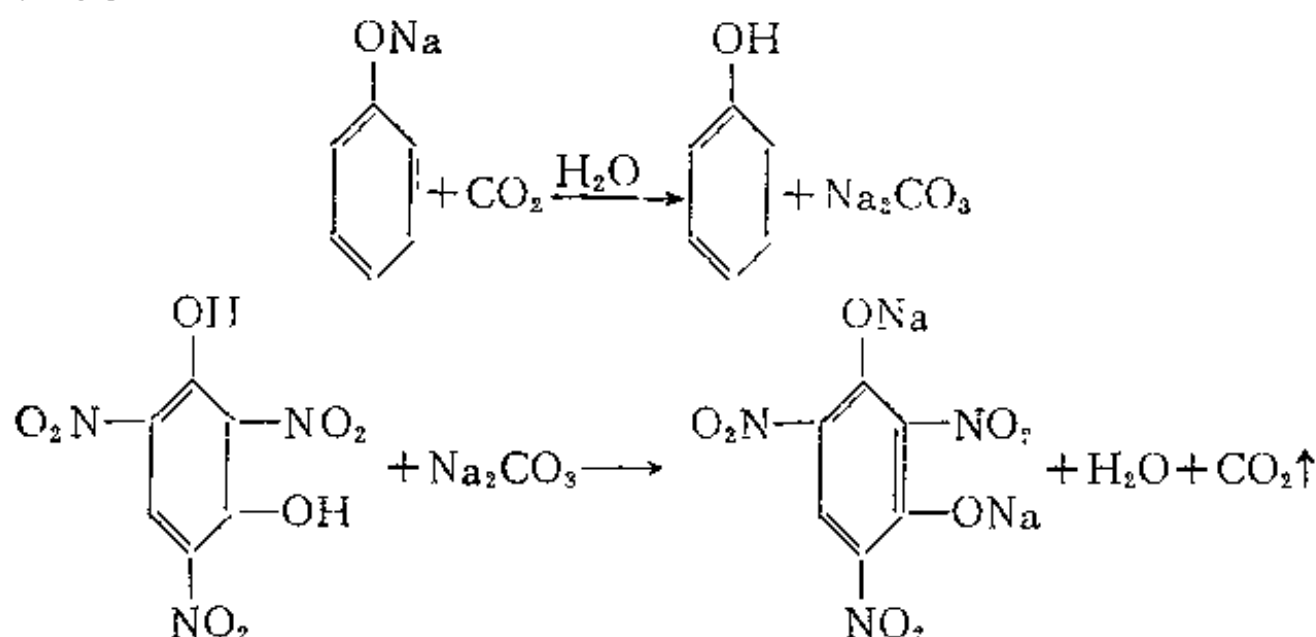
斯蒂芬酸在苯和甲苯中的溶解度要比酒精中小。例如, 10毫升苯在5℃时只能溶解0.45克, 在68℃时, 溶解4.7克。10毫升甲苯在10℃时, 只能溶解0.51克。

斯蒂芬酸能很好的溶解于丙酮中, 10毫升丙酮在18℃时可以溶解31.31克。

斯蒂芬酸的水溶液为淡黄色, 因为它在水溶液中即离解为离子。斯蒂芬酸的浓水溶液可以与铁、锌作用而放出氢气。在加热的情况下这种反应更易产生。对于铜、银、铅、锡

和镉、斯蒂芬酸几乎不起作用。

斯蒂芬酸因其分子中含有三个—NO₂基团的二元酸，比苯酚的酸性大大增加。CO₂能分解苯酚的盐生成碳酸盐，而斯蒂芬酸则能分解碳酸盐，变成斯蒂芬酸盐，放出CO₂气体，其反应如下：



斯蒂芬酸对酸的作用比较安定，如在硝酸和硫酸混合溶液中，在沸腾的情况下也不致分解。斯蒂芬酸在硝酸中的溶解度比在盐酸中稍为大些。在用水稀释斯蒂芬酸的硝酸溶液时，斯蒂芬酸可以呈黄色粉末而沉淀。

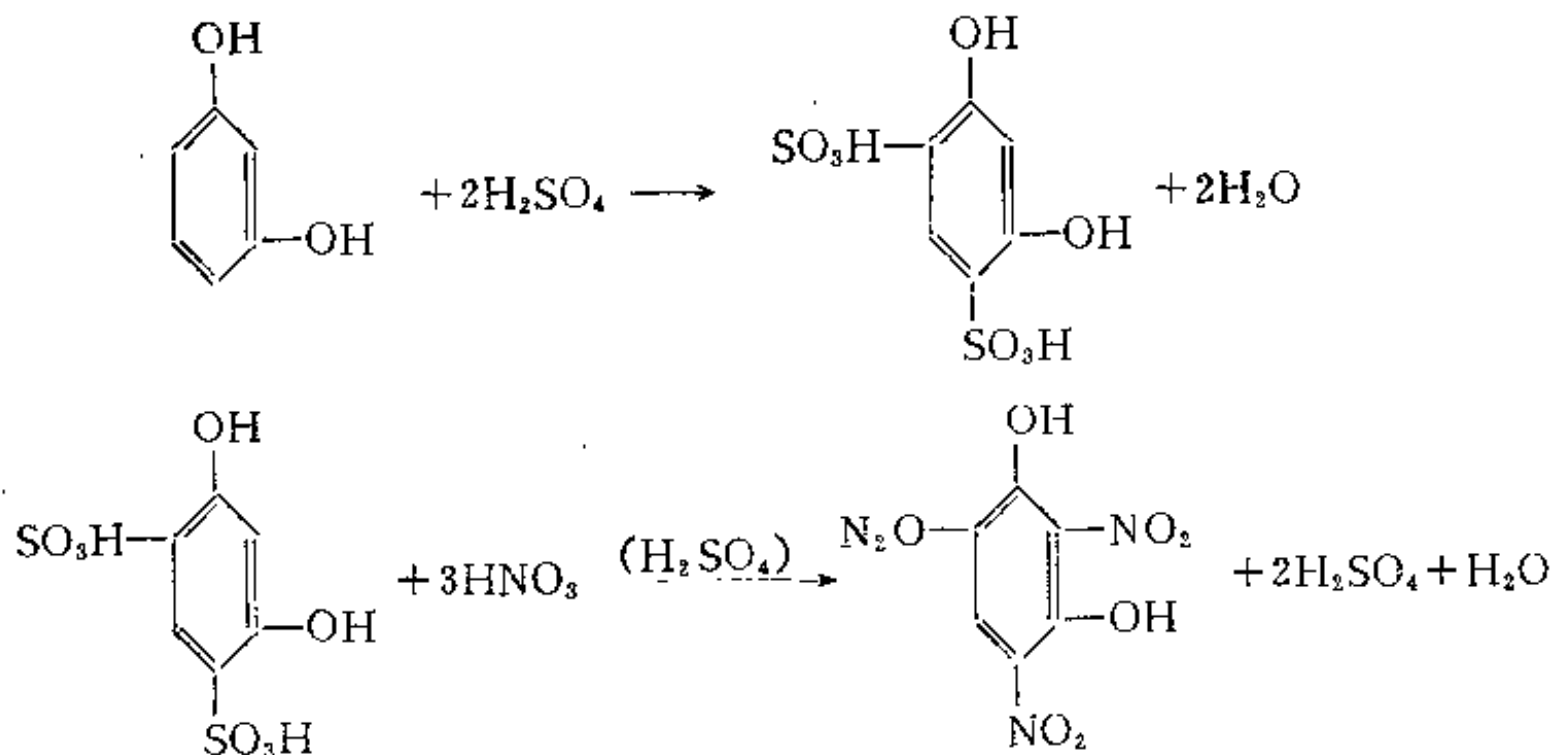
斯蒂芬酸和王水一起加热，可以被破坏，生成草酸（COOH—COOH）。而与浓硫酸（比重为1.84）一起煮沸时，也可以被破坏。

点着的斯蒂芬酸以明亮的火焰燃烧，但不爆炸，以威力较大的雷管起爆时，斯蒂芬酸可爆轰。所以斯蒂芬酸具有猛炸药的性质，其威力略大于TNT。

斯蒂芬酸的熔点介于174.5~175.5℃之间，工业斯蒂芬酸的熔点较低（173~174℃）。但是工业产品中若含有硝化不完全的间苯二酚，则会提高熔点。因为含4，6-二硝基间苯二酚时，它的熔点为212.0℃，比三硝基间苯二酚的熔点要高。

§ 7-3 三硝基间苯二酚的制备工艺

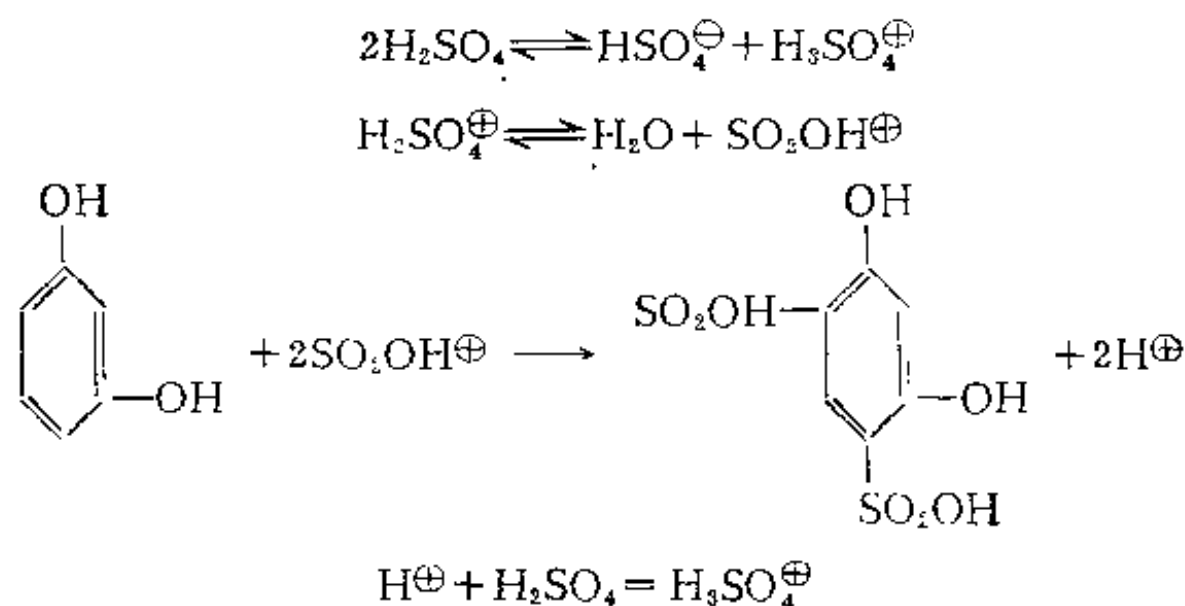
2，4，6-三硝基间苯二酚是由间苯二酚经磺化、硝化而制得。其反应式如下：



若直接由硝酸对间苯二酚硝化时，反应常易产生氧化和树脂化作用，而使间苯二酚遭

受破坏。故，通常先经磺化成它的二磺酸，再进行硝化。由于生成苯二酚二磺酸，使苯环趋于稳定，同时，磺化反应释出的热量，使得在继续硝化时，热效应较小，从而避免局部过热现象。因先经磺化再硝化时，反应进行较为平稳，可提高三硝基间苯二酚的得率，减少副反应，所得产品纯度较高。

磺化反应的历程是复杂的，它属于亲电子的取代反应。有人认为，硫酸产生磺酸正离子，而参与磺化反应。即：

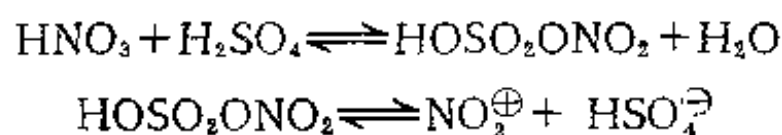


硫酸的浓度及磺化温度对磺化反应有很大影响。硫酸浓度愈高，磺化速度愈快，因在磺化反应进行过程中，由于生成水而降低硫酸浓度，即降低磺化速度，到一定浓度则反应停止。因此，在工业生产中对某种物质在一定温度下，均有一能够磺化硫酸的最低浓度值，若低于此浓度无论用多少数量的硫酸亦不能进行磺化反应。在间苯二酚的磺化反应中，一般多采用比重为 1.84(96% 以上) 的浓硫酸，其用量亦为理论量的数倍。

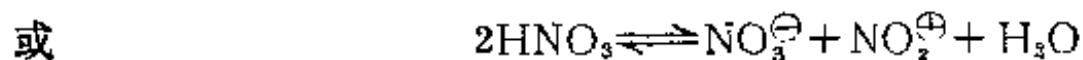
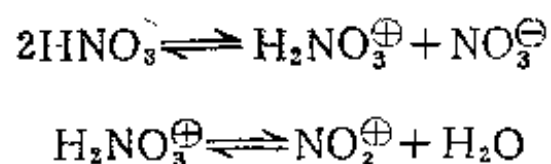
磺化温度愈高，磺化速度亦随之增加，但温度过高，则会引起很多副反应。如氧化，缩合成砜等。因此，间苯二酚的磺化反应，磺化温度在 80~100℃。新加一份间苯二酚时，必须在前一份溶解完后再进行加料，否则生成红块，妨碍磺化反应，正常时应制得一种紫红透明的间苯二酚磺酸溶液。整个磺化反应完后，冷却至 30℃，经过滤除去可能产生不溶物后，再进行硝化。整个过程要有充分的搅拌和良好的冷却。

硝化反应：其原理是因为硝酸产生硝酰正离子 NO_2^+ ，发生亲电子取代反应而生成硝基化合物。

在浓硝酸与硫酸组成的混酸中，离解反应如下：



以浓硝酸或发烟硝酸作硝化剂时，也产生硝酰正离子，从而参加硝化反应：



硝化实践证明，对于酚类等易于硝化的芳香族化合物，可以采用浓硝酸，稀硝酸或稀

硝酸和浓硝酸混合物作为硝化剂。通常用浓硝酸（比重为1.5，浓度为98%以上）硝化间苯二酚二磺酸较用稀硝酸（比重为1.42~1.43，浓度为72%）进行硝化，其得率较高，生产周期较短。但需严格控制反应温度。通常在加酸过程中温度控制在32~40℃，后期可在65℃以下，若物料仍带红色表示硝化不完全，应保温，直到物料变为黄色为止。

三硝基间苯二酚的生产流程和主要工艺条件如图7-1所示。

§ 7-4 三硝基间苯二酚铅的理化性质

三硝基间苯二酚铅是三硝基间苯二酚的铅盐，一般称为斯蒂芬酸铅。它是一种爆炸性能较弱的起爆药，由于它的爆炸变化加速度小，起爆力亦较小，故不适于单独作雷管装药。但它具有较高的火焰感度。因此，目前广泛应用它与氮化铅复合装填作火焰雷管。三硝基间苯二酚铅与四氮烯的混合剂，对针刺敏感，故常用作火帽中无锈蚀击发药代替雷汞的主要成分或针刺雷管的副药。此外亦广泛用作电雷管的点燃药成分。

三硝基间苯二酚铅的主要缺点是静电感度大，容易产生静电积聚，造成静电放电而发生爆炸事故。特别是它与丝绸类物质相摩擦时，或者是三硝基间苯二酚铅结晶之间或与其它物体之间摩擦，都易产生静电积聚现象。为了降低其静电感度，曾采用蜂蜡钝化，但因蜂蜡在50℃左右容易软化，不能用在较热地区，后改用沥青钝化。沥青在90℃软化，这样就提高了三硝基间苯二酚铅的耐热性，沥青钝化后的三硝基间苯二酚铅的静电感度大大降低。

三硝基间苯二酚铅经沥青钝化后，虽其静电感度可以大大降低，但同时增加了工艺的复杂性，有时尚存在一定的危险性。近年来，针对三硝基间苯二酚铅静电感度大和静电容易积聚等缺点，进行了大量的研究工作。如用羧甲基纤维素代替沥青钝化造粒，从而大大简化工艺。用石墨包复三硝基间苯二酚铅，制成导电起爆药以及采用具有对摩擦或针刺较为钝感的二硝基间苯二酚铅；对带静电比三硝基间苯二酚铅有显著降低的三硝基间苯三酚铅等等。实际上，硝基酚类重金属盐起爆药，特别是作为点火药，针刺药等，已逐渐形成系列。

三硝基间苯二酚因它的三个硝基基团而起强酸性反应，它的酸性比磷酸强。制备三硝基间苯二酚铅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。由于溶液成分的不同，可以生成中性盐（或正盐）和碱式盐两种。第一种是三硝基间苯二酚铅（正盐）分子量为468.3，一般称为中性斯蒂芬酸铅，分子式为 $C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$ ，

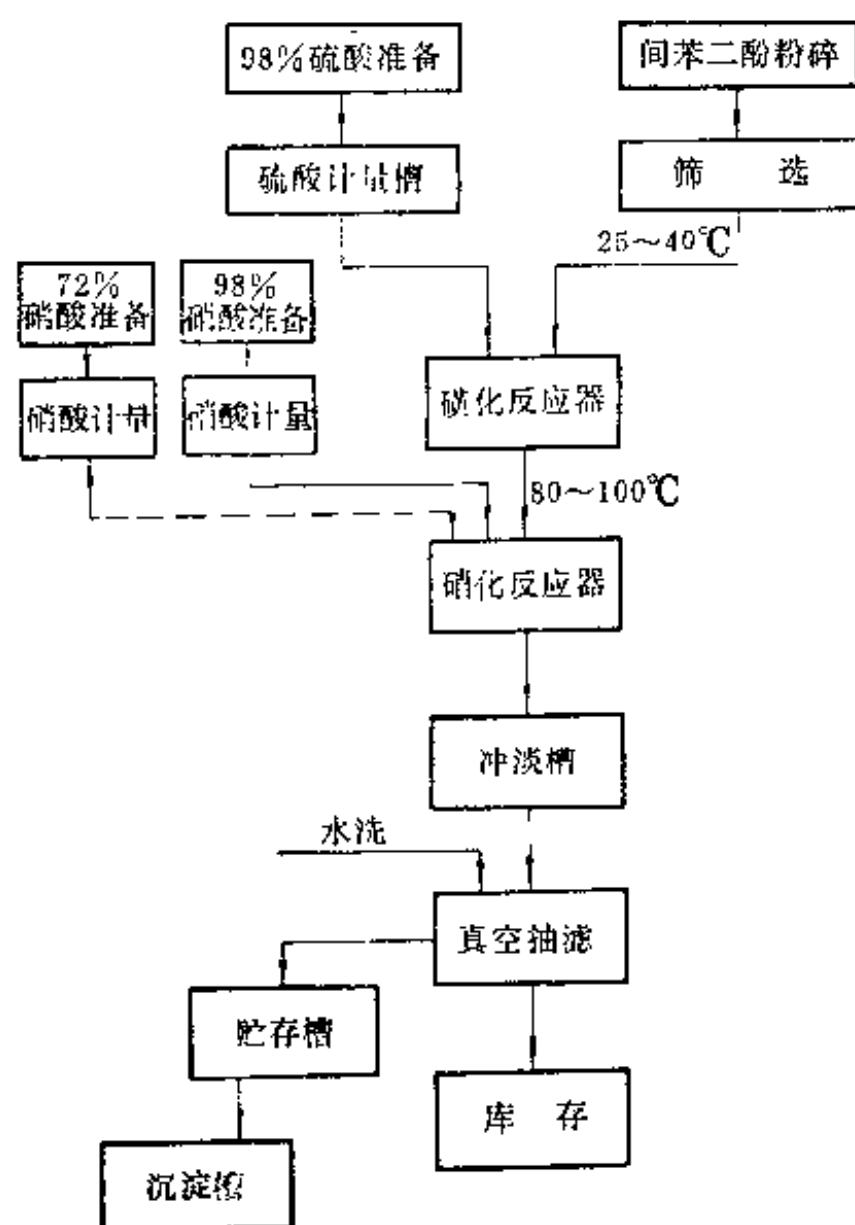
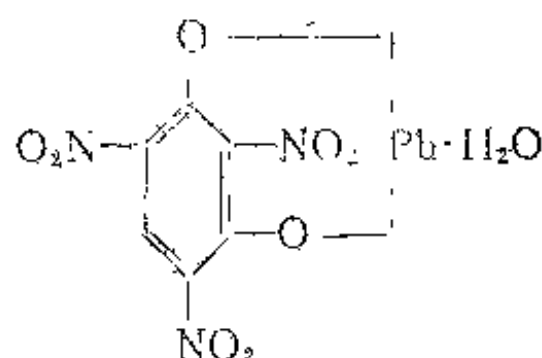
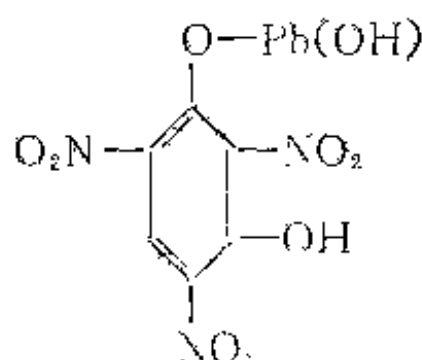


图7-1 三硝基间苯二酚生产流程图

其结构式可写成:

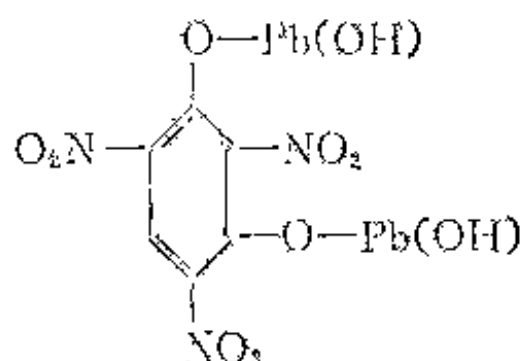


金属离子与酸阴离子的比例为 1:1, 酸阴离子为二价 $[C_6H(NO_2)_3O_2]^{2-}$ 。化合物的每个分子中含有一个结晶水。它的结晶水很牢固, 加热到 110°C 经 12 小时才能脱去。脱水后的三硝基间苯二酚铅的结构可能是这样的:



这种无水盐放在大气中又会重新吸收水份, 恢复结晶水。

第二种是碱式三硝基间苯二酚铅, 分子量为 691.5, 分子式 $C_6H(NO_2)_3O_2Pb_2(OH)$, 其结构式为:



一般称为碱性斯蒂芬酸铅。金属离子与酸阴离子的比例为 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。

中性斯蒂芬酸铅在各种温度下失去结晶水情况见图 7-2。失去结晶水的斯蒂芬酸铅, 结晶无显著变化, 爆炸性能也无显著改变。

三硝基间苯二酚铅 (正盐) 是棕黄色苯环棱柱状晶体。如图 7-3 所示。它的晶体参数见表 7-1。

表 7-1 三硝基间苯二酚铅 (正盐) 晶体参数

晶体参数项目	Microne	Miles
轴比	0.800:1:0.640	0.799:1:0.638
晶轴单位 (Å)	10.06, 12.58, 8.05	10.02, 12.02, 8.00
单胞分子数	4	1
分子量	468.31	—
比重	3.095	3.085 (20°C)
折光指数	$\alpha = 1.554$ $\beta = 2.20$ $\gamma = 2.22$	—

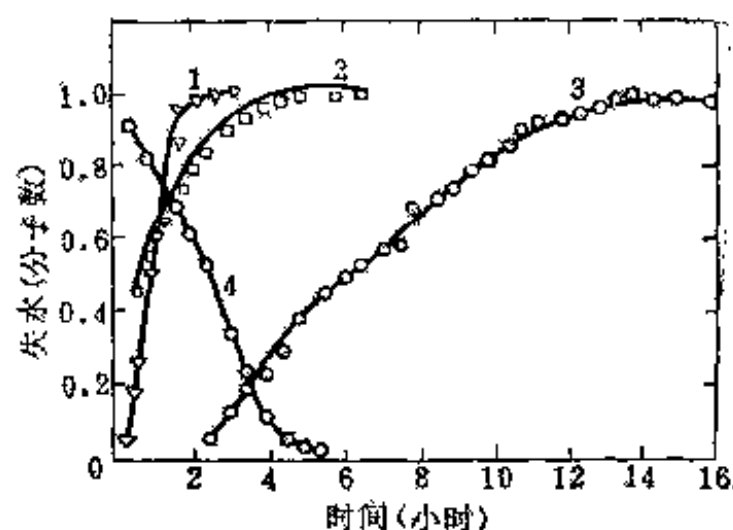


图 7-2 中性斯蒂芬酸铅在各种温度下失去结晶水的情况

1— 145°C ; 2— 135°C ; 3— 115°C ; 4— 30°C 时带结晶水的曲线。



图 7-3 斯蒂芬酸铅晶体

Miles 用稀的斯蒂芬酸镁盐溶液与10%的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液慢扩散 14 天, 制出良好的大结晶三硝基间苯二酚铅, 测定其有关晶体参数, 证实是单斜晶系, 全对称型。经过元素分析及红外光谱分析, 在 1600厘米^{-1} , $3100\sim 3400\text{厘米}^{-1}$ 处有吸收峰, 表明是正盐含有一结晶水, 单胞体积为 1003.9Å^3 。

Meerone 将斯蒂芬酸铅晶体进行投影如图 7-4。

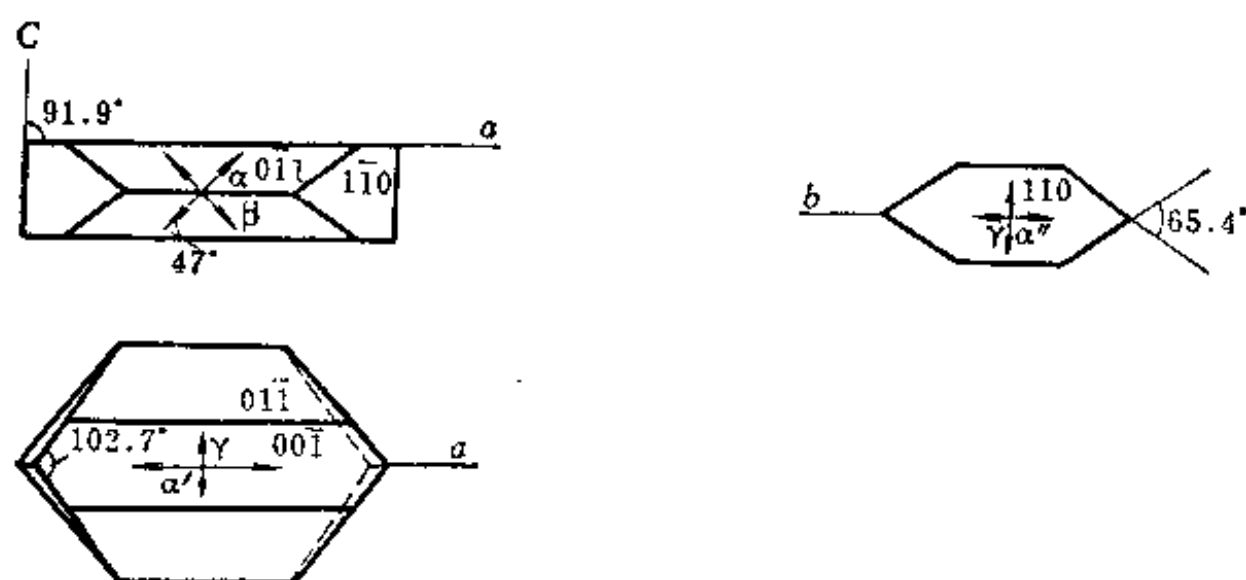
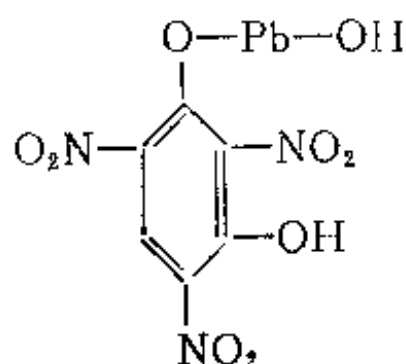


图7-4 斯蒂芬酸铅晶体投影图

碱性斯蒂芬酸铅是棕红色针状结晶 (长 <0.02 毫米)。一般的碱性盐是二碱价盐, 此外还有一碱价盐, 其结构式为:



正盐与碱式盐的理化性能是有差异的, 如表 7-2 性能对比。

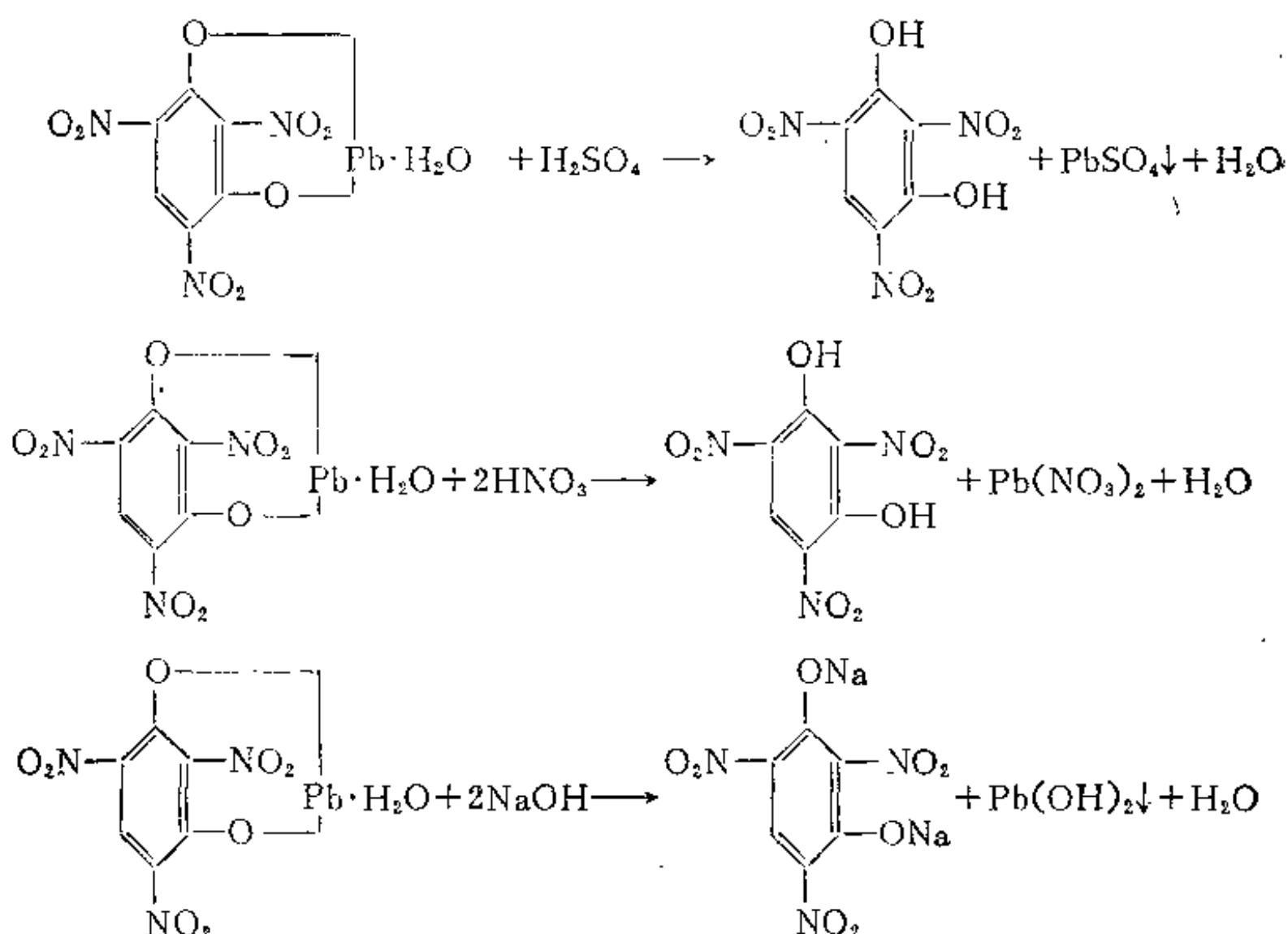
表7-2 斯蒂芬酸铅(正盐)与碱式盐的性能对比

项	目	斯蒂芬酸铅(正盐)	斯蒂芬酸铅碱式盐
表观密度(克/厘米 ³)		1.3~1.6	0.3~0.5
燃烧热(卡/克分子)		1251	890
爆炸热(卡/克分子)		457	328
气体生成量(厘米 ³ /克)		357	315

如前所述, 在机械感度方面斯蒂芬酸铅(正盐)比碱式盐要高。

三硝基间苯二酚铅在水中的溶解度较小, 17°C 时 100 毫升水仅溶解 0.07 克。微溶于酒精、乙醚等有机溶剂中。在醋酸铵溶液中溶解较好, 故可利用这一性质分析含有三硝基间苯二酚铅的击发药。三硝基间苯二酚铅可以在加热 80°C 条件下, 溶于丙三醇(甘油)中, 然后加水即有沉淀析出, 经过滤后, 在滤液中加入丙酮, 三硝基间苯二酚铅开始析出, 这样可精制三硝基间苯二酚铅。

三硝基间苯二酚铅与无机酸或碱作用即行分解，如：



因此，在生产中产生的废品，常用无机酸（大多是硝酸）进行销毁，并可回收斯蒂芬酸。若用 NaOH 销毁，必须加热，否则易生成胶体物。三硝基间苯二酚铅的吸湿性很小，例如将它放在饱和湿度的空气中，经过 40 天，其重量只增加 0.4~0.6%，在相同条件下，工业氯化铅的重量则增加 1.6~1.9%。

三硝基间苯二酚铅与金属不起作用，因此它可以装在任何金属壳体中应用。

三硝基间苯二酚铅的热分解：

许多人研究过三硝基间苯二酚铅的热分解，提出在 195~229°C 之间的热分解动力方程式为：

$$p = k(t - t_0)^2$$

式中 p —— 分解产物的压力；

k —— 速度常数；

t —— 时间；

t_0 —— 分解过程的初始时间（约 10 分钟）。

依上述方程式可以得出在各种温度下，压力与时间的分解曲线，如图 7-5。中性三硝基间苯二酚铅热分解时，最初阶段产生脱结晶水现象。加热到 235°C 以上时，则开始爆炸分解。

斯蒂芬酸铅对核辐射具有良好的抵抗能力。用 $10^7 \sim 10^8$ 的 γ -射线照射时，三硝基间苯二酚铅是安定的，不发生分解现象，只产生极微量的气体，照射后对热分解亦无明显影响。

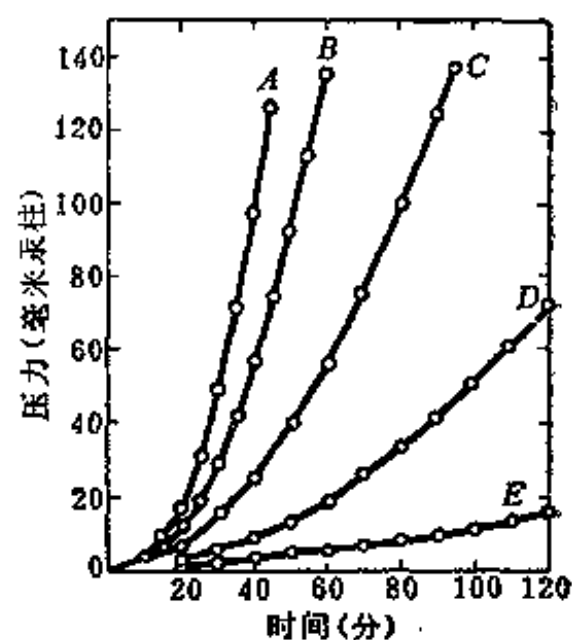
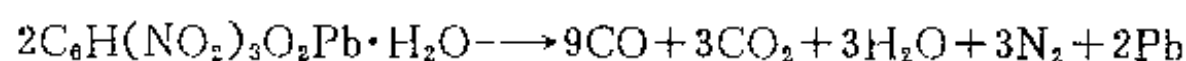


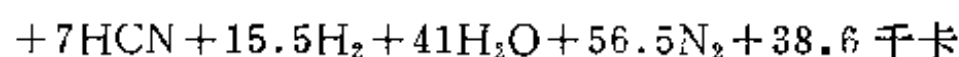
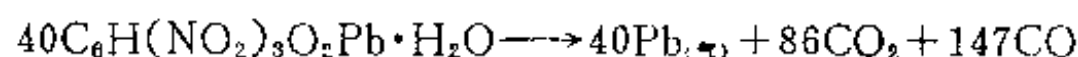
图7-5 不同温度下 LTNR-水合物，随时间分解产生的压力变化曲线
A—229.3°C；B—224.4°C；C—216.9°C；
D—214.5°C；E—194.9°C。

§ 7-5 三硝基间苯二酚铅的爆炸性能

三硝基间苯二酚铅的爆炸反应方程式:



或



根据方程式导出它的爆炸性能数据: 比容: 470升/公斤; 爆温: 2100°C; 火药力: 423升·大气压/公斤。

由于三硝基间苯二酚铅的金属含量高 (44.25%), 所以它是一个较弱的起爆药。它的爆速:

$$\text{当 } \rho = 0.93 \text{ 时, } D = 2100 \text{ 米/秒;}$$

$$\rho = 2.6 \text{ 时, } D = 4900 \text{ 米/秒;}$$

$$\rho = 2.9 \text{ 时, } D = 5200 \text{ 米/秒。}$$

三硝基间苯二酚铅的爆点较氮化铅低。它的爆点温度与延滞期的关系如表 7-3 所示。

表 7-3 三硝基间苯二酚铅的爆点与延滞期的关系

t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)
350	0.0	315	5.0	275	62.0
315	1.0	305	8.3	265	143.0
335	2.2	295	18.0	260	不爆
325	3.5	285	32.0	—	—

但是, 在低于上述温度下, 长时间加热三硝基间苯二酚铅, 也可以引起发火, 如在 200°C 以下加热, 经过 25 小时即会发火。同时, 三硝基间苯二酚铅的爆点与产品纯度有关, 可由 275°C 增长到 305°C。

三硝基间苯二酚铅的冲击感度较雷汞低, 亦较氮化铅低。400 克重的落锤, 其冲击感度的上、下限为:

	上限 (厘米)	下限 (厘米)
雷汞	9.5	3.5
糊精氮化铅	24.0	10.5
结晶三硝基间苯二酚铅	36.0	10.5
沥青钝化三硝基间苯二酚铅	37.0	26.5

三硝基间苯二酚铅的摩擦感度较雷汞与氮化铅小。以 6.0 公斤/厘米² 油压下, 80° 摆角, 其摩擦感度如下:

	发火 (%)
雷汞	100
糊精氮化铅	76
结晶三硝基间苯二酚铅	70
沥青钝化三硝基间苯二酚铅	40

三硝基间苯二酚铅的最大优点是火焰感度高，若以 0.03 克装药，用 400 公斤/厘米² 压药压力，以黑药柱点燃其全发火高度对比如下：

	全发火高度(厘米)
雷汞	20
糊精氯化铅	<8
结晶斯蒂芬酸铅	54
沥青钝化斯蒂芬酸铅	49

从上述数据可知，三硝基间苯二酚铅的火焰感度比较高。因而常常用来作引燃药，如装有氯化铅的火焰雷管中，一般用三硝基间苯二酚铅作为最上层引燃药，弥补氯化铅火焰感度低的缺陷。它也可以代替雷汞和其它成分组成击发药。

三硝基间苯二酚铅具有易于产生静电积聚的特性。在晶体之间互相摩擦或晶体与器壁摩擦时，都极易带电，甚至可以达到几千伏电压，由此导致药剂发生爆炸造成事故。

在实际生产中，起爆药一般都要经过倒药和筛选等工序，药的本身或药与设备间因摩擦而产生静电聚集，影响安全生产。试验证明，斯蒂芬酸铅因摩擦所产生的静电比其它几种起爆药高很多。这对斯蒂芬酸铅的广泛使用是不利的。因此，必须采用消除静电聚集的措施。图 7-6 为几种常用起爆药在倒药过程中所产生静电电压的曲线（相对湿度为 RH=40%）。

根据资料介绍，斯蒂芬酸铅的静电感度在几种常用起爆药中，亦是最高的。几种常用起爆药的静电感度数据如下：

斯蒂芬酸盐	0.0009 焦耳
氯化铅	0.0070 焦耳
DDNP	0.012 焦耳
四氮烯	0.010 焦耳
雷汞	0.025 焦耳

因此，在生产和使用干燥的三硝基间苯二酚铅时，必须注意隔离防护，并保持工房有较大的湿度，在倒药筛选等工序应有良好的接地装置以及一些必要的防静电聚集的措施。

根据实验得知，沥青钝化的三硝基间苯二酚铅，在相对湿度 RH=40~50%，60 克药与 58* 绢筛摩擦一分钟产生静电要比结晶三硝基间苯二酚铅降低很多，测试结果如下：

雷汞	88 伏
糊精氯化铅	56 伏
结晶斯蒂芬酸铅	217 伏
沥青钝化斯蒂芬酸铅	63 伏

从上述对比数据可以看出，沥青钝化三硝基间苯二酚铅其火焰感度较结晶三硝基间苯二酚铅略有降低而摩擦，冲击感度都有所降低，特别是，静电感度则大大降低。

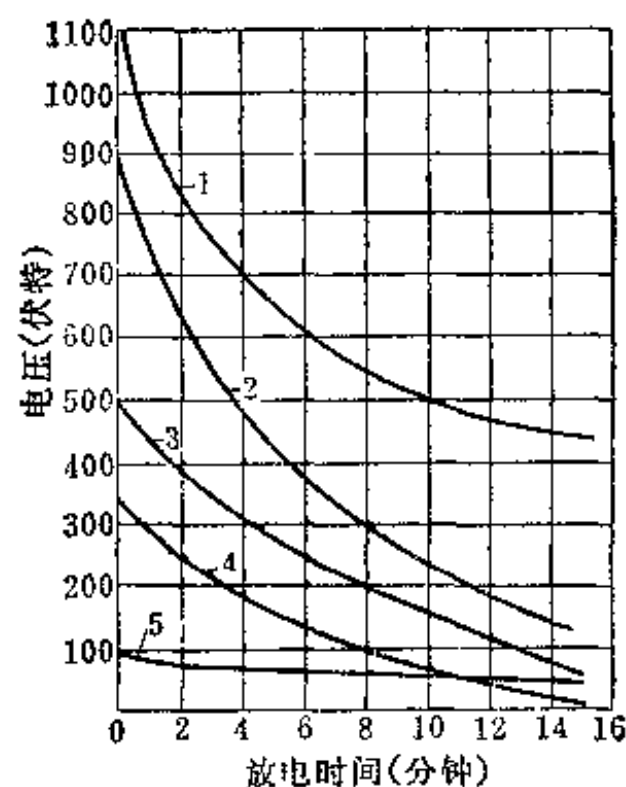


图7-6 常用起爆药(50克)在倒药过程中，静电放电曲线

1—结晶三硝基间苯二酚铅；2—四氮烯；3—雷汞；4—DDNP；5—糊精氯化铅。

三硝基间苯二酚铅的爆速虽然较大,但是它的爆轰加速度很小,所以引爆猛炸药所需的极限药量较大。表 7-4 为三硝基间苯二酚铅与其它起爆药、起爆力的比较。

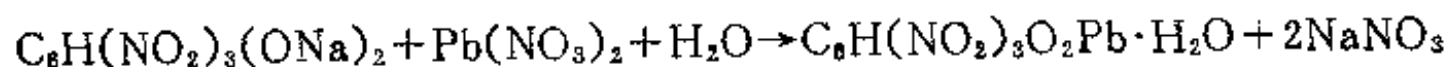
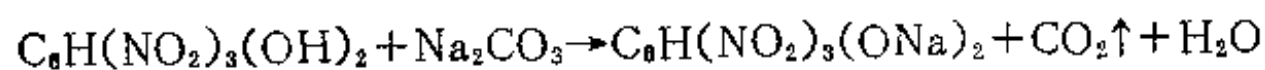
表 7-4 几种起爆药、起爆力的比较

泰安的压药压力(公斤/厘米 ²)	0	2000	2000	2000	2000
起爆药的压药压力(公斤/厘米 ²)	0	0	500	1000	1500
起爆药	极 限 药 量 (克)				
四氮烯	0.16	0.250	“压 死”		
灰雷汞	0.30	0.330	“压 死”		
白雷汞	0.30	0.340	“压 死”		
三硝基间苯二酚铅	0.55	1 克不能引起爆轰			
氮化铅(工业)	0.04	0.170	0.05	0.05	0.05
氮化铅(纯)	0.015	0.100	0.01	0.01	0.01
氮化银	0.005	0.110	0.005	0.005	0.005

由上述爆炸性能可见,三硝基间苯二酚铅的起爆力小,不宜于单独装填雷管,它的火焰感度很好可以作为火焰雷管的副成分,由于它的电荷感应能力很大,所以可作电雷管的点燃药。三硝基间苯二酚铅与四氮烯的混合剂、对火焰、针刺都很敏感,所以可作火帽中击发药的成分或针刺雷管的副成分。

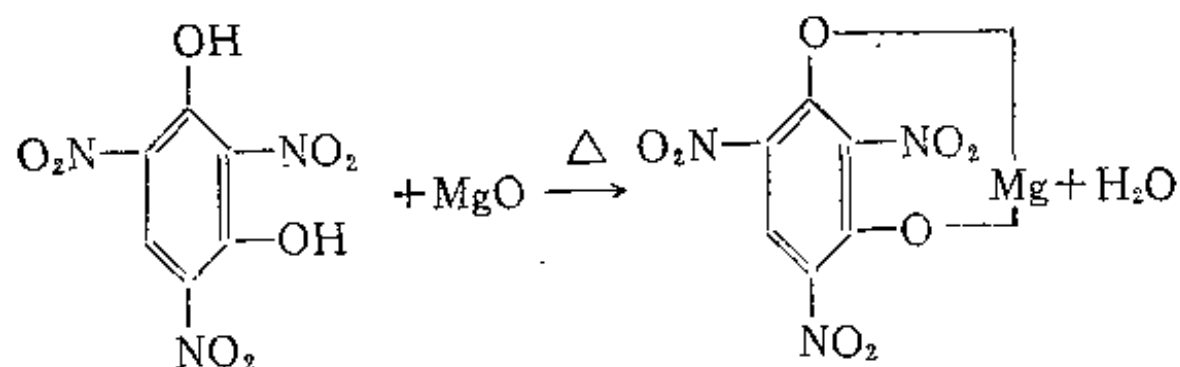
§ 7-6 三硝基间苯二酚铅工艺条件的论证

由三硝基间苯二酚制造三硝基间苯二酚铅,可先制成三硝基间苯二酚的镁盐溶液,再与硝酸铅作用,或者先制成钠盐溶液再与硝酸铅作用。一般常用后者,其反应方程式如下:

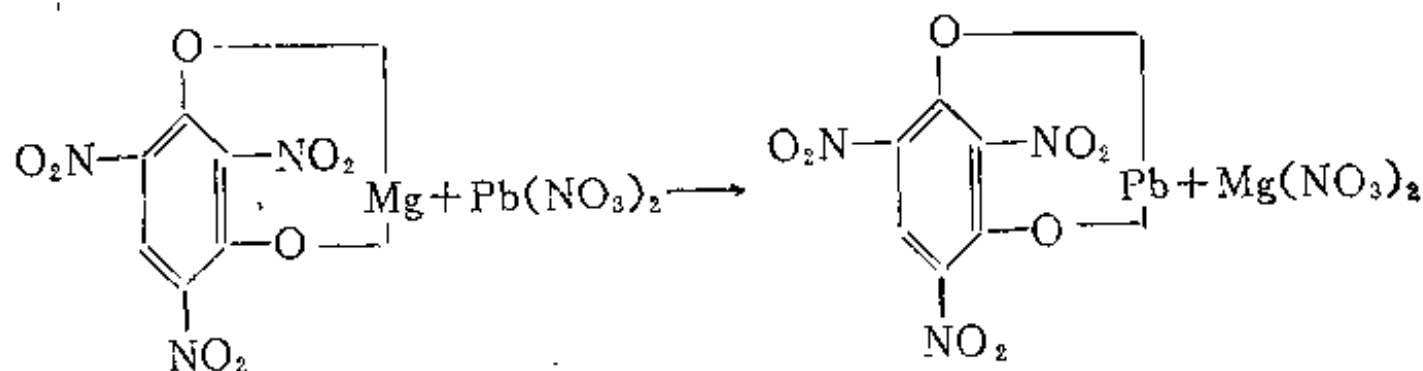


若采用镁盐溶液制备三硝基间苯二酚铅,其反应如下:

用 MgO 与三硝基间苯二酚作用,生成三硝基间苯二酚镁



三硝基间苯二酚镁是一种酸性盐,可用 NaOH 调节 $\text{pH} = 4 \sim 5$ 之间,再与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作用生成桔黄色三硝基间苯二酚铅结晶。



使用镁盐生产三硝基间苯二酚铅，具有一定的优点。由于镁盐的溶解度比钠盐要高，其固体悬浮物比较少，可使反应完全。使用镁盐所得产品，一般钝度和得率(90%左右)都比较高，这是因为镁盐溶液中很少有 CO_3^{2-} 离子(钠盐中 CO_3^{2-} 离子较难避免)。因此，较少含有碳酸铅杂质。另外，用稀浓度 NaOH 调节镁盐的 pH 值，在工艺上比较容易。因此，这种方法值得注意。

将三硝基间苯二酚制成钠盐或镁盐溶液的目的，是使难溶于水的三硝基间苯二酚，能均匀分布于水中。但必须指出，反应介质的酸碱度对其生成三硝基间苯二酚铅的组成和结晶形态，反应结果有很大影响。

如果反应是在中性介质中进行，则可生成如下组成碱性三硝基间苯二酚铅：

$[\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{OH}\cdot\text{O}]_2\cdot\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，淡黄色长针状结晶。

若在弱碱性介质中，可生成如下组成的碱性三硝基间苯二酚铅：

$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\cdot\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ ，棕黄色胶状体。

若在弱酸性质中，则可生成正三硝基间苯二酚铅 $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，棕黄色或黄色六角形棱柱体。

所以制成钠盐溶液以后，必须调节酸碱度，使钠盐溶液呈弱酸性后，才能进行与硝酸铅的化合反应。

另外，由于对三硝基间苯二酚铅的使用要求不同，结晶颗粒的大小亦不同。一般在混制针刺药工艺中，为了使针刺药有良好的针刺感和流散性能，便于装药，则要求三硝基间苯二酚铅的结晶颗粒大一些较好。而在生产沥青钝化的三硝基间苯二酚铅工艺中，为了便于钝化后，易于造粒，则要求三硝基间苯二酚铅的结晶颗粒相对地小一些较好。因为颗粒较大的结晶，钝化后难于造粒，并且发散，不易造成结实的颗粒。

因此，根据三硝基间苯二酚铅在不同介质中的特性来控制结晶颗粒之大小，乃是工艺条件选定的重要因素。

1. 溶液酸碱度对三硝基间苯二酚铅结晶的影响

如前所述，三硝基间苯二酚铅在碱性介质中，易生成带有胶体絮状的碱性三硝基间苯二酚铅。碱性三硝基间苯二酚铅可用于引燃药或击发药。三硝基间苯二酚铅在酸性介质中，当酸度逐渐加大时，则晶体随之成长。反之则晶体小。但酸性过大时，则可使三硝基间苯二酚铅溶解。因此，控制溶液一定酸度，则可获得一定粒度的结晶。表 7-5 是三硝基间苯二酚铅钠盐溶液的 pH 值对三硝基间苯二酚铅结晶晶体的影响。

表 7-5

钠盐的 pH 值	母液的 pH 值	结 晶 状 况	钠盐的 pH 值	母液的 pH 值	结 晶 状 况
2~3	2	全部结晶溶解	9	5	偏长
4	3	单晶多，大，聚的不够	10~14	9	结晶带针状、小、有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 生成
4~5	3~4	菊花形	4.5~4.8	4~5	结晶聚的大
6~7	4	单晶多	4.8~5	4~5	聚晶易分开，单晶多，便于造粒
7~8	5	小结晶多			

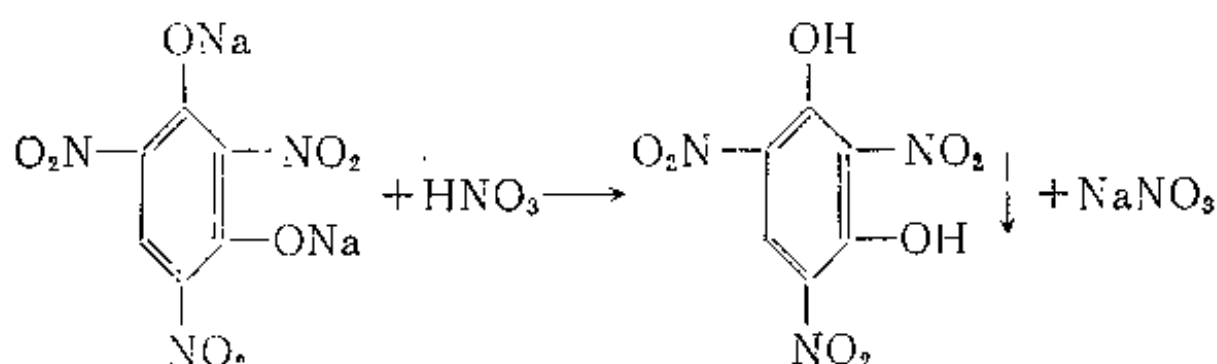
又据资料介绍：制取中性三硝基间苯二酚铅时，溶液酸碱度和浓度对三硝基间苯二酚铅结晶大小的影响如表 7-6。

表 7-6

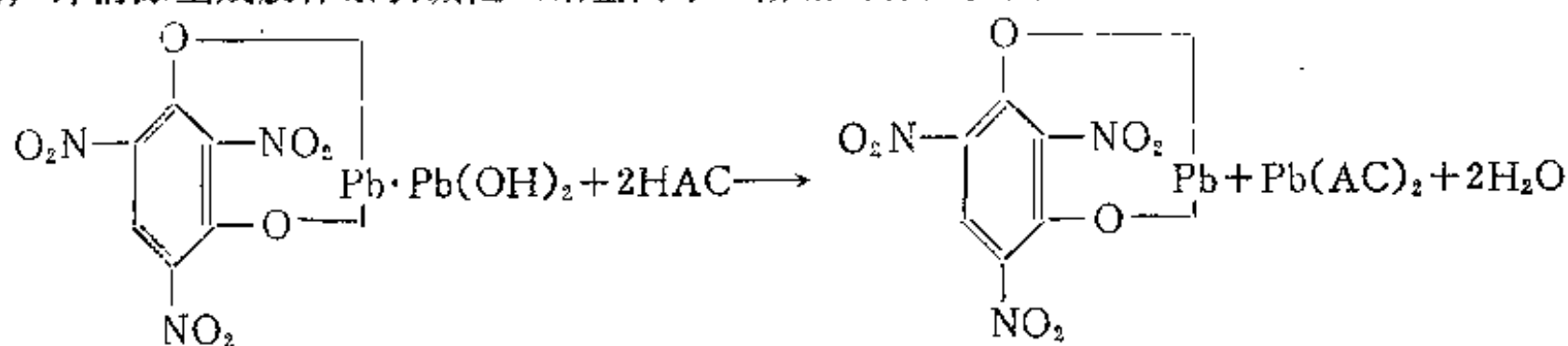
序 号	三硝基间苯二酚钠溶液					Pb(NO ₃) ₂ 溶液			晶体大小	
	三硝基间 苯二酚 (克)	碳酸钠 (克)	加水 (克)	加酸 (毫升)	pH 值	Pb(NO ₃) ₂ (克)	加水 (毫升)	pH	最大 (毫米)	最小 (毫米)
1	15	7.5	375	3.5	4.5	21	123	2.3	0.30	0.15
2	15	7.5	375	3.5	6.0	21	64	2.2	0.07	0.05
3	15	7.5	375	6.0	6.0	21	64	2.2	0.10	0.05

由上述实验可知, 结晶三硝基间苯二酚铅、所用钠盐溶液的 pH 值保持在 4.5~4.8, 可获得颗粒较大的晶体。而沥青钝化的三硝基间苯二酚铅所用钠盐溶液的 pH 值保持在 4.8~5 可获得易于造粒的结晶颗粒。而用于点火药头的三硝基间苯二酚铅所用的钠盐溶液的 pH 值应在 5 以上。

控制钠盐溶液的 pH 值, 一般不采用硝酸或硫酸。因为硝酸或硫酸比三硝基间苯二酚铅的酸度大, 易使钠盐转化为三硝基间苯二酚, 而三硝基间苯二酚在水中的溶解度又较小, 故易于析出结晶。其反应如下:



故在控制钠盐溶液的 pH 值时, 一般不采用硝酸或硫酸而采用醋酸。醋酸比三硝基间苯二酚的酸度小, 用醋酸控制 pH 值不致使钠盐转化。另外, 使用醋酸还能起到解胶的作用, 即清除生成胶体絮状碱性三硝基间苯二酚铅的作用。其反应如下:



由于三硝基间苯二酚铅能溶于醋酸而不分解, 故当控制一定温度时, 能使析出的三硝基间苯二酚铅的晶体长大。

2. 反应温度对三硝基间苯二酚铅结晶的影响

根据结晶过程的原理可知, 反应温度高, 有利于晶体的成长, 可得较大晶体颗粒, 而反应温度低, 易生成细小结晶。同时, 由于三硝基间苯二酚铅在结晶过程中, 需要吸收大量的热, 如果反应温度过低, 则容易生成糊状胶体。在三硝基间苯二酚铅结晶过程中, 产生这种糊状胶体, 将会给洗涤, 抽滤带来困难, 且不易烘干等。因此, 需要控制一定的化合温度。经验证明化合温度低于 50℃ 时, 容易生成糊状胶体。一般在 60~65℃ 为宜。

根据结晶动力学的原理, 制造颗粒均匀和良好流散性能三硝基间苯二酚铅, 需要使其反应溶液在低过饱和度而析出的结晶。在显微镜观察下是“苯环”体, 为要达到低饱和, 在一定的反应溶液浓度下, 应保持较高的温度, 如达到 70~80℃ 时, 需要 10 分钟左右才

出现结晶体。不会产生象在低温下很快出现的黄色糊状物。可以认为，在温度高的情况下溶解度大，不易迅速形成过饱和。而且由于晶体越小则溶解度越大，最初生成的微小晶粒比较不稳定，随后又溶解。如此生成和溶解过程反复进行。当逐渐达到一定的过饱和度后结晶即析出。但在低温时，则容易达到过高饱和度而立即析出大量小结晶。晶粒细小，易于形成凝胶体或细小的胶状物，可以认为是细小粒子的三硝基间苯二酚铅胶状物也可能混有 Pb^{++} 碱性物。

其它因素如加料时间长短和快慢、搅拌情况等，对三硝基间苯二酚铅颗粒大小都有一定的影响。因其影响结果与氯化铅一章所述结晶过程的基本原理相一致，故不多赘述。

三硝基间苯二酚铅的工艺流程如图 7-7。

结晶三硝基间苯二酚铅与沥青钝化三硝基间苯二酚铅的生产过程大致相同。

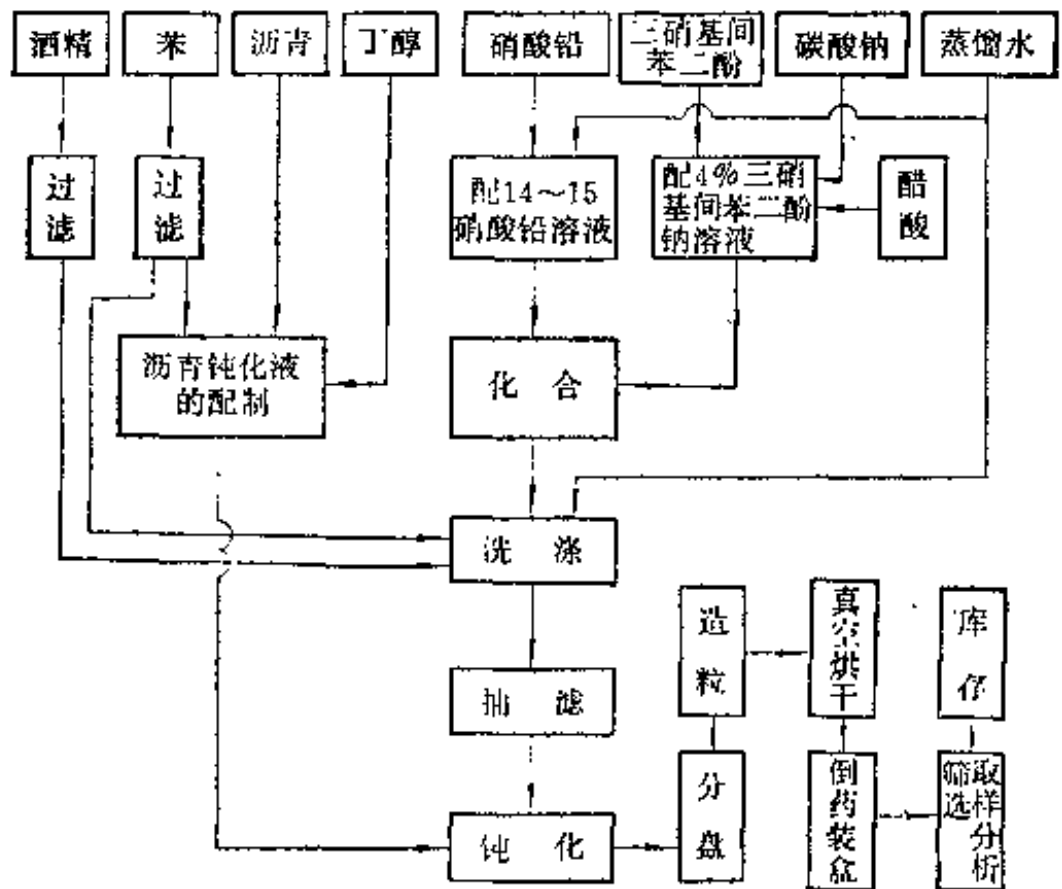
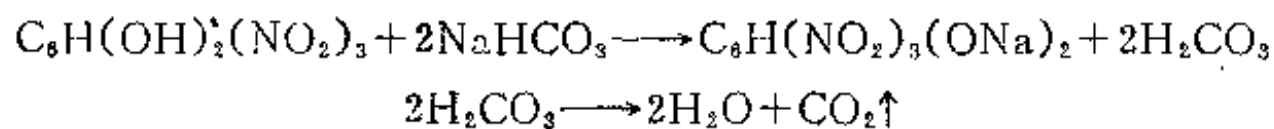


图 7-7 三硝基间苯二酚铅工艺流程示意图

制造三硝基间苯二酚铅的工艺过程包括以下几个工序：溶液配制、化合、过滤洗涤（钝化）、干燥、筛选。

(1) 原料溶液的配制：首先将配制成 4~5% 三硝基间苯二酚钠溶液所需的水，加到有搅拌装置的配制槽中，然后在搅拌的情况下，加入三硝基间苯二酚造成悬浮液，再逐渐向其中加入碳酸氢钠或碳酸钠。切不要一次加入，否则会产生大量气泡，其反应如下：



待三硝基间苯二酚完全溶解后（此时溶液呈弱碱性），再以 75~80% 的醋酸酸化。醋酸的加入量应使钠盐溶液的 pH 值在 5 左右。这样可以避免钠盐水解生成碱性三硝基间苯二酚铅。溶液酸化后，进行过滤，以除去其不溶杂质，然后加热至 50~55℃ 打入计量槽备用。

所用硝酸铅溶液的浓度为 15%。操作时先在溶解器用蒸馏水将硝酸铅溶解，再加入氢氧化钠除去所含的游离酸，然后经过滤除去机械杂质，打入高位槽备用。

在制备沥青钝化三硝基间苯二酚铅时，则需配制沥青溶液。沥青溶液的浓度以 $\frac{\text{沥青}}{\text{苯} + \text{丁醇} + \text{沥青}}$ % 表示。一般约为 15%。沥青在苯及丁醇中溶解时，温度不应过高，一般不超过 50℃，若过高则使苯和丁醇大量挥发，导致沥青溶液浓度改变。另外，如温度过高，则可导致沥青溶液从三角瓶中喷出。过滤沥青溶液采用真空抽滤。同样真空度不应过高，否则同样导致苯与丁醇的挥发。

(2) 化合: 化合所用的设备与氯化铅的化合器相同, 采取隔离方式操作。化合工序乃是控制产品结晶颗粒的关键工序, 应按上节讨论的工艺条件进行操作。操作开始时, 首先将硝酸铅溶液加入化合器中, 为保证反应完全、硝酸铅约过量 18~20%。然后在搅拌的情况下, 加入三硝基间苯二酚钠盐的溶液。此时即有黄色的三硝基间苯二酚铅的细小结晶析出。

制得的晶体, 一般多是聚晶或连生状, 比较不规则。如果将料液加完后稍稍再搅拌, 直至不出现碎片状晶体时, 停止搅拌, 保温静置, 待晶体慢慢成长。这种方法可以制得比较均匀而单个苯环状晶体。

(3) 洗涤、钝化: 洗涤的目的是为了除去副产物。用于混制针刺药的结晶三硝基间苯二酚铅, 抽滤除去母液后, 用水洗涤数次, 然后再用酒精浸润脱水。经洗涤脱水后, 直接送往干燥、筛选。选颗粒均匀的晶体, 直接送去混制。如果用于氯化铅雷管的副成分, 则三硝基间苯二酚铅需经沥青钝化并造粒后, 再送去干燥和筛选。其钝化和造粒操作如下, 经过滤洗涤的三硝基间苯二酚铅, 先用酒精驱水再用苯浸取出酒精, 然后用沥青的苯溶液钝化, 使其均匀的分布在三硝基间苯二酚铅的晶体之间。钝化后将干、湿适合的药粒用橡皮耙迫使其通过绢筛, 形成一定大小的颗粒。造粒以后, 在晾药室将苯挥发掉一部分再进行干燥与筛选。

(4) 干燥和筛选: 三硝基间苯二酚铅的干燥与筛选工作与前述起爆药的干燥与筛选情况基本相同。

§ 7-7 三硝基间苯二酚铅的几种改性产品

一、羧甲基纤维素斯蒂芬酸铅的制备

有关含羧甲基纤维素作为起爆药的表面活性剂的特性, 已在氯化铅一章中作过论述。同样道理, 在三硝基间苯二酚铅结晶过程中, 加入羧甲基纤维素, 亦能得到良好物理性能的产品。同时, 它亦为简化三硝基间苯二酚铅的沥青钝化和造粒等工艺创造条件。含羧甲基纤维素的斯蒂芬酸铅, 可以得到流散性能良好的圆粒晶体。它的制备方法如下:

18 毫升 0.85% 的羧甲基纤维素钠盐的水溶液, 加入到 64.5 毫升斯蒂芬酸镁溶液中 (此溶液含有 10.1 克斯蒂芬酸和 0.98 克镁), pH 值为 4.6。该混合物在搅拌的条件下, 加热至 $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

将含有 13.5 克硝酸铅的 52 毫升硝酸铅溶液, 在 20 分钟时间内和 65°C 以下, 一滴滴地加入镁盐溶液中。搅拌 5 分钟后, 冷却至 40°C 。让斯蒂芬酸铅沉淀, 母液用滤析法移出, 产品用水洗涤两次, 在 45°C 下烘干, 经过筛选, 可得产品 14.5 克。

二、石墨包复导电斯蒂芬酸铅的制备

有关石墨包复起爆药的特性, 已在氯化铅一章中作过介绍。同样道理, 亦可在斯蒂芬酸铅的制备过程中, 加入石墨或硼等物质, 与斯蒂芬酸铅晶体成为包复的形式, 或以混合的形式均匀的分布于整个起爆药中, 以达到降低其静电感度, 减少因静电集聚而引起的着火或爆炸事故。

据文献介绍: 用石墨包复斯蒂芬酸铅制备导电起爆药, 其包复方法系采用斯蒂芬酸铅水悬浮液首先与胶体石墨水溶液混合, 再加入氨基醋酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 和氢氧化铵

溶液,使石墨均匀地包复在斯蒂芬酸铅的颗粒上。例如,12克分子的扩散在水中的石墨(4.2克/100毫升)加入到含20克斯蒂芬酸铅的水悬浮液70克中,混合物在搅拌的条件下,加入1%氨基醋酸8毫升,接着加入1当量的 NH_4OH 溶液5毫升,此混合物搅拌5分钟,把透明母液浸出,包复的产品用水和酒精进行浸析洗涤,最后经干燥和过筛即得到产品。

混合的方法系采用导电物质先与氧化剂混合,再与起爆药混合。例如,用2%石墨与6%硝酸钡混合,然后使之与96%的斯蒂芬酸铅混合,以使导电物质均匀地分布于整个起爆药中。

又如,在化合斯蒂芬酸铅的过程中加入硼的细颗粒(一般在镁盐或钠盐溶液中加入悬浮状的硼颗粒)制得的斯蒂芬酸铅,可以大大降低静电感度。如含有10%(按重量)硼的中性斯蒂芬酸铅,其静电火花点火的起始能量为5000尔格。而未经加硼处理的斯蒂芬酸铅则是80尔格。硼含量比例不同对耐静电火花能力亦不同。

三、三硝基间苯三酚的铅盐

三硝基间苯三酚铅:实验式为 $[\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{O}_3]_2 \cdot \text{Pb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它比三硝基间苯二酚铅具有更高冲击和摩擦感度。据文献记载,三硝基间苯三酚铅的带静电性能比三硝基间苯二酚铅有显著的降低,可下降1.5倍左右,因此在生产和使用中,可避免因静电火花而引起的燃烧爆炸事故。同时它具有较高的威力,在击发药中可代替三硝基间苯二酚铅。

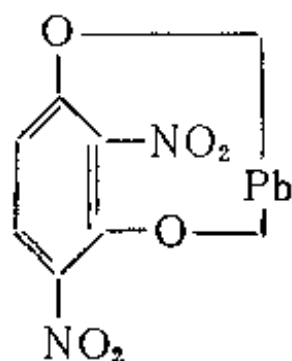
三硝基间苯三酚铅的爆发点为 $145 \sim 150^\circ\text{C}$,铅含量为53.11%,真比重为1.61。

三硝基间苯三酚铅的制法,是将三硝基间苯三酚溶于水,在搅拌的条件下,加入氢氧化钠生成钠盐。将硝酸铅的水溶液细细流入三硝基间苯三酚的钠盐溶液中,继续搅拌直至出现三硝基间苯三酚铅的沉淀。沉淀为桔黄色。

§ 7-8 二硝基间苯二酚的合成及其铅盐的制备

二硝基间苯二酚铅,有2,4-二硝基间苯二酚铅和4,6-二硝基间苯二酚铅。它们的冲击感度和起爆力都比三硝基间苯二酚铅弱,但它们对火焰则比较敏感。因此,大多用于点火药、延期药或用于击发药的成分。

2,4-二硝基间苯二酚铅是2,4-二硝基间苯二酚的铅盐,其结构式如下:



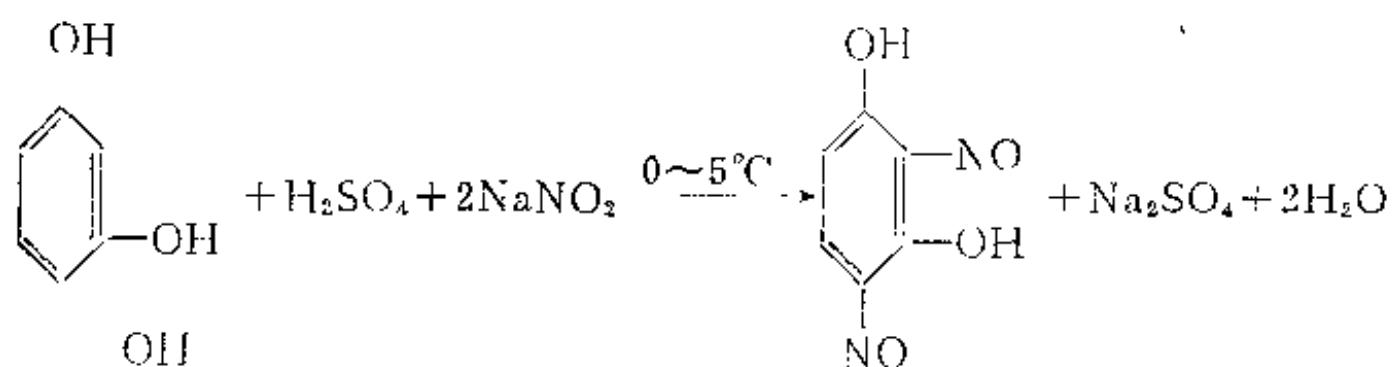
分子式: $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Pb}$

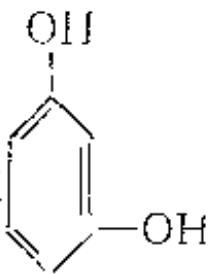
分子量: 405

一、2,4-二硝基间苯二酚的合成

以间苯二酚为原料合成2,4-二硝基间苯二酚,工艺比较复杂。因其分子中二个 $-\text{NO}_2$ 是2,4位,用一般硝酸与硫酸的混合进行硝化反应,获得两个 $-\text{NO}_2$,往往不容易在2,4位置上,易生成4,6-二硝基间苯二酚或者是生成4,6位与2,4位的混合物。所以,要想获得2,4-二硝基间苯二酚,需要采用两步法。即先亚硝化,再氧化。

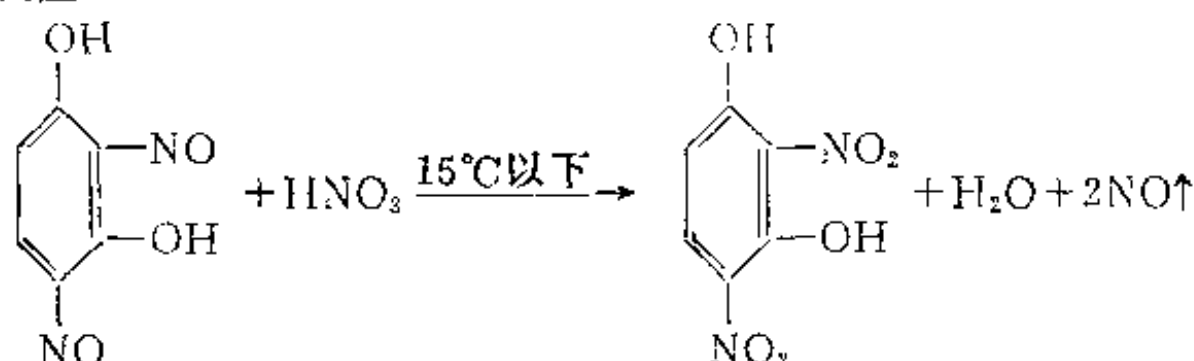
1. 亚硝化反应



将 150 克  溶于 160 克 ($d = 1.84$) 的 H_2SO_4 3700 毫升水溶液中, 慢慢搅拌,

使间苯二酚溶解后, 用冰水浴冷却, 使温度保持在 5°C 左右。然后, 以细流注入溶有 200 克 NaNO_2 的 500 毫升水溶液, 即生成土黄色沉淀物, 料液加完后, 继续搅拌半小时, 用瓷漏斗过滤, 抽出水分, 在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 烘干, 得 2,4-二亚硝基间苯二酚约 200 克。分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, 分子量 168, 熔点 $156 \sim 160^\circ\text{C}$ 。

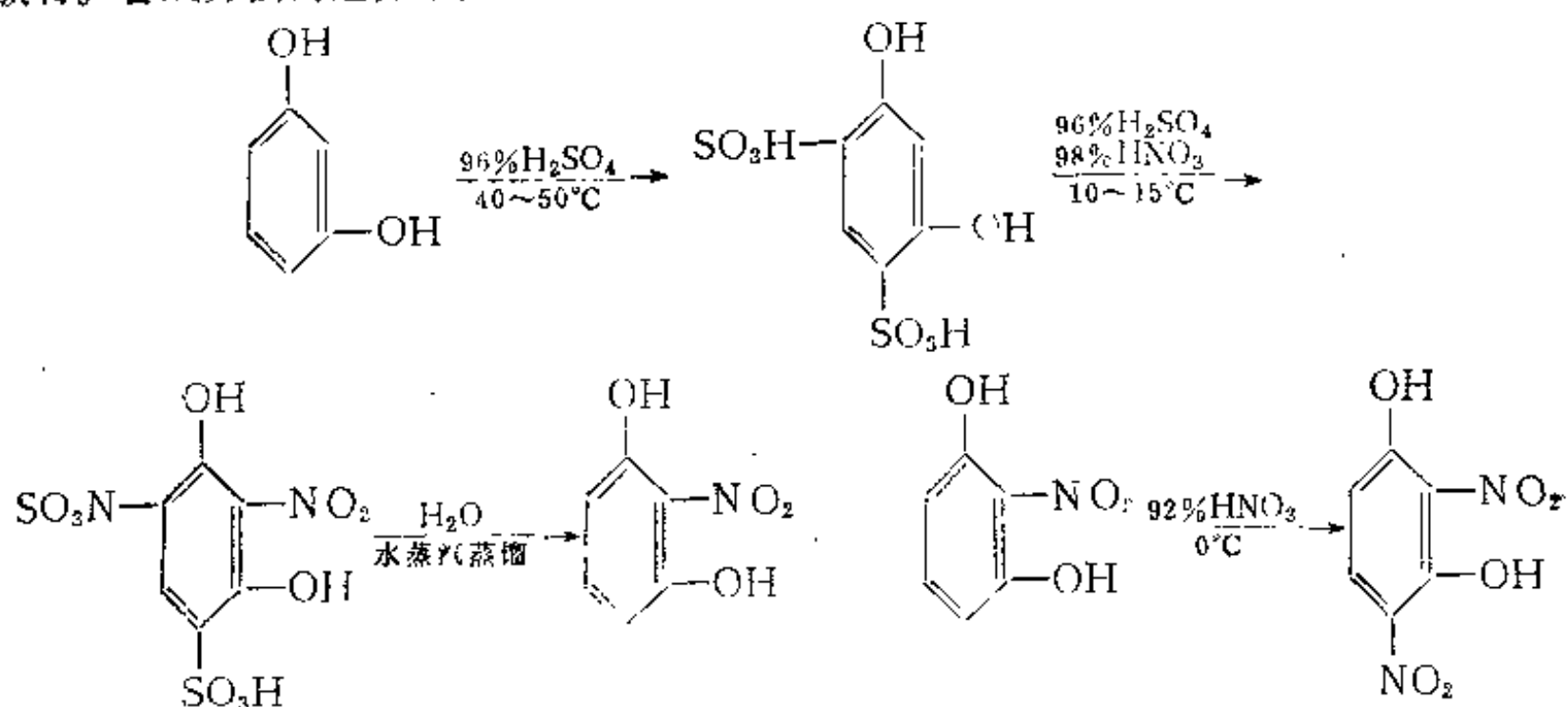
2. 氧化反应



在 1000 毫升三口瓶中, 加入 70 克干燥的 2,4-二亚硝基间苯二酚及 300 毫升甲苯, 用玻璃搅拌器搅拌混合溶液, 待混合溶液温度恒定后, 从另一瓶口用分液漏斗加入比重为 1.35 的硝酸 210 毫升, 注意应慢慢加入, 防止温度骤升, 引起意外。加入约 50 毫升左右 (保持在 15°C 以下), 当温度升高到 15°C , 此时应停止加料, 搅拌使温度下降后再加料。约 2 小时全部加完, 再继续搅拌一小时, 用肉眼观察瓶内固体反应物, 应全部变成深红色, 即 2,4-二硝基间苯二酚的粗制品。

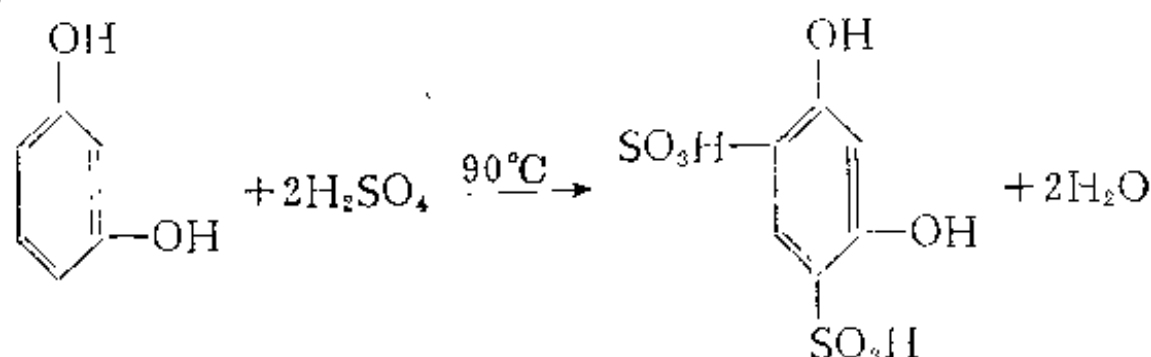
将此粗制品过滤抽干, 用约 60°C 的热乙醇溶解, 趁热过滤于冷水中, 即得细粉状的较纯的 2,4-二硝基间苯二酚, 将此较纯品再用热乙醇溶解放冷, 即析出鳞片状的纯品。过滤抽干得率为 50~60 克, 测其熔点为 $142 \sim 143^\circ\text{C}$ 。

2,4-二硝基间苯二酚的合成, 也可以通过间苯二酚首先合成 2-硝基间苯二酚, 再经硝化获得。合成方法简述如下:

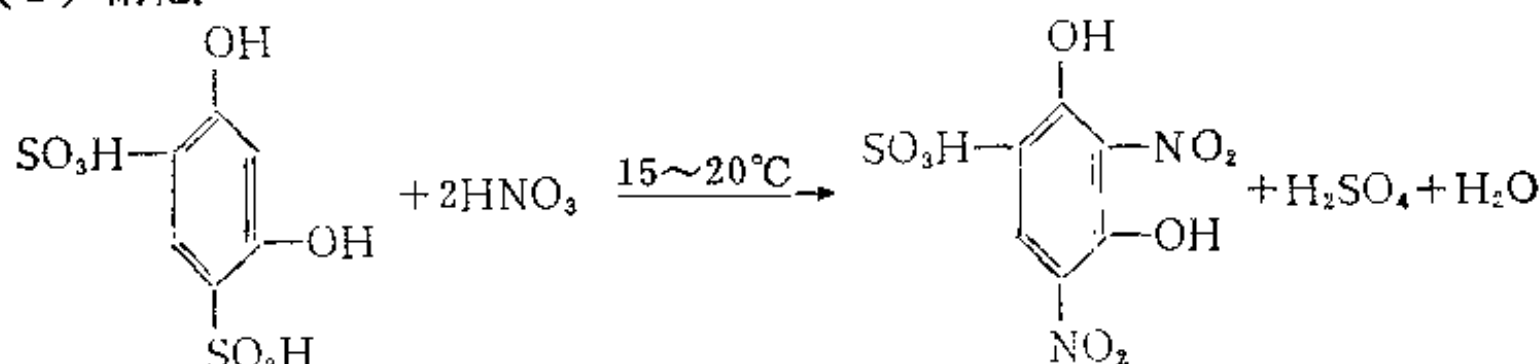


另外，2,4-二硝基间苯二酚的合成，也可以间苯二酚 100 克溶于 20 倍重量 95% 以上的硫酸中，共同搅拌，在 90℃ 下磺化 40 分钟，使生成磺酸间苯二酚的硫酸溶液，然后冷却至 15℃，在强烈搅拌下慢慢滴加 1.25 倍重量、95% 以上浓硝酸，并维持温度 15~20℃ 进行硝化，硝酸加完后，继续搅拌 15 分钟，然后加入 14.4 倍重量的水冲淡，以加晶种的方法，促使生成的二硝基间苯二酚沉淀析出，过滤除去。滤液在 135~140℃ 下加热回流 1.5 小时，加入到 400 毫升水中冲淡冷却，即得 2,4-二硝基间苯二酚沉淀析出，过滤洗涤干燥，得率约 65% 左右，熔点为 141~143℃ 的淡黄或棕黄色结晶。其反应历程如下：

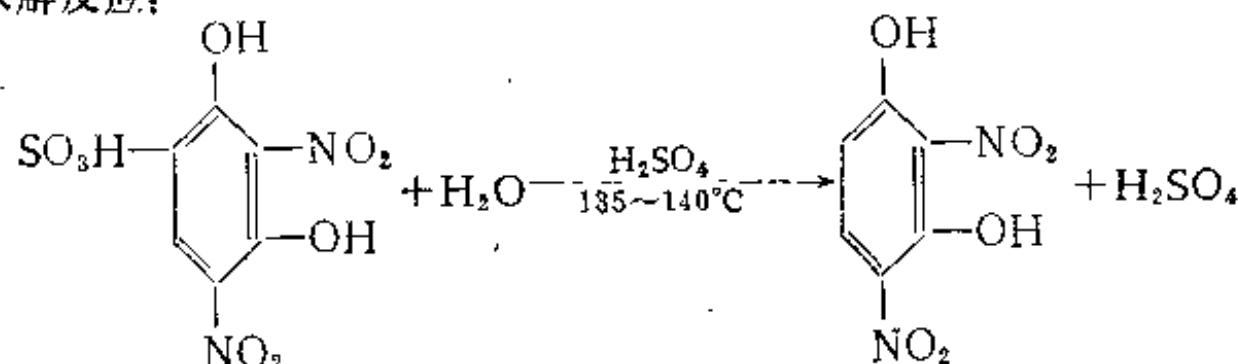
(1) 磺化:



(2) 硝化:

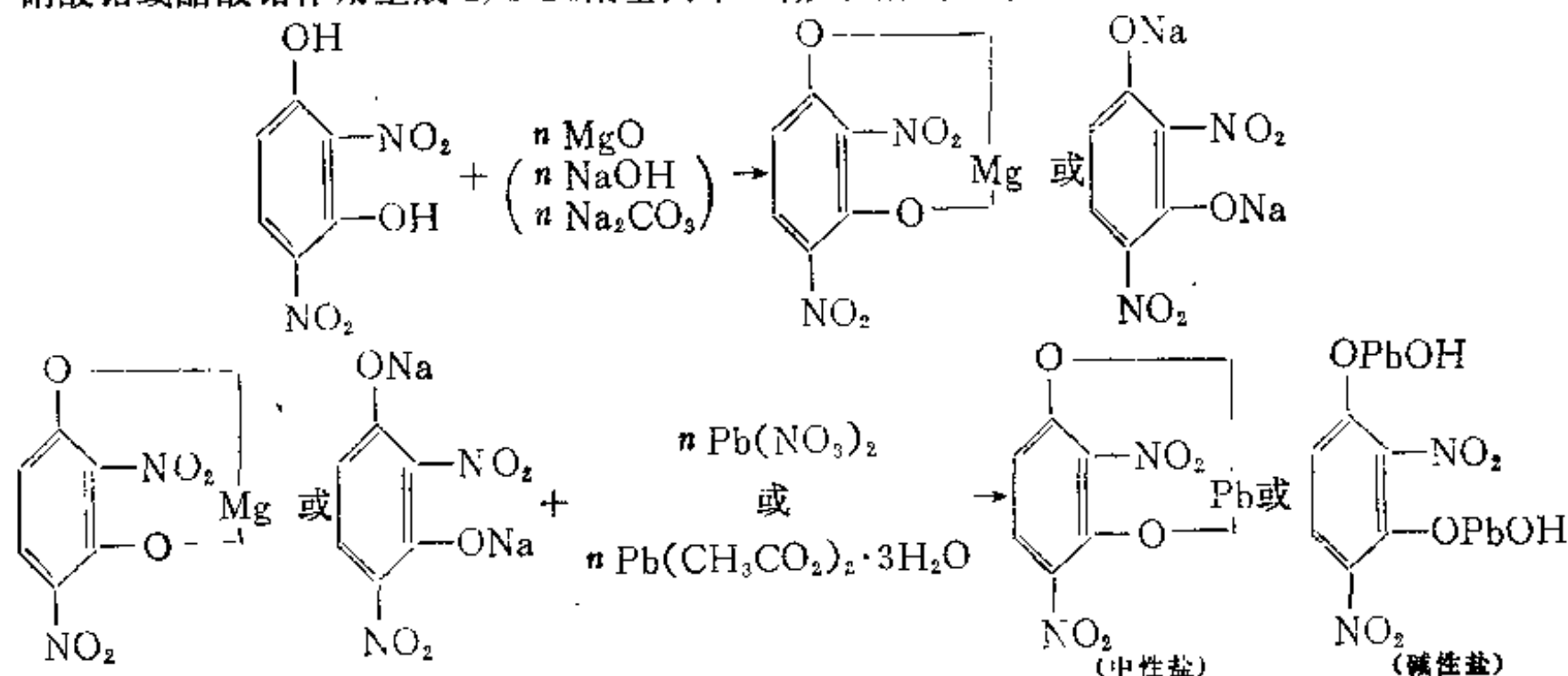


(3) 水解反应:



二、2,4-二硝基间苯二酚铅的制备

首先是将 2,4-二硝基间苯二酚转化为可溶性的镁盐或钠盐（有时也可作为钾盐），再与硝酸铅或醋酸铅作用生成 2,4-二硝基间苯二酚的铅盐。其反应方程式如下：



依据使用原料（镁盐、钠盐或钾盐）的不同，2,4-二硝基间苯二酚铅的制备工艺，略有差异，现分述如下：

（1）10克2,4-二硝基间苯二酚溶于150毫升水中，加氧化镁1克，于80℃下生成2,4-二硝基间苯二酚镁盐溶液，过滤除去杂质，然后加入醋酸铅18.96克溶于157毫升的水溶液中，反应温度控制在70℃左右，10分钟加完料液，继续搅拌，洗涤过滤，得2,4-二硝基间苯二酚铅产品。

若以硝酸铅代替醋酸铅，则用16.56克 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于166毫升水中，反应温度控制在60℃左右，其它工艺条件同上。

（2）据英国专利介绍，制造良好流散性能的粒状中性2,4-二硝基间苯二酚铅的方法是，在较高温度下（反应温度50~100℃），由 $\text{pH}=3.3\sim6.6$ 的含有2,4-二硝基间苯二酚和足量碱的溶液同含有比产生正盐所需理论量少的铅盐溶液相作用，于是2,4-二硝基间苯二酚铅正盐，呈结晶胶状的混合物沉淀出来。其中胶态仅占很少部分，起粘着聚晶的作用。

参与反应的2,4-二硝基间苯二酚的碱溶液最合适温度和 pH 值，随所用的碱而不同。

若使用的碱为氢氧化钠，所需温度范围为55~80℃，最好是约65℃，而 pH 值的范围为3.5~5.6。若碱为氧化镁，可采用相同温度范围， pH 值最好是3.8~4.2。若碱为氢氧化钾，温度须高一些，一般为70~95℃，最好约为80℃，其中 pH 值范围为3.8~6.6，最好是4.6~4.8。

2,4-二硝基间苯二酚的浓度最好是约30~50克/升。使浓度高一些是有益的，它可提高单位容积中的产量。一般应为溶液存放和操作过程中不析出结晶为限。浓度的安全限为50克/升，比此浓度低一些的溶液，当室温高于10℃时，不会析出结晶。

所生成的胶粘结物的比例，一般可用增加碱于二硝基间苯二酚的浓度或降低反应温度来调节。

〔例1〕料液2,4-二硝基间苯二酚镁（每升含30克2,4-二硝基间苯二酚，3克 MgO ）。将50毫升醋酸铅溶液〔284.4克 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /升〕，在搅拌下，30分钟内加到70℃的300毫升的上述镁盐溶液，保持此温度继续搅拌30分钟，停止搅拌，让其沉淀1分钟，滤去母液，洗涤沉淀物，经抽滤干燥等，得生成物为13.4克粒状，流散的中性盐2,4-二硝基间苯二酚铅，假密度为0.97克/毫升，粒子平均直径为0.01毫米。

〔例2〕50毫升醋酸铅〔284.4克 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /升〕溶液，15分钟内加到75℃的300毫升二硝基间苯二酚钾（每升含9.0克二硝基间苯二酚和1.8克氢氧化钾）溶液中，加毕，保温45分钟，所生成悬有产品的母液，在不停搅拌下冷却到30℃，停止搅拌，使其沉淀，滤去母液，生成物为14.55克的粒状，流散的中性2,4-二硝基间苯二酚铅。假密度为0.95克/毫升，粒子平均直径为0.10毫米。

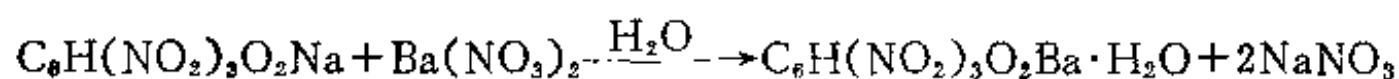
（3）中性2,4-二硝基间苯二酚铅的制备方法。是将含三个结晶水的醋酸铅〔 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〕溶液，在搅拌的条件下，加入到2,4-二硝基间苯二酚钾溶液中（含有2,4-二硝基间苯二酚与氢氧化钾的溶液）。加入后在75℃下保温，然后把产品悬浮液冷却到30℃，停止搅拌，使产物沉淀，滤出母液，将沉淀物用水冲洗真空抽滤，再用酒精驱水洗涤两次，经干燥过筛即得棕色的，流散性好的球形颗粒。

另外，也可将它作成羧甲基纤维素 2,4-二硝基间苯二酚铅，该产品具有一定的燃烧时间，适用于作延期药。它的制备方法是，将氢氧化钠水溶液，在搅拌的条件下，加入醋酸铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 水溶液中，生成的氢氧化铅用水洗涤，并和 0.85% 羧甲基纤维素的水溶液混合，将此混合液在搅拌条件下加入 84°C 的 2,4-二硝基间苯二酚铅的悬浮液中，然后冷却到 20°C，将母液滤出，沉淀物用水和酒精洗涤。在 40~45°C 下烘干，经过筛即可得粒状羧甲基纤维素 2,4-二硝基间苯二酚铅。

§ 7-9 三硝基间苯二酚的钡盐

除硝基间苯酚系的铅可作起爆药成分外尚有它的钡盐。如三硝基间苯二酚钡（也称斯蒂芬酸钡），为深黄色或草绿色结晶。由于它具有较高的能量（燃烧热为 1300 卡/克），因此大多用于点火药或延期药。

斯蒂芬酸钡通常是用三硝基间苯二酚的钠盐或镁盐溶液与硝酸钡之间的复分解反应来制备，其反应如下：



现已知道，斯蒂芬酸钡是含有 1 和 3 分子水的正盐。含 1 分子水的正盐已用做点火药或延期药。用做点火药或延期药的斯蒂芬酸钡的制备方法：

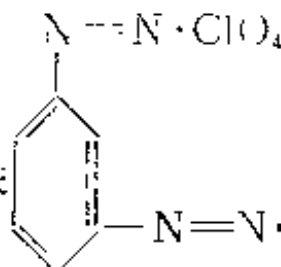
将可溶性的斯蒂芬酸镁溶液（浓度为每升含有 150 克斯蒂芬酸），在有搅拌的条件下，缓慢加入到醋酸钡溶液中（醋酸钡浓度为 181 克/升），加热到 75°C 时，加入少量硝酸溶液。继续搅拌 15 分钟后使之冷却，然后通过缓倾法除去母液，产物用水洗涤，最后经 40~45°C 烘干，即得含 1 分子结晶水的斯蒂芬酸钡单晶体，颗粒均匀流散性能良好，假密度为 1.49 克/厘米³。此制法的要点是把可溶性斯蒂芬酸镁盐溶液，缓慢加入可溶性钡盐溶液，生成三水斯蒂芬酸钡，通过加入足够量的硝酸使其失水生成一水斯蒂芬酸钡。

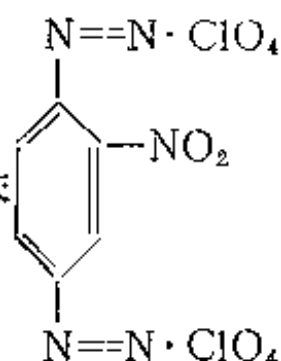
上述斯蒂芬酸钡的复分解反应的制取方法，又可根据沉淀条件不同而形成不同性质的小结晶。如有羧甲基纤维素存在的条件下进行沉淀时，则可得到圆粒状的，流散性良好的产品。根据文献介绍含有羧甲基纤维素的斯蒂芬酸钡，装于电发火气体发生器，具有优良的性能。

总之，有关多硝基酚的重金属盐的品种较多，是点火药或延期药的重要组分，用途广泛，很值得我们研究。

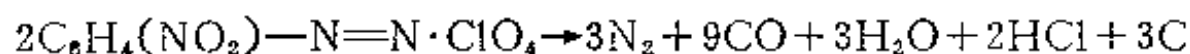
第八章 硝基重氮化物起爆药

硝基重氮化物起爆药的主要特征是含有重氮基团—N=N—。在一个分子中同时结合有—NO₂、—OH、—ClO₄等基团。例如，过氯酸重氮苯 C₆H₅—N=N—ClO₄；过氯酸间硝基

重氮苯 C₆H₄(NO₂)N=N·ClO₄；过氯酸间位二重氮苯 ；过氯酸硝基对

二重氮苯  以及二硝基重氮酚 C₆H₂(NO₂)₂N₂O；三硝基重氮酚 C₆H(NO₂)₃N₂O

等。不难看出，这类化合物的分子中因含有较多的爆炸性基团，故表现出良好的起爆性能。以过氯酸间硝基重氮苯为例，这种物质在爆炸分解时，其产生的气体生成物体积比雷汞和氯化铅大的很多。其分解反应如下：



因此，这类起爆药是一种具有较大能量的物质，如用过氯酸间硝基重氮苯起爆梯恩梯，仅需要 0.02 克。而雷汞和氯化铅则分别需要 0.30 和 0.15 克。在硝基重氮化合物中，尤以二硝基重氮酚广泛地应用于各种火工品中。本章将以 4,6-二硝基重氮酚为典型，介绍这一类化合物的性能与工艺。

§ 8-1 二硝基重氮酚的概述

二硝基重氮酚，学名为 4,6-二硝基 2 重氮酚，简称 DDNP 它最初是由别节尔、格里斯 (Griess) 在 1858 年，用亚硝酸钠的酒精溶液与氨基苦味酸（氮苦酸）作用而制得。当时被用来作为染料。后来发现它具有良好的起爆性能。于 1916 年开始用作起爆药的药剂。1922 年将 DDNP 用于击发药组份。1933 年英国人克拉克 (L. V. Clark) 提出了制造二硝基重氮酚的另一方法。即将浓度为 5.5% 的盐酸加入到氨基苦味酸中，在搅拌条件下再加入亚硝酸钠，结果也得到二硝基重氮酚。同时，对二硝基重氮酚的物理化学性质和爆炸性能亦做了比较系统的研究。由于二硝基重氮酚爆炸性能优越，原料来源丰富，制造方法和工艺流程简单，操作安全等具有大量生产的意义，因此，有相当数量的二硝基重氮酚应用在弹药中，形成了代替雷汞的趋势。另外，从《第二次世界大战的武器》等有关文献中可知美国、日本等国在 1940 年以后，已将 DDNP 大量用于军用产品中。我国在二硝基重氮酚的研究、工艺原理和制造方法方面亦有创造性的发展，为提高二硝基重氮酚的生产

水平做出了贡献。

二硝基重氮酚之所以被国内外广泛重视，主要因为它是一个不含重金属的有机化合物，具有猛炸药的威力，同时又具有良好的起爆药性能，其冲击感度和摩擦感度均比雷汞低，而接近于糊精氮化铅，但火焰感度比糊精氮化铅好，而与雷汞相近。其起爆力约比雷汞高一倍，与氮化铅相近，而且，具有良好的化学安定性，以及原料来源广泛，生产工艺简单等优点。

使用二硝基重氮酚装填工业雷管、电雷管和毫秒延期雷管以及其它火工品中，都收到了良好的效果。但是，二硝基重氮酚也存在着以下几个缺点：

(1) 常压密度小，耐压性较差，现代武器对起爆器材要求体积小，如果常压密度小则起爆器材的体积就要大。放在同样的体积下，如果常压密度小，耐压性差，则起爆力就会小。有时甚至出现半爆或拒爆。

(2) 流散性较差，装药时易粘附管壁。在压药时易引起爆炸。同时也影响装药的准确性等。

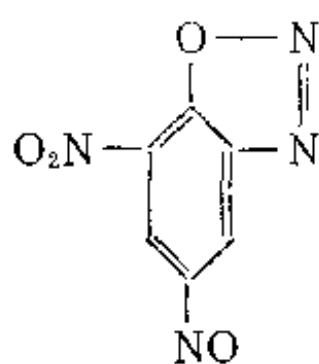
(3) 废水量大，造成一定程度的环境污染、治理废水工艺比较复杂等。

因此，随着二硝基重氮酚晶形的改进，耐压性和质量的提高以及废水处理工艺的改进，可以预计，它是很有前途的一种起爆药。

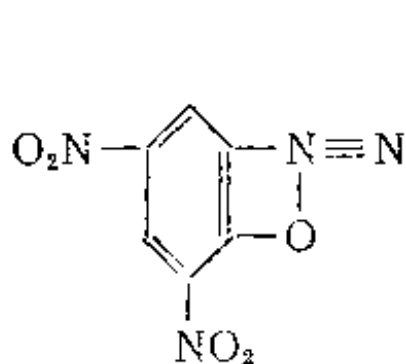
§ 8-2 二硝基重氮酚的性质

一、二硝基重氮酚的物理化学性质

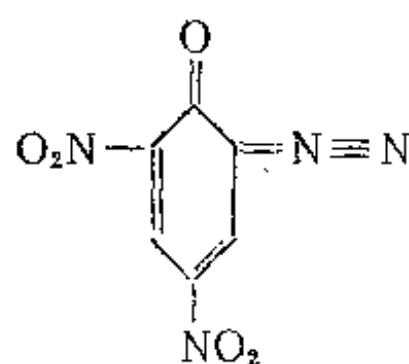
二硝基重氮酚的分子式为 $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$ ，分子量为 210。二硝基重氮酚的分子结构式，可以写成如下几种形式：(I) 环状重氮氧化物结构式；(II) 重氮盐结构式；(III) 醌式结构式。



(I)

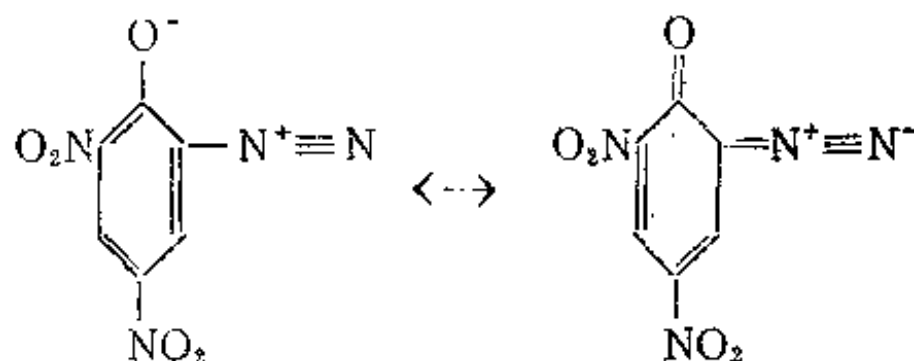


(II)



(III)

由于分子内部电子的移动，又可将 (III) 式写成：



有的研究者提出，二硝基重氮酚具有醌式结构的根据在于二硝基重氮酚与邻位-苯醌的红外吸收光谱中，它们都存在有较强的羰基吸收谱带。二硝基重氮酚的频率为 1666 cm^{-1} 与邻位-苯醌的频率 1680 cm^{-1} 相近似。此外，频率为 2190 cm^{-1} 的吸收谱带也表

征为氮原子间双键所特有的。二硝基重氮酚的某些衍生物也具有重氮盐的结构,但由于苯环上两个硝基的存在,加强了二硝基重氮酚的稳定性。这一点又不同于一般的重氮化合物。有关二硝基重氮酚的确切结构尚有待进一步研究。

纯的二硝基重氮酚是亮黄色针状结晶。但是,由于制造方法、工艺条件的不同,其结晶颜色有土黄、棕黄、深棕、黄绿、紫红等各色的成品。其结晶形状常有针状、片状、短柱状及梅花状,有时亦常常聚合成球形等。

二硝基重氮酚的比重为 1.63。由于结晶形状的不同,它的假密度可在 0.27~0.7 克/厘米³。生产上使用的假密度为 0.55~0.69 克/厘米³。纯的二硝基重氮酚具有较大的吸湿性,而聚合成球形的二硝基重氮酚则具有良好的“耐水性”。

关于球形聚晶的二硝基重氮酚具有良好耐水性能问题,据认为是由于球形二硝基重氮酚的表面性质所决定的。在合成二硝基重氮酚时,其副反应所产生的副产物及原料中所含的不纯物而使母液含有杂质。所以,二硝基重氮酚的晶体生成时,其表面吸着了这些杂质,并在干燥时形成了一层覆盖在晶体表面上不吸湿的薄膜或“抗水层”,因此具有良好的耐水性。而经过精制或用热水煮洗过的产品,其耐水性能则迅速降低。由此亦证明其表面的特性。

据测定,干燥的产品在常温下,不同相对湿度其吸湿情况如表 8-1 所示。

表8-1 二硝基重氮酚的吸湿性

序 号	吸 湿 时 间 (小时)	相对湿度75% 吸湿(%)	相对湿度95% 吸湿(%)	相对湿度100% 吸湿(%)
1	12	0.14	0.22	
2	41	0.19	0.28	
3	227	0.21	0.28	
4	88		0.25	
5	88			0.32

由表 8-1 可见,在 75% 相对湿度的条件下,其平衡水分为 0.2%; 在 95% 相对湿度条件下,其平衡水分为 0.28%; 而在 100% 相对湿度下,其平衡水分为 0.32%。二硝基重氮酚吸湿后并不影响其起爆力。如以 0.08 克的装药量, 250 公斤/厘米² 的压合压力装填 8* 工业爆破纸雷管,经相对湿度为 90~95% 的常温下进行吸湿处理后,进行起爆试验如表 8-2。

表8-2 二硝基重氮酚经吸湿后对起爆性能的影响

吸 湿 时 间 (小时)	起 爆 效 量 (发)	试 验 全爆率(%)
24	100	100
72	100	100
120	100	100
192	100	100
240	100	100
260	100	100

二硝基重氮酚的溶解度

二硝基重氮酚微溶于水,但它可以不同程度的溶于有机溶剂中,其溶解度如表 8-3。

二硝基重氮酚可以在硝基苯或热丙酮溶液中加入冷乙醚而重结晶。但是在热丙酮溶液中,迅速加入大量冰水也可以得到纯度良好的亮黄色产品。若使二硝基重氮酚在苯胺中重结晶,亦能得到纯度良好的产品。

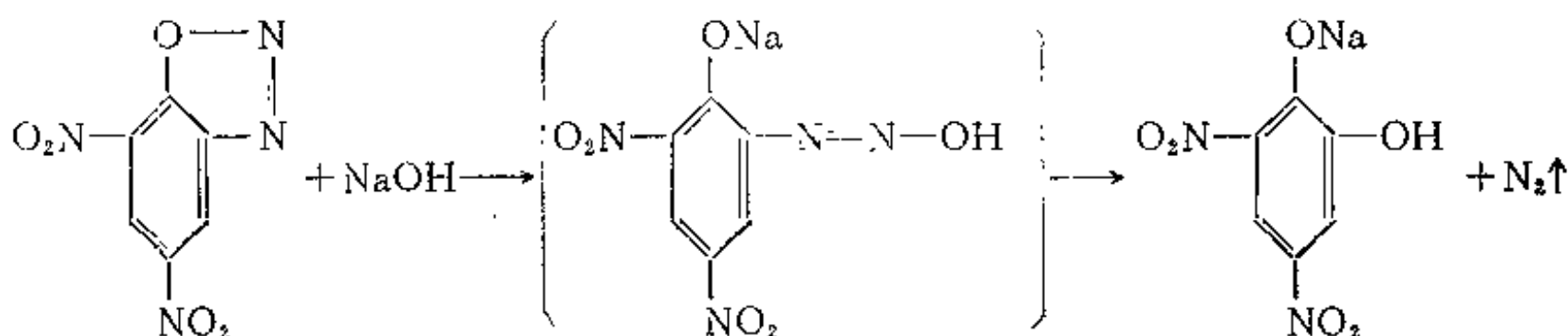
表8-3 二硝基重氮酚在有机溶剂中的溶解度

溶 剂	在30°C时, 溶于100克溶剂的克数	溶 剂	在30°C时, 溶于100克溶剂的克数
水	0.093	丙 酮	5.34
甲 醇	0.892	乙 醚	0.08
乙 醇	0.138	CS ₂	微量
甲 酸	0.33	吡 啶	分解

在酸碱溶液中的安定性

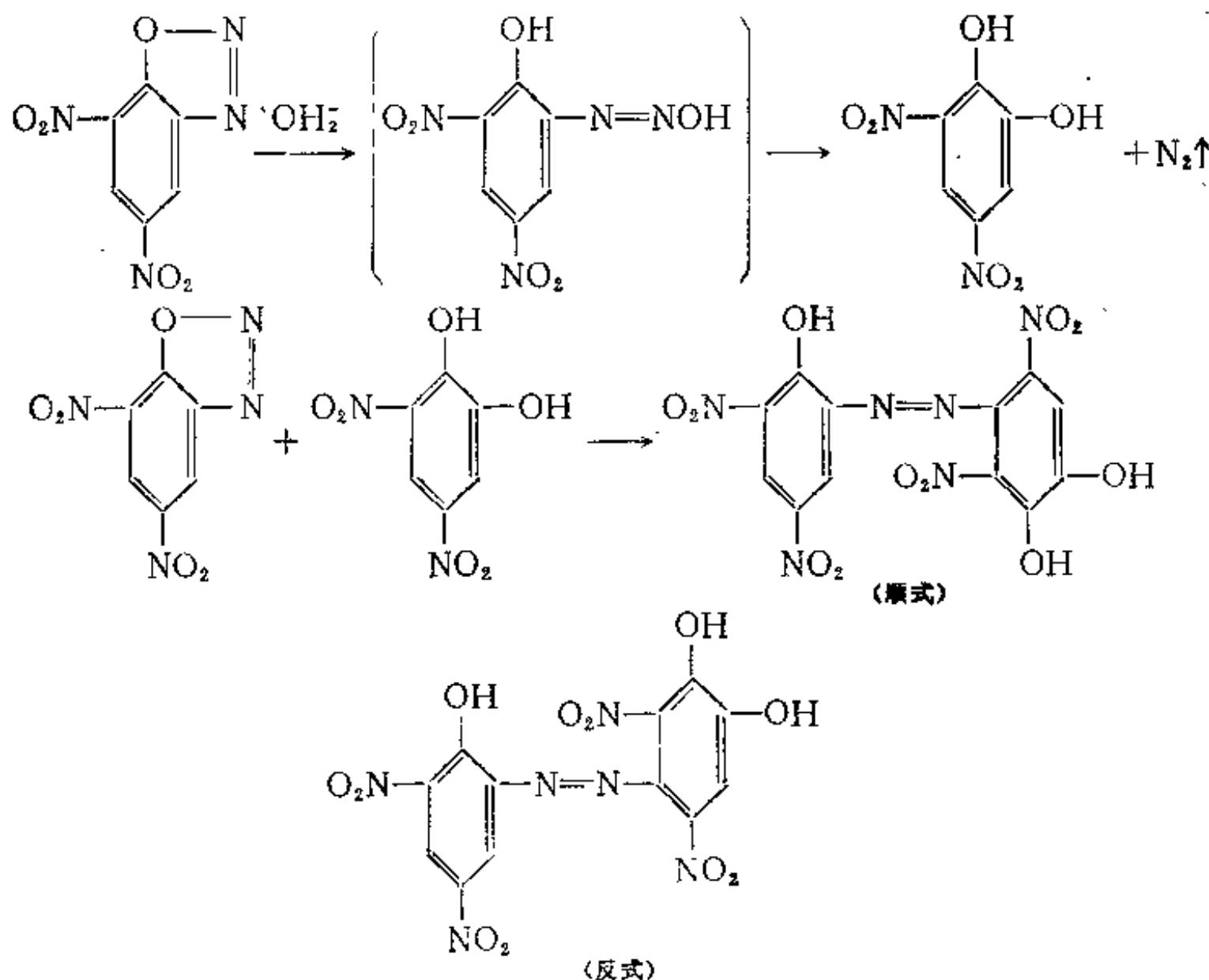
二硝基重氮酚是在酸性介质中制造得到的产品, 其本身呈弱酸性。试验结果表明, 它在冷的无机酸中是比较安定的。但热的浓硫酸可以使之分解。

二硝基重氮酚在碱性介质中是非常不安定的, 它可以发生一系列的分解、偶联以及聚合等作用。其分解作用使重氮基破坏, 而放出氮气。从而失去其爆炸性能。碱与二硝基重氮酚的分解反应主要是羟基(OH)与重氮基的作用, 生成二硝基邻苯二酚:



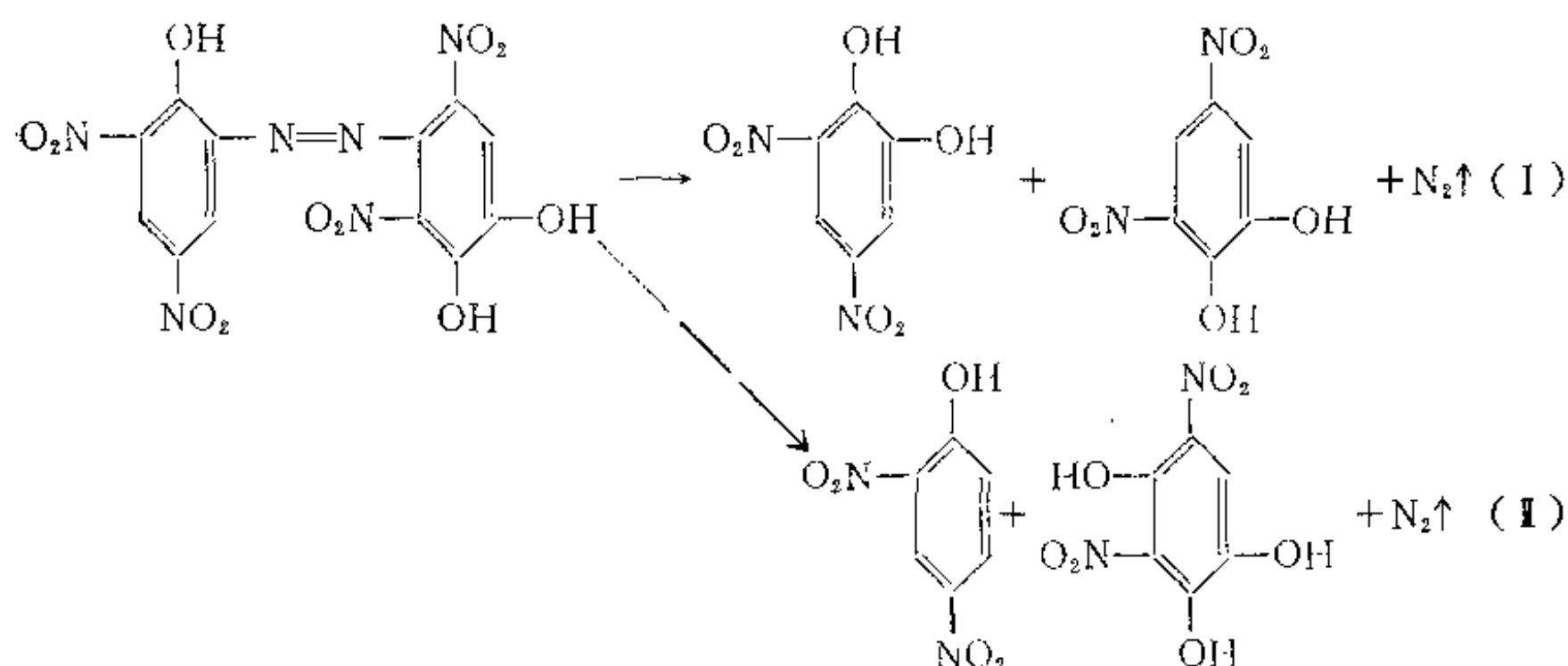
因此, 根据这一特点, 在实际生产中, 常用碱对生产母液、废水、产品等进行销毁。

用色谱分离法研究二硝基重氮酚在碱性溶液中分解情况, 测试其分离产物的分子量、含氮量以及在某些波段上的吸收曲线和其它一些化学性质。认为, 二硝基重氮酚在碱性分解产物中, 生成的二硝基邻苯二酚与尚未分解的二硝基重氮酚起偶联反应, 其反应如下。

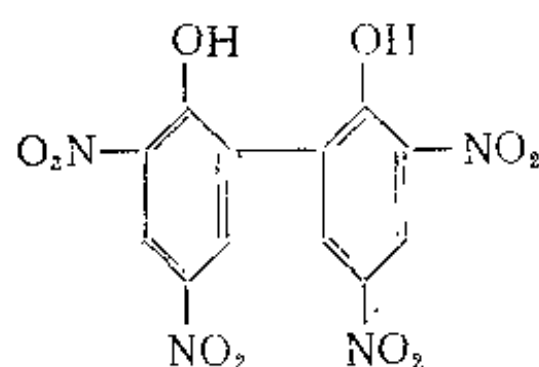


或

上述偶联反应的产物偶氮化合物，在起偶联反应的 pH 值范围内很不稳定。因此在生成偶氮化合物的同时尚有它的分解。反应如下：



反应 (I) 生成两个分子的二硝基邻苯二酚，反应 (II) 生成一个分子二硝基酚和一个分子二硝基羟基对苯二酚，它们在碱性溶液中与二硝基重氮酚仍然要进行偶联反应，其中正电性置换基最少的二硝基酚偶联速度也最小。因此，它以单体存下来的可能性最大。这就是在二硝基重氮酚的碱性分解产物中，不存在有二硝基邻苯二酚，而存在有二硝基酚的原因所在。在重氮化合物碱性分解的同时，尚可生成联苯衍生物为：



另外，偶氮化合物、联苯衍生物的生成以及所有这些生成物，在碱性溶液中再氧化聚合或与未分解的二硝基重氮酚偶合生成高分子物质，联苯物则成为更大分子的多酚化合物，一部分偶氮化合物之间以 C—C 键合成高分子物质进行聚合等。则产生类似所谓重氮树脂的物质。

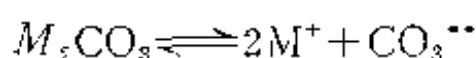
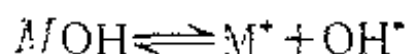
由此看来，二硝基重氮酚的碱性分解产物的分离是比较复杂的，但是它的研究对二硝基重氮酚生产废水处理有一定的价值。

二硝基重氮酚与金属的相容性

干燥的二硝基重氮酚与铜、铝、锌、铁、铅、镁、铋等金属均无作用。而在潮湿的情况下，与铜产生棕红色；与铁产生褐色；与铝稍有棕色；与镁有绿色；与锌有褐色；与铅有褐色。上述颜色变化情况随时间的延长而逐渐加深。此现象被解释为，在潮湿情况下，二硝基重氮酚发生分解作用所致。因为在水和空气中的二氧化碳的存在下，各种金属可以生成氧化物或氢氧化物 (MOH)。而 MOH 可以在空气中自由吸收 CO₂ 而成 M₂CO₃ (M 代表金属)：



在水存在下，MOH 和 M₂CO₃ 发生离解：



由于 OH^- 的存在(在碱性介质条件下), 对二硝基重氮酚的安定性产生很大的影响。在此情况下, 即使金属氢氧化物的碱性很弱, 引起二硝基重氮酚的分解甚小, 但时间长久, 它的分解效应必将表现出来。至于金属离子 M^+ 的存在, 对二硝基重氮酚安定性的影响, 尚需进一步研究。

二硝基重氮酚的热安定性

二硝基重氮酚具有良好的热安定性。将它加热到 60°C 时, 不受什么影响, 没有分解现象。但在较高温度下加热, 则可观察到分解现象。表 8-4 中表明随加热时间的增加, 二硝基重氮酚的减量也逐渐增加。

同时, 不同纯度和假密度的二硝基重氮酚, 它们的减量亦不同。表 8-4 的试验数据, 即为 75°C 下加热 12 小时的减量情况。

表 8-4 二硝基重氮酚受热后的减量情况

加 热 时 间 (小时)	100°C 下加热减量 (%)
2	0.10
4	0.17
8	0.23
16	0.57
32	1.00
48	1.57

表 8-5 二硝基重氮酚的热安定性比较

试 样	假 密 度 (克/厘米 ³)	水 分 (%)	减 量 (%)
一般产品	0.75	0.04	0.41
一般产品	0.60	0.08	0.38
经水煮产品	0.57	0.07	0.21
丙酮提纯	0.18	—	0.11

从表 8-5 说明, 产品纯度与热安定性的关系, 即纯度较高, 热安定性较好, 假密度过大, 往往纯度较低, 经水煮处理后表面附着的副产物分解。或用丙酮提纯过的产品纯度提高, 因此, 减量亦变小。

有人曾研究二硝基重氮酚于 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 间的真空热分解试验, 鉴定其分解的气体产物含 61.5% 的 N_2 、3% 的 NO 、4% 的 NO_2 、2.5% 的 CO 、28% 的 CO_2 。这证明, 它分解时不仅失去重氮基上的氮, 而且苯环也发生分解。

长期贮存的安定性: 二硝基重氮酚长期贮存是安定的。如在 $50\sim 55^\circ\text{C}$, 相对湿度 95% 以上, 饱和 CO_2 气体和光的照射下, 贮存 72 小时, 仅药层表面颜色变深, 变暗形成一层变色的保护膜, 晶体内部仍为原有的黄色, 质量无显著变化。

阳光可使二硝基重氮酚的颜色、纯度和起爆能力发生变化。特别是在日光直射下, 颜色显著发黑, 纯度下降很快。如将二硝基重氮酚放在瓶中, 研究它在不同强度光的作用下, 其变化情况如表 8-6。

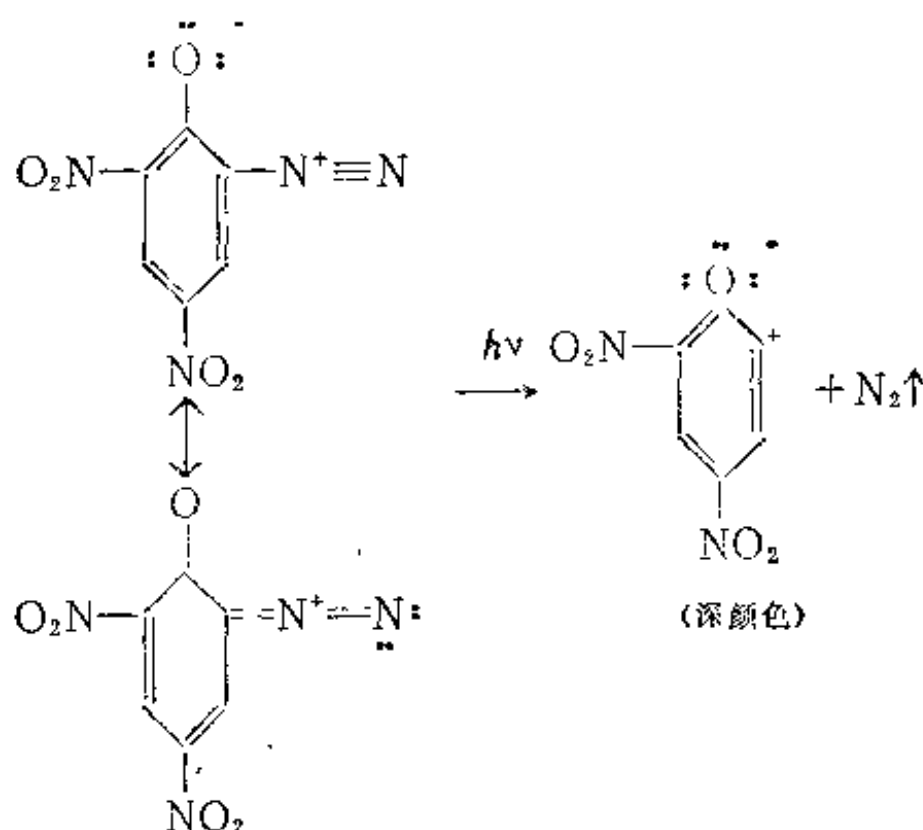
表 8-6 日光对二硝基重氮酚的作用

纯度(%) \ 时间(小时)	0	1	2	3	20
光线情况					
无光	99.3		99.2		99.2
产品在褐色瓶(散射光下)	100		100		93.5
产品在透明瓶(直射光下)	100	88.5		73.2	52.7

据文献记载,二硝基重氮酚在直接阳光照射 360 小时后,其起爆力降低 1/5。

关于光对化学变化的影响,已有理论指出,当光照射到物质时,一部分光透射过去,一部分光反射回来,而另一部分光则被物体吸收,只有被吸收的光,才能有效的引起物质的化学变化,爱因斯坦根据量子学说,更进一步具体说明,在光化反应中的初步过程是一个光子活化一个分子。另外从分子结构来看,由于二硝基重氮酚属于不饱和化合物含有 π 键,其组成的电子结合是比较不牢固的。因此,只需吸收频率较低的光就可以激动。在共轭体系中,由于光线对不饱和基作用,增加了电子在不饱和基内的移动,因而增加了分子吸收光波的强度。即电子移动增加了,就使得分子更容易吸收较长的光波。因此,经光照射后,颜色随时间的延长而加深。

二硝基重氮酚是亮黄色结晶物,这说明它至少在可见光部分(光的波长 4000~7600 Å 范围内),能够吸收黄色光线以外的光线。这些光线所能给与二硝基重氮酚的能量,可以解释它能够产生光分解的现象。二硝基重氮酚的光分解反应,可能存在有如下变化式:

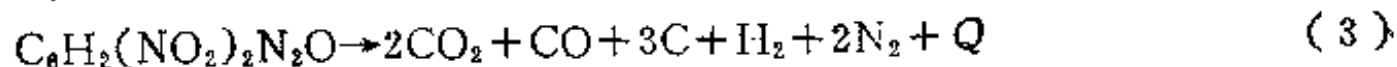
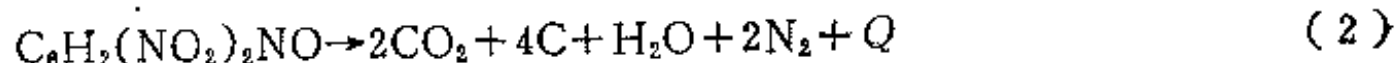
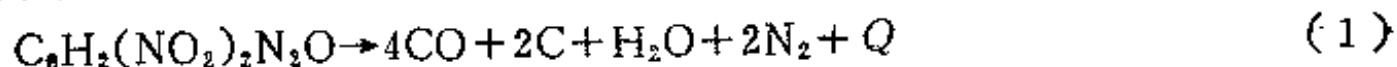


由此可见,二硝基重氮酚起爆力下降,可能是由于重氮基($-N=N-$)被光分解而引起。同时由表 8-6 实验得知,日光直接照射或散射光照射对二硝基重氮酚都有很大影响。因此,不论是在制造、储存或装药过程一定要避免阳光直接照射,尽量避免或减少露光时间。

二、二硝基重氮酚的爆炸性能

二硝基重氮酚具有近似猛炸药的威力,同时具有起爆药的性能。

二硝基重氮酚在爆炸时,按下面方程式分解:



其爆热 $Q_v = 1400$ 千卡/公斤;比容为:600~700 升/公斤;爆温 $t = 4950^\circ\text{C}$;火药力 $f = 9890$ 升·大气压/公斤;爆速 $D = 6600$ 米/秒(当密度为 1.5 时)和密度为 1.6,爆速 $D = 6900$ 米/秒。

工业品的二硝基重氮酚爆发点为 $170 \sim 173^\circ\text{C}$ (5 秒延滞期)。经丙酮重结晶的二硝基重氮酚的爆发点为 173.5°C 。

二硝基重氮酚的冲击感度较雷汞、糊精氮化铅都低,在相同条件下,冲击感度如表 8-7。

二硝基重氮酚的不同结晶形状,不同的含水量对冲击感度亦有很大影响。一般情况下,含水量的增加,冲击感度直线下降。图 8-1 表明颗粒状结晶(假密度为 0.557 克/厘米^3)与

表8-7 几种起爆药冲击感度的比较

名 称	试样0.02克 400(公斤/厘米 ²) 400克落锤		试样0.02克 800(公斤/厘米 ²) 400克落锤	
	上 限	下 限	上 限	下 限
	(厘米)	(厘米)	(厘米)	(厘米)
二硝基重氮酚	—	17.5	28	12
糊精氮化铅	24	10.5	16.5	4
结晶三硝基间苯二酚铅	36	11.5	32.5	5
雷汞	9.5	3.5	7	3.5

针状结晶(假密度为 0.316 克/厘米^3),在相同含水量情况下,其冲击感度有着显著的不同。针状结晶要比颗粒状结晶敏感。

二硝基重氮酚的摩擦感度

二硝基重氮酚的摩擦感度亦比雷汞和糊精氮化铅低,如表 8-8。不同结晶形状、不同含水量的二硝基重氮酚,其摩擦感度亦有较大的差别。一般情况下,含水量的增加,摩擦感度亦是直线下降。图 8-2 表明颗粒状结晶(假密度为 0.557 克/厘米^3)与针状结晶(假密

表8-8 几种起爆药摩擦感度的比较

名 称	6 个压力, 80度摆角时的发火率 (%)
二硝基重氮酚	25
糊精氮化铅	100
结晶三硝基间苯二酚铅	70
雷汞	100

度为 0.316 克/厘米^3),在相同含水量情况下,其摩擦感度的差别。针状结晶要比颗粒状结晶敏感。

二硝基重氮酚的火焰感度

二硝基重氮酚的火焰感度约与雷汞相近。表 8-9 为几种起爆药火焰感度的比较。

二硝基重氮酚的威力较雷汞和氮化铅都大,在小型铅埭试验的威力比较如下:

二硝基重氮酚

25 毫升

雷汞

8.1 毫升

氮化铅

7.2 毫升

它的起爆力也很大,仅稍小于氮化铅而较雷汞高一倍。在相同条件下各种起爆药的起爆力(以极限药量表示)比较如表 8-10。

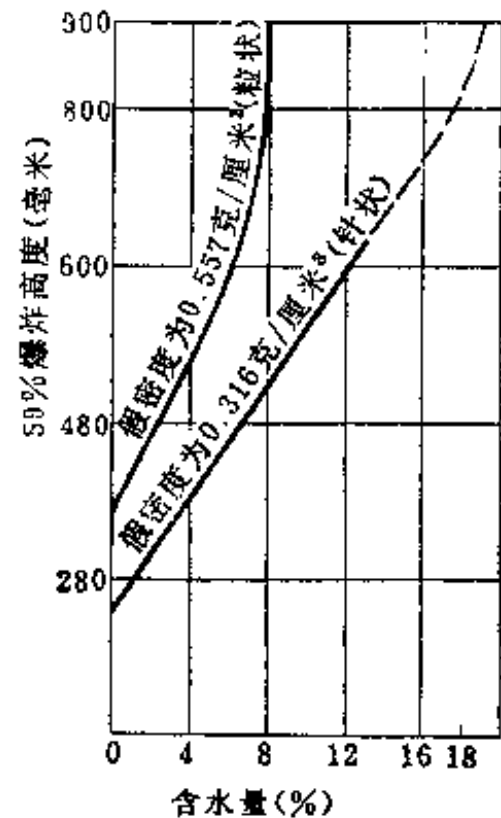


图8-1 水分对 DDNP 冲击感度的影响

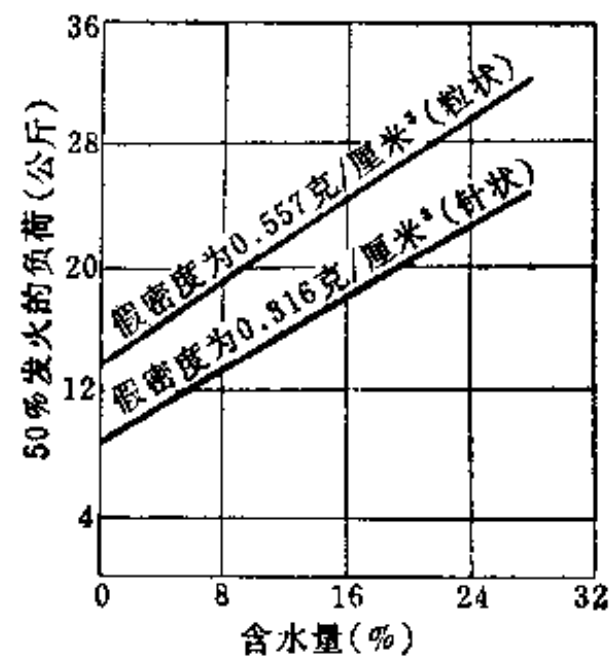


图8-2 水分对 DDNP 摩擦感度的影响

表8-9 几种起爆药火焰感度的比较

发火最大高度 起爆药名称	试验条件	压药压力	压药压力
		100(公斤/厘米 ²)	100(公斤/厘米 ²)
二硝基重氮酚		17	17
雷汞		20	19
三硝基间苯二酚铅		54	53
糊精氯化铅		<8	—

表8-10 几种起爆药起爆力的比较

名 称	极限装药量(克)			
	对梯恩梯	对特屈儿	对苦味酸	对硝酸铵
二硝基重氮酚	0.163	0.075	0.115	0.083
雷汞	0.24	0.165	0.225	0.175
氯化铅	0.16	0.03	0.12	0.05

二硝基重氮酚的起爆力之所以比雷汞高, 是因为它的爆轰增长期短, 稳定爆轰时的爆速高。

由于二硝基重氮酚制造方法、工艺条件的不同, 所得产品假密度的差异以及压药压力的不同, 对其极限装药量有很大的影响。表8-11是以不同假密度的二硝基重氮酚, 装填工业8#爆破雷管, 作起爆试验, 其极限装药量的关系。

表8-11 不同假密度的二硝基重氮酚与极限药量的关系

序 号	压药压力为380(公斤/厘米 ²)		对 8# 雷 管 的 起 爆		
	假 密 度 (克/厘米 ³)	药 量 (克)	试 验 数 量 (发)	结 果	起 爆 率 (%)
1	0.51	0.07	100	半爆4发	96
2	0.51	0.10	200	全 爆	100
3	0.51	0.10	300	全 爆	100
4	0.54	0.09	100	半爆1发	99
5	0.54	0.11	200	全 爆	100
6	0.54	0.11	300	全 爆	100
7	0.59	0.09	200	半爆1发	98
8	0.59	0.10	200	半爆2发	96
9	0.59	0.12	200	全 爆	100
10	0.59	0.12	300	全 爆	100

值得注意的是, 压药压力与二硝基重氮酚的极限装药量的关系。当压药压力增大时, 极限药量有增加的趋势。甚至过压的产品会产生拒爆现象。如引爆黑索金之极限药量与压药压力的关系如表8-12和二硝基重氮酚的假密度与耐压力的关系如表8-13。

表8-12 压药压力与极限药量的关系

压药压力(公斤/厘米 ²)	225	250	300
极限药量(克)	0.10	0.19	0.24

表8-13 DDNP假密度与耐压力的关系

爆炸百分数 (%)	压药压力 (公斤/厘米 ²)	200	250	300	350	450
假密度(克/厘米 ³)						
0.55		100	100	100	100	78
0.63		100	100	100	86	17
0.69		100	100	100	—	—
0.73		100	100	99	76	12

由表 8-12 及表 8-13 可见, 二硝基重氮酚的假密度不同时, 其耐压性也有差别。假密度大的产品耐压性相应地减低, 要想得到相同的起爆力, 就得增加极限药量。根据一般的制造方法和工艺条件可以认为假密度增大, 耐压力减低, 如当假密度为 0.55 克/厘米^3 时, 耐压力为 350 公斤/厘米^2 ; 假密度为 $0.63 \sim 0.69 \text{ 克/毫升}$ 时, 耐压力为 300 公斤/厘米^2 ; 假密度为 0.73 克/毫升 时, 耐压力只有 250 公斤/厘米^2 。

但是, 由此能否得出结论, 即假密度大者, 其耐压性必然差呢? 不完全一定。它主要决定于二硝基重氮酚的生产方法和工艺条件的选定, 前面已经提到, 二硝基重氮酚的反应过程是属复杂的有机合成反应, 其中间产物和副产物比较多。它们大多不溶于水, 不具有爆炸性能, 属于非爆炸性杂质, 当它被混入二硝基重氮酚后, 就使得产品耐压性差, 起爆力低。如果选择最适宜的工艺条件和控制各种因素, 使副产物含量减少, 结晶密实, 这样得来的假密度大的产品, 其耐压性是不应该有所降低的。关于这个问题将在下一节中加以讨论。

静电对二硝基重氮酚的作用

有些火炸药在生产和装配过程中, 由于受摩擦、撞击、压缩等作用, 产品(大多为绝缘体)容易产生静电, 大量电荷如不能很快导走, 则形成静电集聚, 待一定条件下放电时, 极易引起火炸药的爆炸事故。通过在倒药装置上, 对各种起爆药与绢筛产生静电测定的情况, 如表 8-14 所示。

表 8-14 各种药在倒药装置上, 一定湿度时, 静电的测定情况

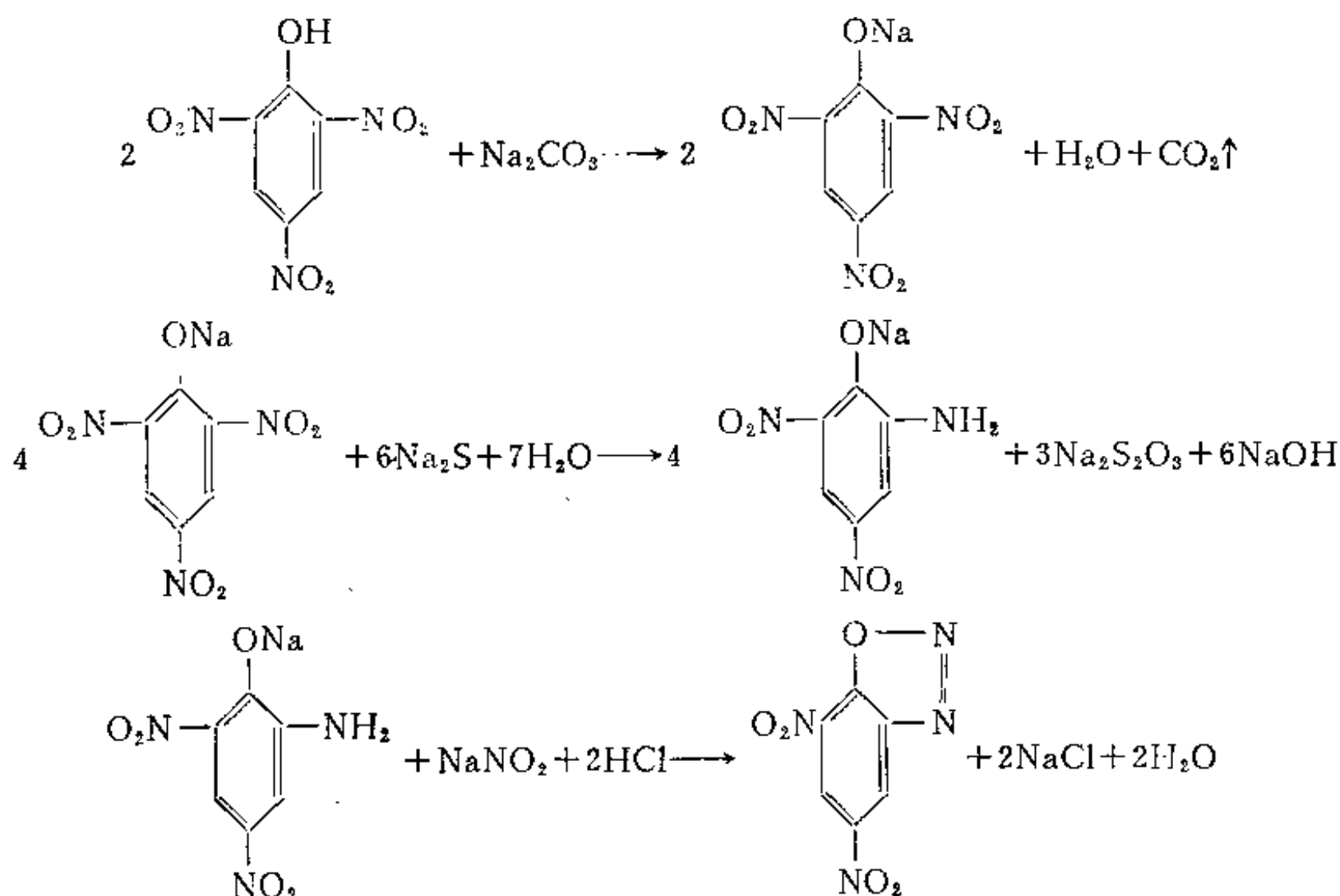
试验装置简图		湿度及电压(伏)		
产品名称				
名称	相对湿度(%)	V_1	V_2	V_3
糊精氮化铅	37	-101	+115	+63
粉末氮化铅	38	-797	+613	-40
聚乙烯醇氮化铅	27	-94	+240	+253
斯蒂芬酸铅	33	-1140	+557	+469
四氮烯	36	-1097	+627	+385
二硝基重氮酚	43	-408	+155	+68

由表 8-14 测定静电电压的相对数据可知, 二硝基重氮酚因摩擦产生的静电是比较小的。

§ 8-3 二硝基重氮酚生产方法的分析

二硝基重氮酚是用氨基苦味酸（氨苦酸）作原料，经过重氮化反应而制得。实际生产中是将苦味酸与碳酸钠中和成苦味酸钠，再使其还原成为氨苦酸钠，然后进行重氮化反应。

因此，二硝基重氮酚的制造，可以用下面三个主要反应式表示其反应过程：



在全部反应过程中，特别是重氮化反应过程中，影响所得产品的结晶形状、颗粒大小的因素是很多的。为了制得结晶规则，颗粒均匀，产品的纯度与假密度适当，流散性能好且具有较高起爆力的产品。国内外都在寻求比较完善的制造方法。现归纳起来主要有如下几种方法：

1. 直接法

利用固体氨苦酸悬浮液加入 5.5% 的盐酸搅拌成糊状，加入亚硝酸钠进行重氮化，反应在 20℃ 下进行，保温 15℃ 约一小时，所得产品为棕黄色细小结晶，爆炸性能不够好，特别是假密度小，只有 0.23~0.3 克/厘米³，流散性差。这主要因为糊状物是两相，加入亚硝酸钠时，反应进行不均匀，有部分浓度过高，故晶核小且不均匀。再者固体氨苦酸原料中的杂质未除去，故造成杂质多，而使爆炸性能不好。克拉克在 1933 年提出了改进方法。

2. 克拉克方法之一

先将氨苦酸变成氨苦酸钠，增加氨苦酸在水中的溶解度，然后将此钠盐溶液，加入浓度为 5.5%（重量%）盐酸溶液中，在搅拌的条件下，加入 25~27% 浓度的亚硝酸钠，进行重氮化反应，反应温度在 18~20℃，即得到二硝基重氮酚。这种方法的好处是钠盐的溶解度加大，在进行重氮化反应时，改善了反应情况，减少了溶液中局部浓度过高的现象。其缺点是所得产品仍然为针状结晶，流散性差，常压密度小（0.27 克/厘米³ 左右）。经研究结晶颗粒小的原因，是否因反应速度过快，晶体来不及更好的成长所致。是否减小反应速

度可使结晶颗粒变大? 因此, 在上述的基础上又提出了另外的一个方法。

3. 克拉克方法之二

先将 5.5% 盐酸加入反应器中, 然后同时加入固体的氨基苦味酸钠及亚硝酸钠进行重氮化。这种加料方法 (即所谓倒重氮化反应) 所获得的产品, 结晶变大了, 常压密度在 0.5 克/厘米³ 以上, 而且流散性也变好了一些。但此法的缺点是, 固体加料不好控制, 不宜大量生产。因此, 该法受到了一定的限制。

4. 用酒精作溶剂制备二硝基重氮酚法

将氨基苦味酸溶解在盐酸的酒精溶液中, 于 30~40°C 缓慢搅拌, 加入过量的亚硝酸钠溶液, 开始无显著变化, 数分钟后, 开始生成金黄色整齐的细针结晶, 最后, 结晶成长为平薄的板状结晶。此法所得产品的常压密度亦不大, 流散性亦不够好且消耗大量酒精。

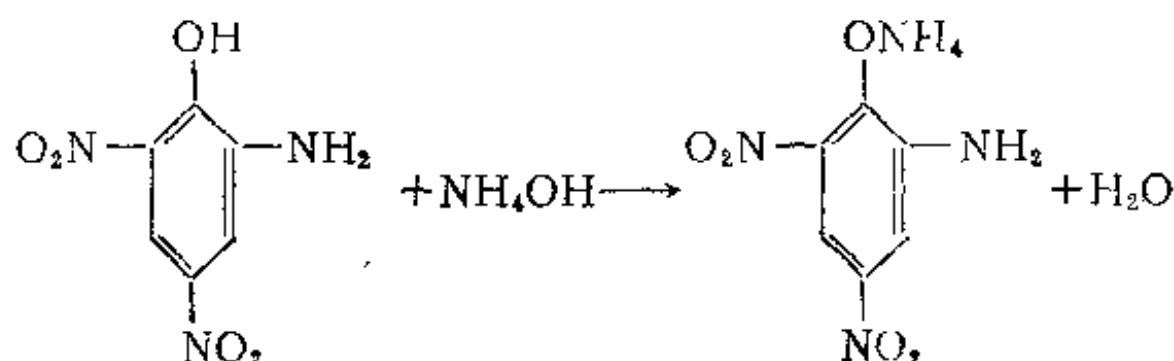
5. 戴维斯 (Davis) 法

将氨基苦味酸悬浮在盐酸溶液中, 用冰水冷却, 迅速搅拌, 一次加入亚硝酸钠水溶液。继续搅拌 20 分钟过滤, 用冰水洗涤, 其产品为小颗粒团或小长柱状。

6. 铵盐法

即用铵盐进行重氮化的方法。

此法是先将氨基苦味酸配成 3~3.5% 氨基苦味酸的悬浮水溶液, 加热、搅拌、保持溶液温度在 30~40°C, 然后加计算量的氢氧化铵 (或氨水)。使氨基苦味酸转变成氨基苦味酸铵, 溶解于水溶液中, 即:



该溶液称铵盐溶液, 其颜色呈红褐色。在搅拌的条件下, 均匀地分别同时加入盐酸, 亚硝酸钠进行重氮化反应, 控制温度 28~30°C。用此方法, 可以得到颗粒均匀的圆形或梅花形的结晶, 结晶紧密, 随着晶形的区别, 假密度在 0.4~0.8 左右, 流散性良好, 结晶为桔黄色或紫红色晶体。

该方法为液体加料, 加料溶液易于控制、产品质量也易控制。但由于所得产品晶形尚不理想, 假密度尚低, 以及工艺复杂等, 故被下述的钠盐法所代替。

7. 钠盐悬浊法

即首先制成一定浓度的钠盐 (氨基苦味酸钠) 悬浮液, 在一定温度下 (30°C 左右), 加一定温度、浓度的 NaNO_2 溶液, 接着再加一定温度、浓度的 HCl 溶液, 并使 HCl 溶液领先 NaNO_2 溶液加完。用这种方法制得的产品为球状颗粒聚合体, 有良好的流散性和起爆力。产品质量好, 得率高, 工艺过程简单, 易于操作。本章将着重讨论这一方法的基本原理和生产工艺。

在一般情况下, 钠盐法比铵盐法工艺简单, 所制得二硝基重氮酚的假密度要高一些。因此, 钠盐法制得的产品对装药有利。

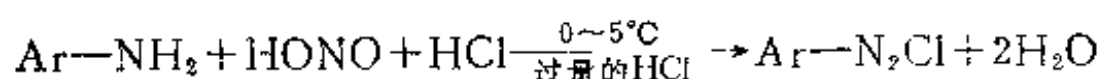
另外, 为了改善二硝基重氮酚的晶形, 制得具有良好起爆性能和流散性的产品, 在重氮化反应的同时, 尚可采用加入表面活性剂的方法, 控制二硝基重氮酚的晶形。诸如加入适量的碳酸氢铵作为反应溶液的缓冲剂, 控制重氮化反应的 pH 值变化, 使生成的二硝基重氮酚的聚晶球状化。又如加入玫红酸 (rosolic acid); 或加入邻苯二酚及其它一些多元酚如苯三酚 $C_6H_3(OH)_3$, 使其与二硝基重氮酚产生偶合产物, 对控制晶形呈球状结晶, 改善产品的流散性也收到一定效果。同时在重氮化过程中加入适量的三苯甲烷 $(C_6H_5)_3CH$ 染料, 也能达到球状化的目的。上述引入表面活性剂控制晶形的方法, 应当引起我们的重视。

除上述种种生产方法外, 尚有适应大量生产的连续化生产方法等, 在此不一一列举。

§ 8-4 制备二硝基重氮酚的重氮化反应机理

一、重氮化反应的一般原理

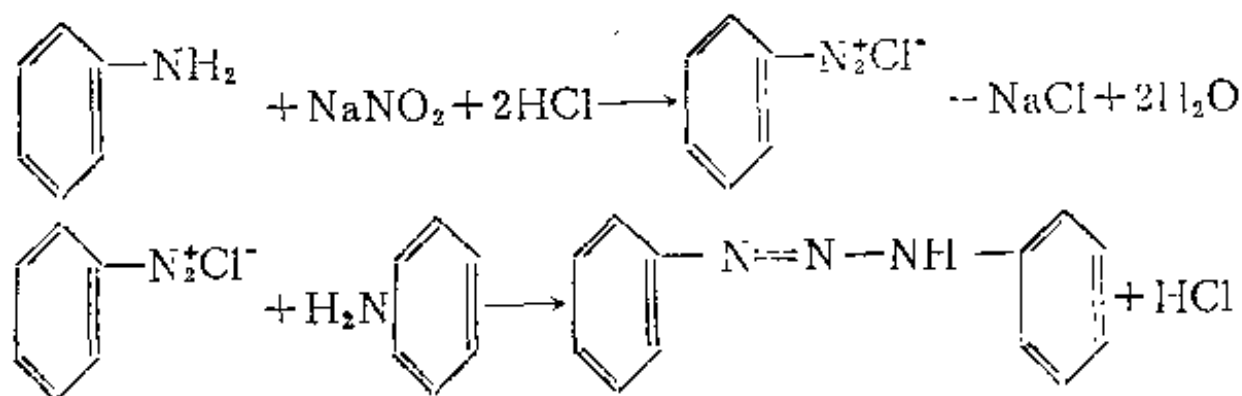
芳香族伯胺 (一级胺) 在低温和过量酸的存在下, 可以和亚硝酸作用得到重氮化合物, 这个反应称为重氮化反应, 一般可用下式表示:



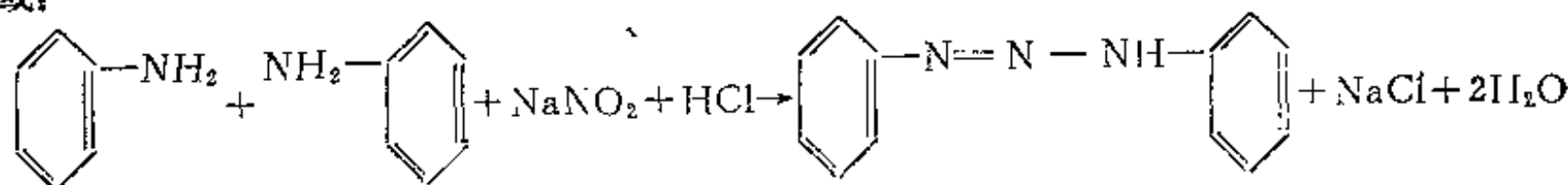
重氮化的产品叫重氮化合物。重氮化合物一般可用 $ArN_2^+x^-$ 表示, 其中 ArN_2^+ 表示阳离子; x^- 表示酸根阴离子。阴离子的存在是重氮化合物与偶氮化合物之间的区别。在偶氮化合物中氮原子上没有阴离子, 偶氮基 $-N=N-$ 两端直接与两个芳基相连如: $Ar-N=N-Ar$ 。最简单的是偶氮苯 $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ 。所谓重氮基 $-N=N-$, 只有一端与芳基相连, 另一端则不与芳基相连。如 $C_6H_5-N=N \cdot Cl$, $C_6H_5-N=N-NHC_6H_5$, 都是重氮化合物。由于 ArN_2^+ 与 x^- 离子具有盐的性质, 因此, 这些化合物又称重氮盐。

重氮化反应一般是这样进行的, 先将芳香族伯胺溶于无机酸中 (大部分情况下为盐酸), 以冰冷却, 然后在搅拌下逐渐加入冷却的亚硝酸钠溶液, 亚硝酸钠与酸可立即生成亚硝酸而起重氮化反应。反应的终点可以用淀粉碘化钾试纸来检验, 当试纸与作用物有蓝色生成时, 即表示有过剩的游离亚硝酸存在, 反应已达终点。

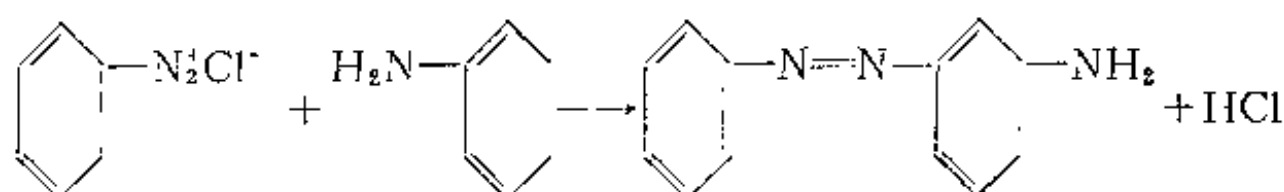
重氮盐在室温时易分解, 故重氮化反应一般都保持在 $0 \sim 5^\circ C$ 进行。重氮化反应时, 无机酸的用量必须过量。使用过量酸的目的, 不仅是为了使亚硝酸钠转变为亚硝酸, 而且还在于增加重氮化合物的稳定性。因为重氮化合物在中性和碱性介质中, 容易与还未被重氮化的芳胺起作用生成重氮胺基化合物或胺基偶氮化合物:



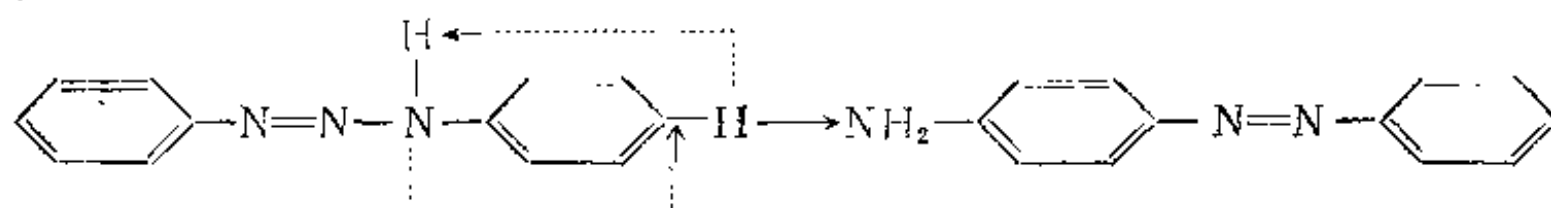
或:



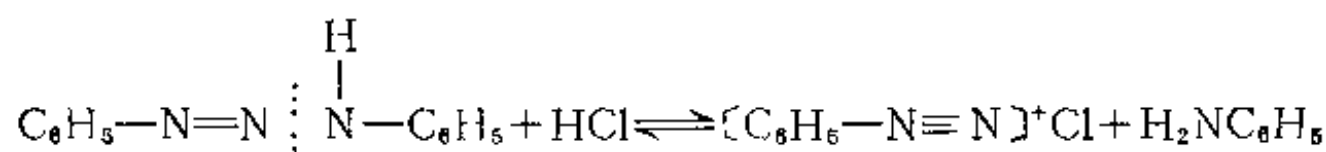
或生成氨基偶氮化合物:



上述重氮氨基化合物在酸性介质的催化作用下, 可以发生分子重排现象, 生成氨基偶氮苯:



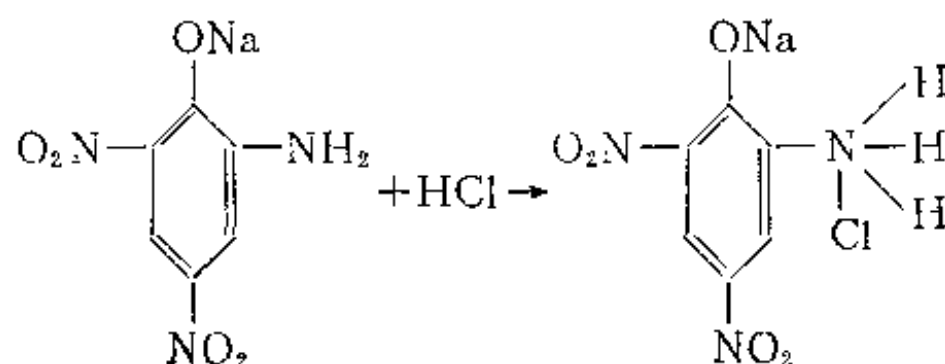
重氮氨基化合物和盐酸, 又能建立下列平衡体系:



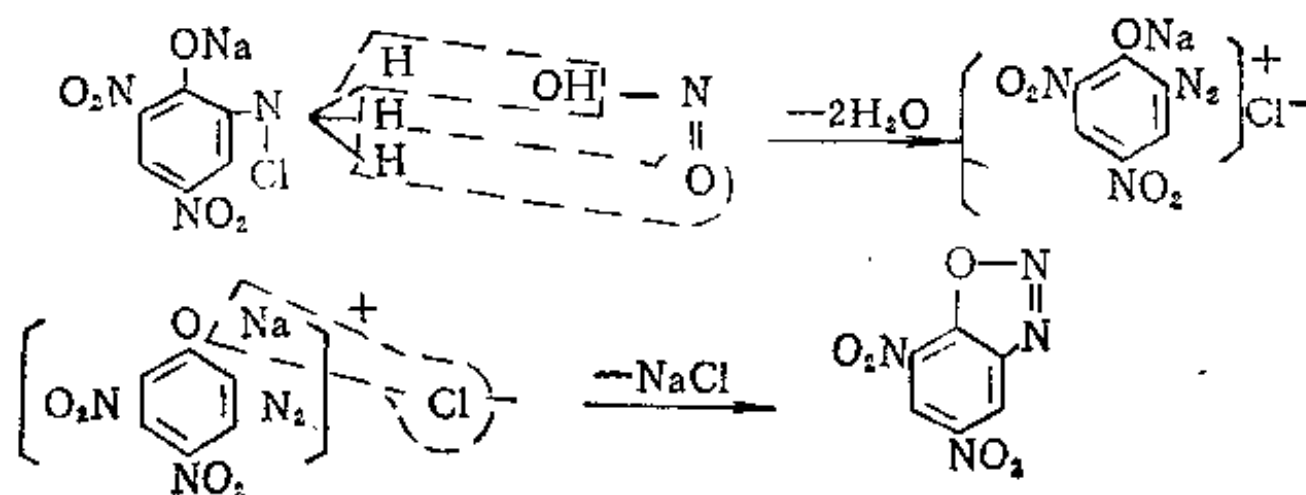
二、二硝基重氮酚的重氮化反应历程和特点

制取二硝基重氮酚的重氮化反应历程为:

1. 氨基苦味酸钠与盐酸作用生成氯的衍生物:



2. 氯的衍生物再与盐酸和亚硝酸钠所生成的亚硝酸产生重氮化反应, 生成二硝基重氮酚:



用一般的重氮化方法, 所制得的二硝基重氮酚, 假密度小, 流散性差, 虽其爆炸性能尚可满足要求, 但不能满足火工品装药工艺的要求。为制得满足于实际使用要求的二硝基重氮酚, 即爆炸性能好, 流散性好, 假密度较高的颗粒状结晶, 其重氮化反应与一般重氮化反应有如下一些特点:

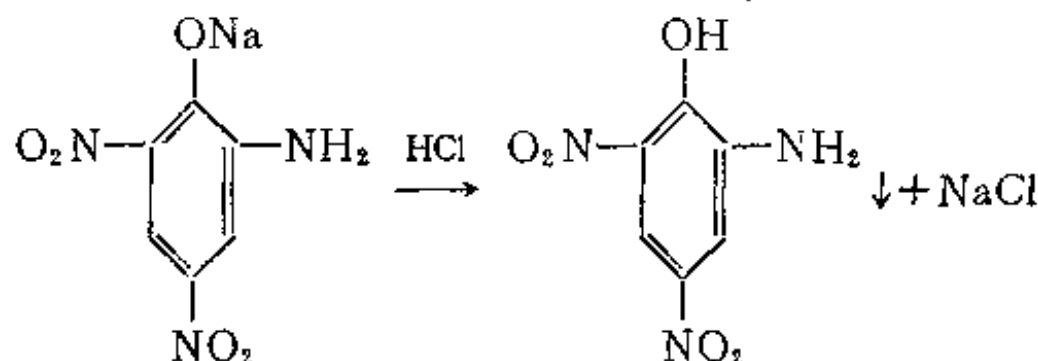
(1) 重氮化反应的介质, 在起始阶段使其处于微碱性, 即 $\text{pH}=8\sim 9$ 。这样在重氮化反应开始时, 形成重氮胺基化合物, 并利用其控制结晶形状。随重氮化反应的不断进行, 重氮胺基化合物分裂为重氮化合物。反应式如下:

如前所述,氨基苦味酸钠在重氮化反应过程的初始阶段是处在微碱性 ($\text{pH}=8\sim 9$)。使生成的重氮胺基化合物来控制二硝基重氮酚的结晶形状。随着盐酸的加入反应介质 pH 值逐渐减小,为二硝基重氮酚结晶生成和晶体成长创造有利条件。因此,在整个重氮化反应过程中, pH 值变化规律如图 8-3 所示。

由图可见, pH 值变化规律是在加料 2~3 分钟内,由 pH 值等于 8~9 迅速下降到 5.5 左右(起始阶段),并保持 15 分钟左右(平稳阶段),然后又迅速下降到 2 以下,直至反应结束(结束阶段)。

重氮化反应过程的平稳阶段,实质上是由于反应介质处在微酸性 $\text{pH}=5\sim 6$,在此条件下形成了重氮化、重氮胺基化、偶氮化反应同时进行的状况。后两种副反应生成的产物,要控制生成的数量,以对整个结晶过程起影响。如果:

(1) 平稳阶段 pH 小于 6 时,对爆炸性能影响不甚明显;当加酸速度快, pH 值过低时,则会出现二硝基重氮酚的黄色粉末状或针状结晶,假密度降低,流散性能差,尚可能使氨基苦味酸钠转变成氨基苦味酸结晶析出,留在产品中;



当加酸速度慢 $\text{pH} > 6$ 或更高时,则会得到紫黑色的大颗粒,假密度较大一些,但耐压性差,这可能在酸度不足缺乏 HNO_2 的情况下,生成一些偶氮化合物,从而影响产品的爆炸性能。因此,生产中要准确的进行投料和加料速度,并严格调节反应平稳阶段的 pH 值变化。

(2) 与上述 pH 变化范围相对应的是平稳阶段时间的长短影响,平稳阶段的时间过短,则会出现假密度不均匀,若平衡时间过长,生成副产物就越多,亦同样影响产品的爆炸性能。

(3) 反应起始 pH 值下降过快或过慢,都会影响二硝基重氮酚的假密度降低或爆炸性能降低的现象。

由此可见,平稳阶段 pH 值高低,时间长短是影响二硝基重氮酚假密度和爆炸性能的重要环节。平稳阶段 pH 值越高,平稳时间越长,生成的副产物就越多,夹杂在二硝基重氮酚中,势必影响其假密度和爆炸性能的降低。

控制反应介质 pH 值变化的方法:可利用酸度计进行测定并控制反应介质 pH 值。亦可从反应过程中出现的特有现象——习惯称为“黄道”的变化,来进行调节。因为控制了黄道的变化,亦就控制了反应介质 pH 值的变化,同时亦就控制了二硝基重氮酚结晶形状

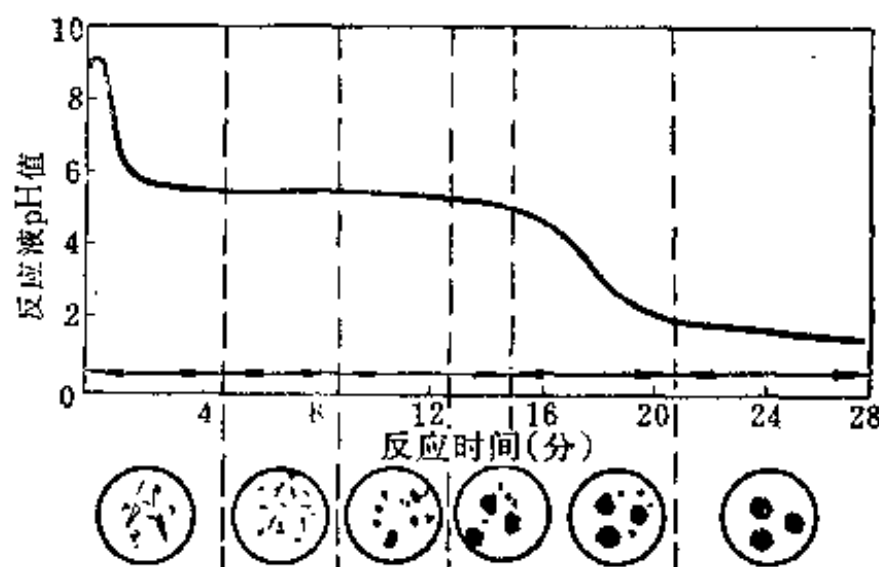


图8-3 重氮化反应 pH 变化情况

和假密度, 进而影响起爆性能。因此, 在特定的条件下, 对黄道变化的控制, 便成为实际生产中控制二硝基重氮酚质量的重要因素。

2. 反应温度对重氮化反应的影响

由于氨基苦味酸钠是属于苯环上含有两个硝基(吸电子基团)芳香胺的钠盐, 其所形成的重氮盐比较稳定, 因此, 二硝基重氮酚的重氮化反应温度可以在较高的条件下(即30℃左右)进行。但是, 温度过高或过低, 亦将影响重氮化反应的速度和结晶聚合形状。譬如, 温度较高将导致反应速度的加速, 甚至使生成的二硝基重氮酚产生溶解, 得率降低以及结晶小而实, 假密度偏高的现象。另一方面, 温度过高时, 亦可促使大量亚硝酸分解。反之, 如果反应温度过低, 造成重氮化反应不完全, 不利于晶体的成长, 影响结晶的聚合形状。另一方面, 反应温度过低, 反应介质处在中性或弱碱性时, 容易生成较多的重氮氨基化合物及氨基偶氮化合物。这种副产物的大量存在将会降低产品的纯度, 减小起爆能力。表8-15表明反应温度过高或过低对产品爆炸性能的影响。从表8-15中可以看出, 尽管在装配雷管时, 采用了增加装药量, 但是仍然发生显著的半爆现象。

表8-15 温度对重氮化反应及产品性能的影响

序 号	反应温度 (°C)	假 密 度 (克/厘米 ³)	结 晶 情 况	对8#雷管起爆条件及结果			
				药 量 (克)	压 力 (公斤/厘米 ²)	试 验 数 (发)	半爆数 (发)
1	26.7	较小	较小, 瓣状结晶, 有透明的粒状	0.14	380	100	5
2	38.2	0.67	深棕色的颗粒聚晶	0.17	380	100	20

3. 盐酸和亚硝酸钠溶液浓度的影响

盐酸和亚硝酸钠溶液的浓度将影响整个重氮化反应过程中pH值的变化, 若亚硝酸钠溶液浓度正常, 而盐酸溶液浓度偏高时, 对重氮化的初期影响不甚显著, 因为一般多采用提前加入亚硝酸钠的方法, 这样可以适应生成亚硝酸的要求。但在重氮化的中期随着盐酸溶液的增加, 亚硝酸钠的量就越来越感到不足, 使反应的pH值下降逐渐加快, 稳定期也很短。所得的二硝基重氮酚多为小而结实, 且颗粒不均匀的棕黑色结晶。

若盐酸溶液浓度正常, 而亚硝酸钠溶液浓度偏高, 则反应介质的pH值下降较缓慢, 稳定期也较长, 使重氮化反应速度下降, 生成大量副产物, 得到二硝基重氮酚的聚晶大而虚, 这种产品易碎, 不利于烘干和装药。

若两种溶液的浓度均偏高, 则使重氮化反应进行激烈, 如果浓度高出一定范围, 将会在盐酸的加入点上, 造成强酸性的重氮化条件, 影响二硝基重氮酚的聚晶效果。可能生成片状、短柱状或细小针状结晶。

若两种溶液的浓度都偏低, 则重氮化反应进行的比较缓慢, 得到的产品同在反应温度低造成的现象相类似。

4. 加料方法的影响

加料方法是指在重氮化反应时, 盐酸和亚硝酸钠溶液加入反应液中的次序和流速, 它也是直接影响重氮化反应的pH值变化的重要因素。为了控制反应介质pH值有规律的变化, 保证良好的聚晶效果。一般多采用先加入适量的亚硝酸钠溶液, 然后加入盐酸, 并逐

渐加速,最后还要在亚硝酸钠溶液加完之前,提前结束。就是说,用加入盐酸的流速保证重氮化反应介质 pH 值变化所要求的亚硝酸的数量。这种加料方法,被称为“盐酸超加法”。也是一种比较容易控制工艺条件的方法。但是,加料方法,亦应随氨基苦味酸钠原料的结晶形态、酸碱度等质量条件而有所变化。

5. 搅拌速度的影响

搅拌速度对结晶效果亦有一定的影响,适当的搅拌速度,有利于结晶的形成和晶体的成长。在一般情况下,搅拌速度过快,能使结晶变小,甚至能使形成的结晶破碎。搅拌速度过慢,溶液得不到扩散,能使结晶小而不均匀。所以搅拌速度的大小,应根据不同的具体情况,为达到搅拌效果而决定。

影响二硝基重氮酚的重氮化反应条件,除上述诸因素外,还与氨基苦味酸钠的结晶、纯度和碱度等因素有关。总之,影响重氮化反应的因素是多方面的,但是它们在不同的反应条件下,又有主、次之分。因此,我们除了要掌握这些因素外,还要根据生产中的不同情况,找出主要矛盾,分清主次,才能保证重氮化反应按规律的进行。

另外,为了较易控制重氮化反应介质 pH 值的变化,使二硝基重氮酚结晶聚合形状有次序的进行,亦可在重氮化反应过程中加入适量的碳酸氢铵,因为碳酸氢铵在重氮化反应中,可以起到缓冲剂的作用,有利于调节重氮化反应 pH 值的变化。

一般认为,缓冲剂有两种性能,即当反应液呈强碱性时,它就与碱作用,当反应液呈强酸性时,就与酸作用。由此而防止因强酸或强碱造成反应液 pH 值突变的情况。

在重氮化过程中,由于氨基苦味酸钠中含残余的 NaOH、Na₂S 等碱性杂质。当此钠盐用于重氮化时,将会引起反应溶液 pH 值的波动。在加入一定量的 NH₄HCO₃ 时,将起缓冲作用。

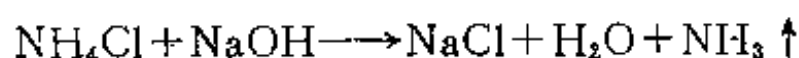


生成的 NH₄OH,仍能起缓冲剂作用,与 HCl 有如下反应:



同时, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

生成的 NH₄Cl,也是缓冲剂:



由于缓冲剂的作用,使重氮化反应的平稳阶段,能够保持 pH 值平稳,不致发生突变现象。这样有利于二硝基重氮酚晶体的成长成为近似球形。减少副反应产物的数量。随着 HCl 加入数量的增加,重氮反应液达强酸性,此时远远超出缓冲剂的缓冲能力,缓冲剂对重氮化反应就不起作用了。但是,值得注意的是,随着碳酸氢铵缓冲剂数量的增多,虽二硝基重氮酚的球状聚晶体也随之增大,但其假密度亦增大,耐压性及爆炸性能将受到影响。故一般控制假密度为, 0.45~0.65 克/厘米³ 时,其缓冲剂 NH₄HCO₃ 的加入量为钠盐的 2% 左右为宜。

§ 8-5 二硝基重氮酚的生产流程

钠盐法生产二硝基重氮酚的工艺流程如图 8-4 所示。

1. 中和或溶解工序

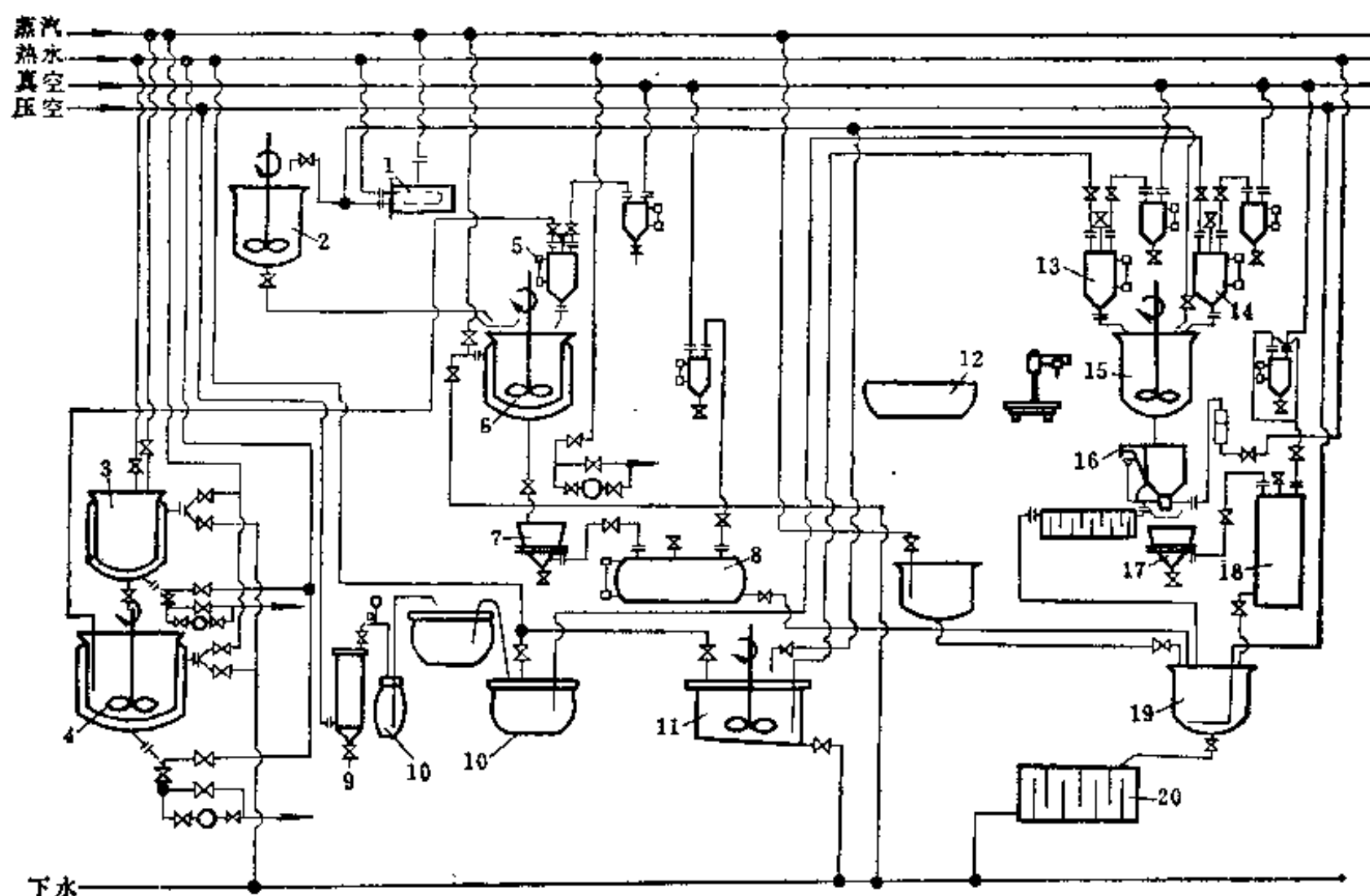
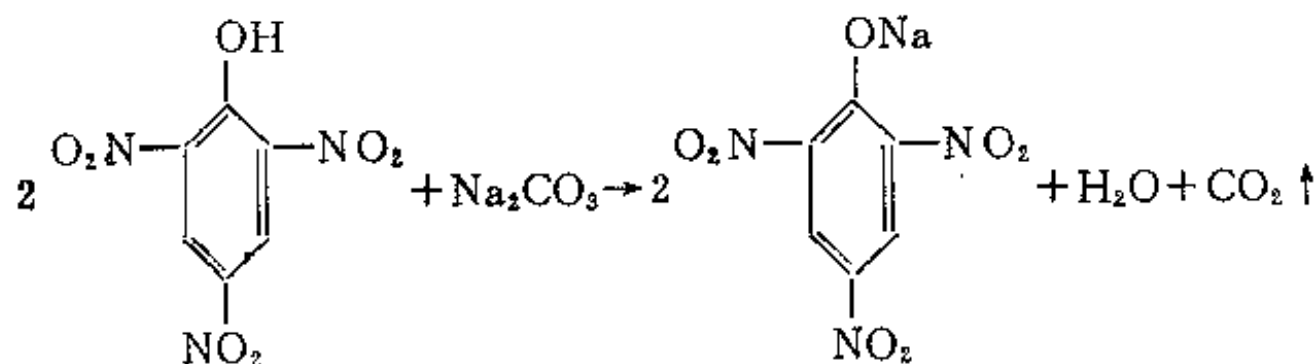


图8-4 二硝基重氮酚的工艺流程

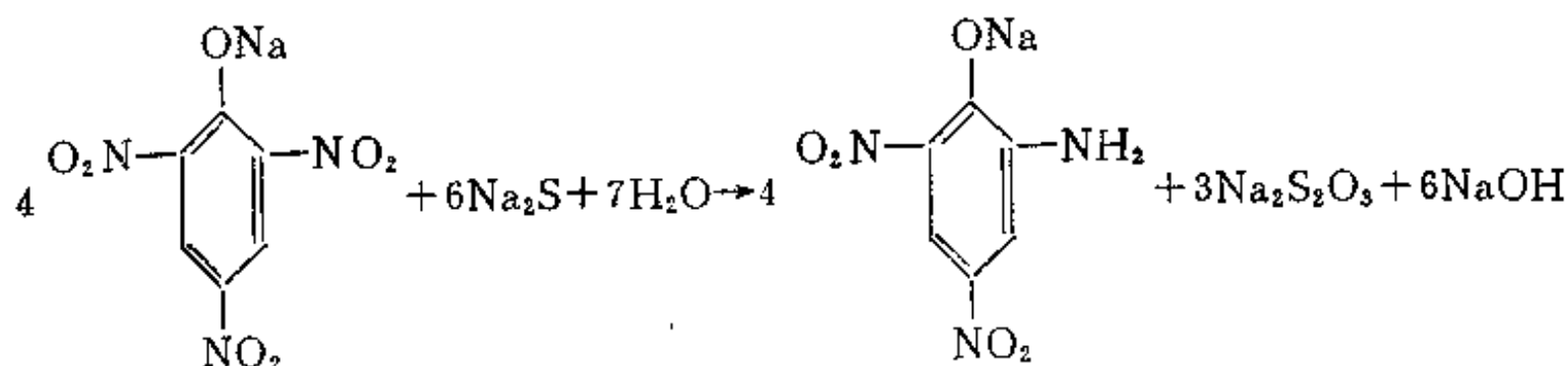
1—快速加热器；2—中和反应槽；3—硫化钠溶解槽；4—硫化钠溶液配制槽；5—硫化钠计量槽；6—还原反应槽；7—抽洗器；8—缓冲器；9—空气过滤器；10—盐酸配制槽；11—亚硝酸钠配制槽；12—氮苦酸钠贮存槽；13—亚硝酸钠计量槽；14—盐酸计量槽；15—洗涤器；16—漂洗器；17—抽滤器；18—缓冲器；19—销毁槽；20—沉淀池。

生产二硝基重氮酚的主要原料是固体苦味酸（三硝基苯酚）与碳酸钠在水中进行中和反应。生成可溶性的苦味酸钠，其反应如下：



2. 还原工序

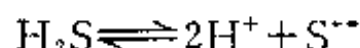
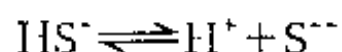
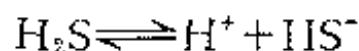
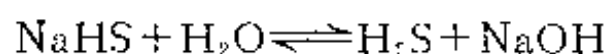
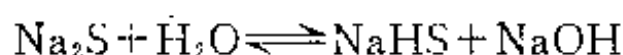
将中和后所得的苦味酸钠及其母液由中和器流入还原器中，以硫化钠作还原剂，并加盐酸调整溶液之 pH 值（或不加盐酸），不断搅拌至反应结束，可得氨基苦味酸钠，其反应如下：



将反应完了的料液放入真空抽滤器内，抽去母液，以自来水洗涤至弱碱性。

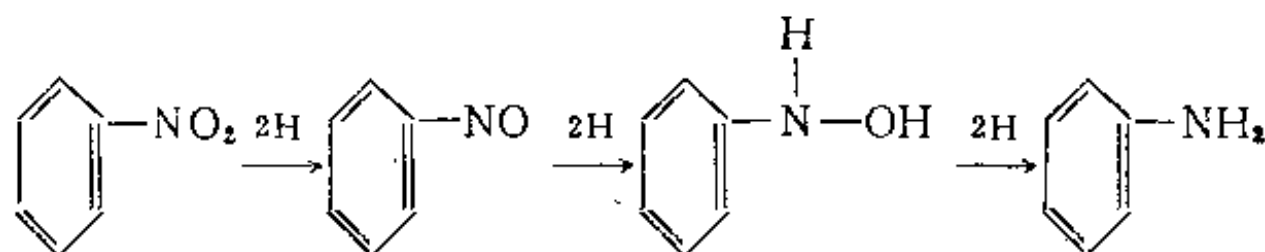
上述还原反应属于多硝基化合物的部分还原反应。就是说采用一种比较缓和的还原剂，使苯环上多个硝基中的一个硝基被还原为胺基，这就是一般称为的部分还原。

在部分还原过程中,还原剂的选择和控制还原过程中的中间产物的生成是很重要的。多硝基化合物的部分还原大多采用碱性还原,采用的还原剂为碱金属(主要是钠)的硫化物如 Na_2S 、 NaHS 、 Na_2S_2 等。因为它们在水中大多进行水解反应,水解后产生大量的硫化氢,而硫化氢又可以在水中解离成氢和硫氢离子,即:

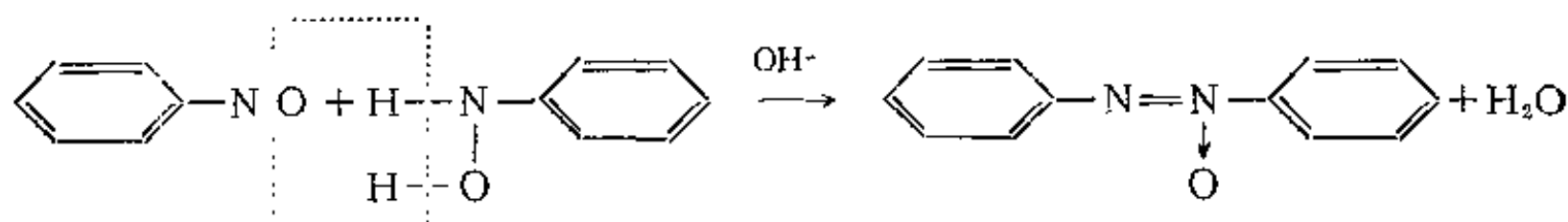


在用硫化钠的还原过程和硫化钠水解过程,都会生成一些 NaOH 。这样就会使反应介质变得强碱性,从而使还原反应引到生成偶氮系衍生物,这是我们所不希望的产物。介质碱性的高低,对于不同的多硝基化合物,在碱性还原过程中发生的副反应及其影响亦不一样。

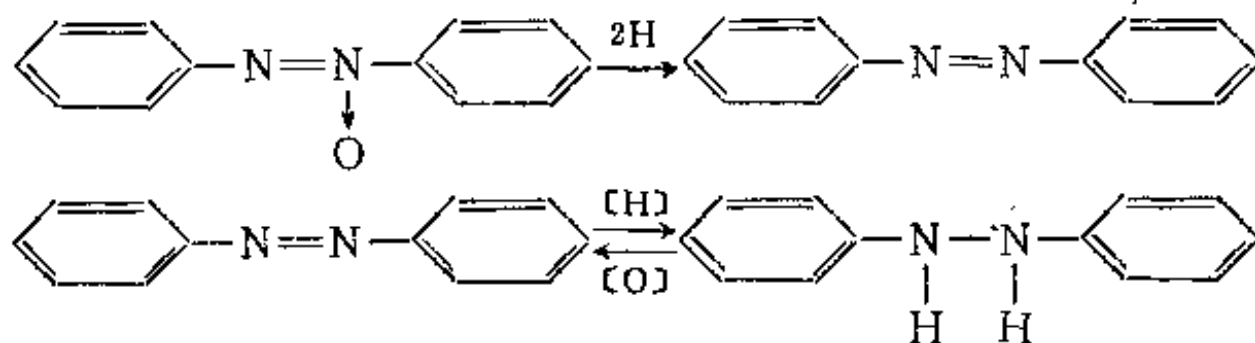
通常认为,在不同介质条件下,苯的硝基化合物还原成胺基化合物,可以得到许多偶氮系的衍生物,以硝基苯为例,在中性介质条件下可先生成亚硝基苯及苯胍(或称N-羟基苯胺),继续还原为苯胺。即:



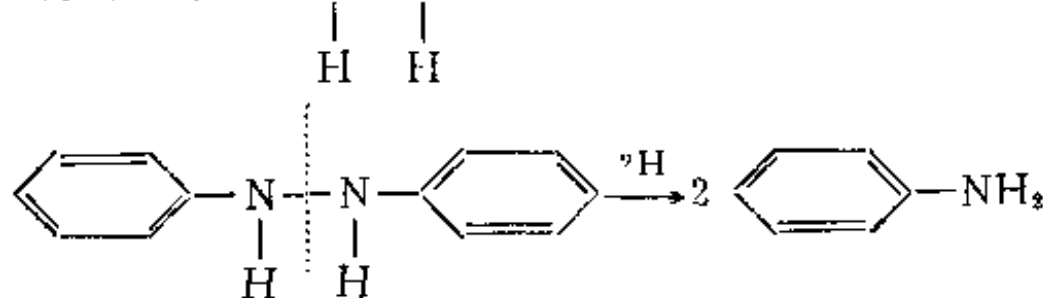
亚硝基苯及苯胍都是很活泼的化合物。在碱性介质中,它们能发生缩合作用而生成氧化偶氮苯(黄色固体)。



而氧化偶氮苯又容易被还原为偶氮苯(橙红色固体),继续还原生成氢化偶氮苯:



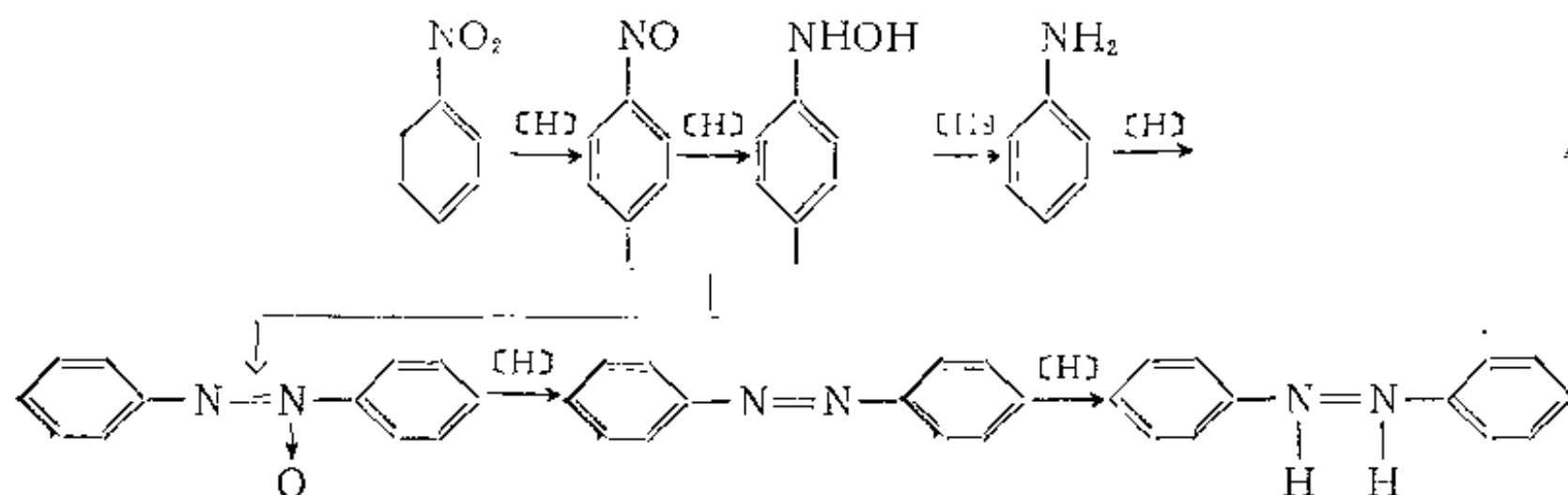
氢化偶氮苯在还原介质中, $-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-$ 之间的键断裂成为二个分子的苯胺:



上述还原过程的中间产物如:氧化偶氮苯、偶氮苯、氢化偶氮苯等均可在不同条件下

单独制取，并稳定存在，而且它们可以被还原生成苯胺。

以上所讨论的硝基苯的各种还原反应，可综合表示如下：



而在苦味酸钠的部分还原过程中，虽然采用比较缓和的还原剂 Na_2S 和控制还原条件。但分析其还原历程，上述偶氮系衍生物也有可能单独存在下来。变成副产物。这些副产物生成的量，根据还原反应条件的变化而不同。

偶氮衍生物是能独立存在的非爆炸性物质，如果反应生成的数量过多，将会影响最终产品的质量。因此，要求在生产中注意控制反应条件，使反应中尽可能少的生成偶氮衍生物。从而为重氮化提供质量更好的氨基苦味酸钠原料。

3. 重氮化工序

将含水分约为 25% 的氨基苦味酸钠装入化合器内，保持在 30°C 左右加水使其呈悬浊液，依据工艺条件确定的加料方式，在不断搅拌下逐渐加入亚硝酸钠、盐酸溶液使之进行重氮化反应。

在上述主反应过程中，尚有部分的副反应，产生了一些杂质及细小不合格的结晶颗粒。由于这些杂质假密度小，通常悬浮在化合器的上部，用虹吸管将这部分不合格品抽去，而下部料液经抽滤、初洗后得到黄褐色结晶。为了进一步除去杂质和不合格的晶粒，还须对产品进行悬浮滤洗，再次抽滤，即可获得纯度较高的二硝基重氮酚产品。

4. 干燥工序

经过水洗的二硝基重氮酚，有的在水中保存，有的经过抽滤（含水量在 30~40% 左右）保存。在烘干前用真空抽滤，和酒精脱水除去大部分水分。再经分盘，进行真空烘干，合格产品即可装盒库存。

应该指出，采用酒精脱水后的二硝基重氮酚曾发生过爆炸事故。分析其原因，可能是局部分解发热自爆，所以用酒精脱水后，必须摊开或分盘烘干，不能堆积湿贮存，即不能将酒精脱水后的产品贮存。因此，可以不用酒精脱水，直接进行真空烘干。

§ 8-6 二硝基重氮酚生产废水的处理

对于二硝基重氮酚生产废水的处理，包括废水中残余的二硝基重氮酚的销毁及有毒物质的消除二个部分。经处理的废水，应达到无爆炸、无毒和无色符合国家规定的废水排放标准。

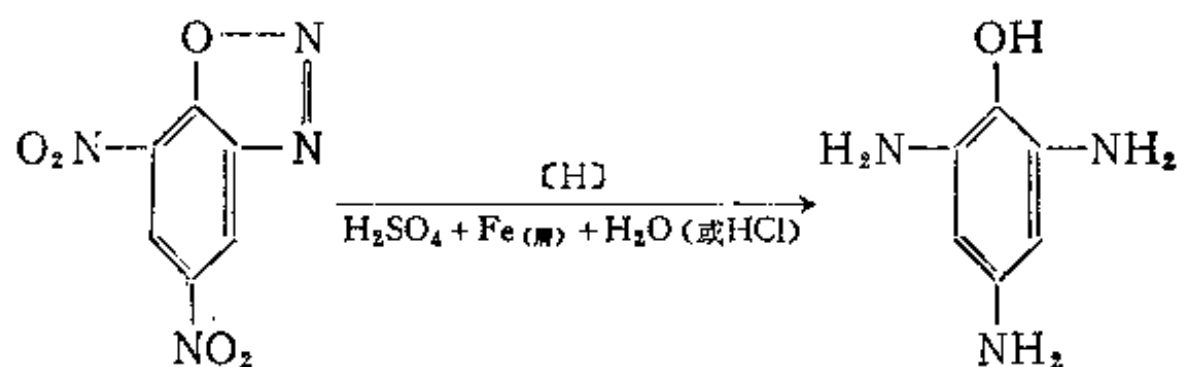
二硝基重氮酚生产废水主要来自还原、重氮化、洗涤工序及冲洗地面、设备和清洗工具的排水。二硝基重氮酚生产废水的水质、水量情况列于表 8-16。

表8-16 二硝基重氮酚生产废水的水质和水量情况

名 称	pH	外 观	成 分 (毫克/升)	水 量 (升/公斤)	注
还原废水	12~13.5	暗红色	硝基化合物: 8000~10000 NaOH: 9200~14000 Na ₂ S ₂ O ₃ : 18810~28000 硫化钠: 10000~13890 碳酸钠: 5250~4350	60	水量系指生产每公斤二硝基重氮酚产品排出的废水量(升)
重氮化废水	1.5~1.7	暗黄色	硝基化合物: 2500~3500 盐酸: 1113 NaCl: 11400~11700	70	
洗涤废水	5~6	橙红色	溶解状的硝基化合物: 1000	20	尚有大量颗粒状悬浮物
地面、设备冲洗及工具洗涤水	~7	浅橙红色	—	85~185	
还原重氮化洗涤混合废水	~10	暗红色	—	105	
总废水	>7	暗红色	—	200~300	

二硝基重氮酚生产废水的销毁方法,除在第二节中所述用碱性溶液(如Na₂S或NaOH)破坏重氮基的方法外,还可以利用还原废水(呈强碱性)中和重氮废水(呈强酸性)。以达到既破坏重氮基团又可中和酸碱的目的。试验证明,还原废水与重氮废水之比为1:2~3时,所得的混合废水之pH约为10左右。基本上可满足分解重氮基团的条件。若分解不完全尚可用少量Na₂S溶液进行销毁,使其分解彻底。

另外,亦可用铁屑还原法破坏重氮基团。如在还原,重氮的混合废水中,经沉淀后流入含一定量的HCl(或H₂SO₄)与铁屑的还原池,借助于产生的初生态氢,将废水含有的二硝基重氮酚还原为胺基化合物,再经石灰中和和漂白粉漂白,或用其它脱色物(如活性炭等)脱色。经上述处理的废水可达到无爆、无毒、无色的要求。其反应原理如下:



母液经销毁后,尚可参考如下方法进行脱色和消除毒性的处理:

1. 吸附法

吸附法处理废水是利用活性炭、磺化煤等多孔性物质的表面来吸附水中的溶解杂质。废水中溶质分子在吸附剂表面力场的作用下,从溶液中转移到吸附剂的表面上,从而减少废水中有毒物质的含量和降低废水的色度。吸附剂的比表面积(米²/克吸附剂)愈大,吸附溶质的数量也愈大。用活性炭吸附法处理二硝基重氮酚废水可以收到较好的效果,吸附后的活性炭尚可经再生处理,循环使用。

2. 电解还原法

将还原废水与重氮废水经混合沉淀后，先经 H_2SO_4 与 FeSO_4 在搅拌的条件下还原成无爆炸性溶液。再经电解槽，通直流电进行电解，即在阳极区对还原后的氨基化合物进行氧化，使其分解成简单而稳定的无机盐。这种方法基本可达到无爆、无毒、无色的要求，但其耗电量较大。

3. 生化法

生化法处理废水是利用微生物的生物氧化作用，将废水中的有机物质和有毒物质分解成无毒的简单物质。微生物又利用这些简单物质作为养料，使其生存和繁殖。因此，它能起到消除废水中有毒物质的作用。

除上述处理方法外，还可将销毁的废水，经沉淀后，用作锅炉用水（废水的 pH 值在 8 左右对锅炉基本无腐蚀，尚有减少锅垢的作用）或将还原废水和重氮废水含有的有机化合物，经硫化钠处理制作硫化染料等。

第九章 四氮起爆药

四氮起爆药的特征是含有不饱和的四氮基团($-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{NH}-$)和四氮茂或四唑

基 $\left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right] \text{C}-$ 的衍生物。如果这类物质与另外的含氮原子结合时, 构成含氮量很高的化

合物。这些化合物大多具有爆炸性能, 特别是它们具有良好的点火性能。如四氮烯 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_{10}$ 的针刺感度比较好, 故可用作击发药中的敏感剂。许多四氮衍生物可用作雷管的起爆药。如果四氮茂的侧链与另外的氮原子结合时, 构成含氮量更高的化合物, 对机械作用变得更为敏感, 同时具有强烈爆炸性, 所以四氮茂的衍生物特别是它们的重金属盐如铅盐、铜盐或汞盐, 其起爆性能有的比氯化铅要好, 有的火焰感度比斯蒂芬酸铅要优越。

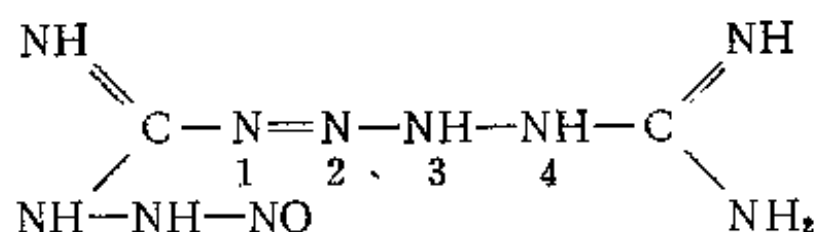
§ 9-1 四氮烯起爆药的概述

四氮烯, 这类化合物可以把它看成是不饱和氮氢化合物 (N_4H_4) 的衍生物。英文名 Tetrazene, 我国称它为四氮烯起爆药。

这类物质大部分都是爆炸物。且具有易点燃的性能, 故在工业雷管中用它作为点火药。它的针刺感度比较好, 因此可以用它作为击发药中的敏感剂。

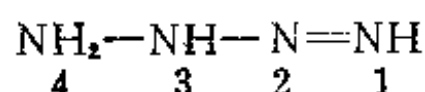
四氮烯最初为费列 (I. Thiele) 在 1892 年所发现。1910 年霍夫曼 (Hofmann) 等制备和研究了这种物质。1922 年在德国用于火药工业。至第二次世界大战, 广泛用于弹药中。

四氮烯的通式可写成 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_{10}$ 。关于它的结构问题, 直到目前尚有不同的看法。有人提出为:

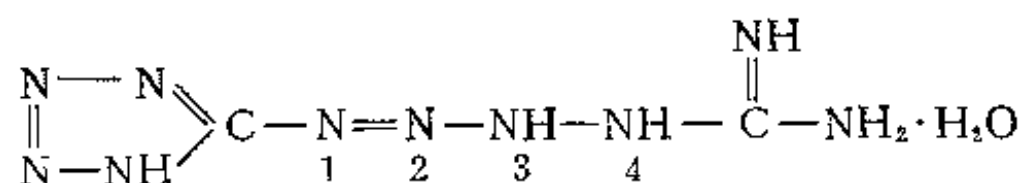


学名: 4-肼基-1-亚硝氮肼基-1-四氮烯

认为它是不饱和氮氢化合物的衍生物。其氮链两端各有一氢原子分别为两个原子团——肼基和亚硝氮肼基所取代。



1954 年有人提出它的结构式为:



学名为: 1-(5-四唑基)-4-肼基四氮烯一水合物。

§ 9-2 四氮烯的理化性质

四氮烯是轻的微细疏松状白色或稍带黄色结晶状粉末，晶形呈楔形。化学纯品的比重 1.65。工业品的比重 1.635，其假密度为 0.45。当压力为 2000 公斤/厘米² 时，其密度可达 1.47，压药压力与其密度的关系绘成曲线如图 9-1 所示。

四氮烯在一般的贮存条件下，是较安定的物质；不易溶于水。它的吸湿性如在 30°C，空气的相对湿度为 90% 时，其吸湿增重为 0.77% 当温度为 22°C 时，在 100 毫升水的溶解度仅为 0.01 克。四氮烯实际上也不易溶于有机溶剂，如酒精、丙酮、乙醚以及甲苯、苯、四氯化碳、二氯乙烷等。

四氮烯晶体表面常含有一些低分子的挥发分，加热到 50°C 时，这些挥发分都失去，但四氮烯的成分无显著改变，加热到 75°C 时，四氮烯仍是安定的，但加热超过 75°C 时，则引起分解。实验证明，75°C 加热 10 昼夜失重达 8%，结晶呈黄色，但仍具有爆燃性能。若加热到 85°C 左右产品变褐色，20 昼夜损失量达 20%，若在此温度下长期加热即变成不爆炸物质。

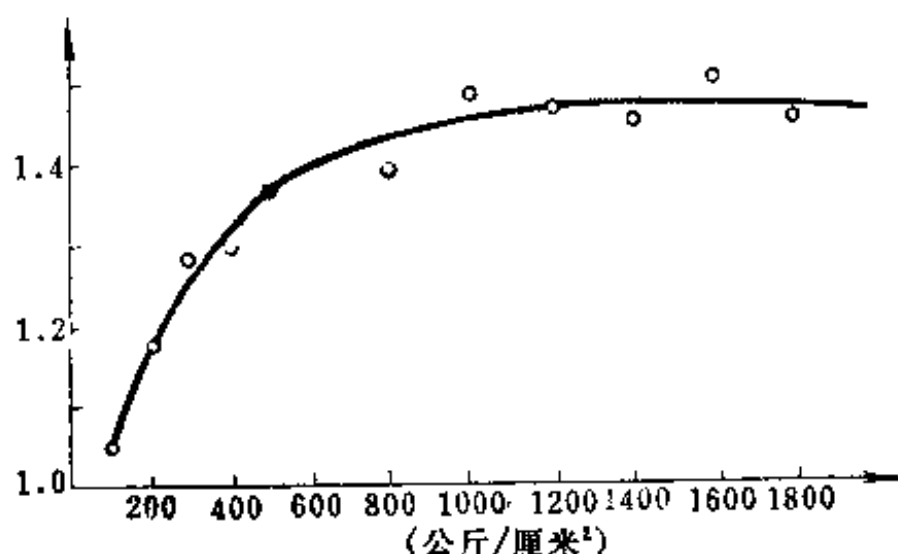


图9-1 四氮烯压药压力与密度曲线

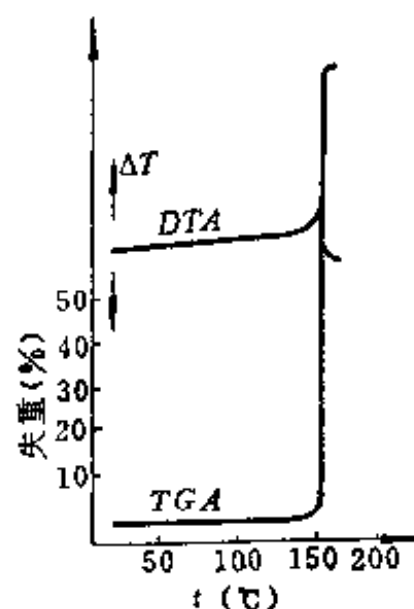


图9-2 四氮烯的热谱图

加热速度5°C/分；样品量100毫克。

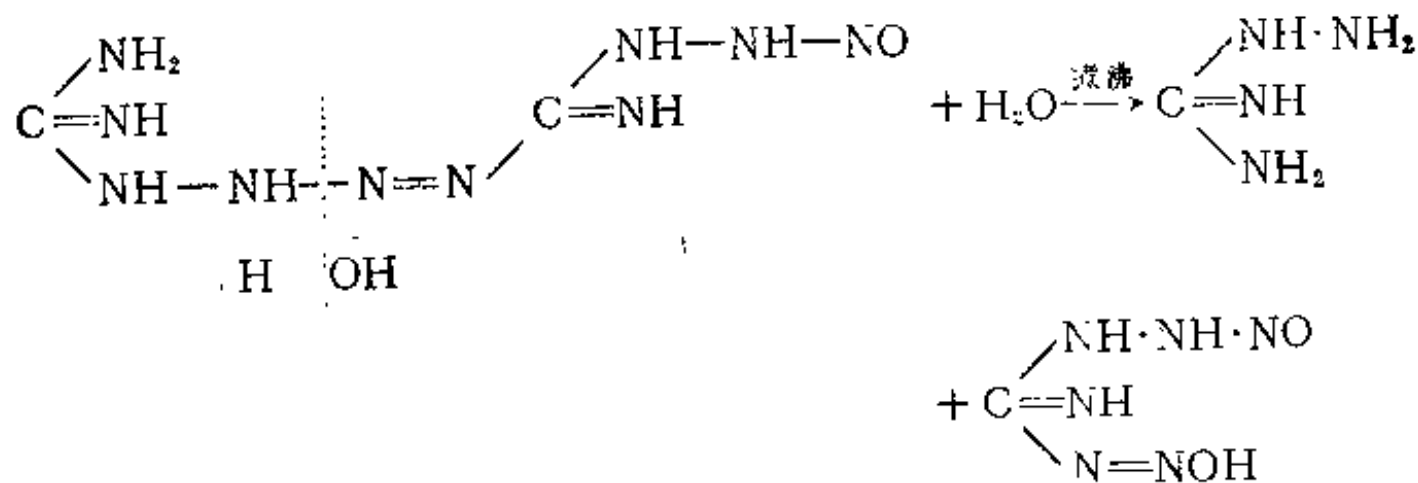
四氮烯的 DTA 及 TGA 热谱图如图 9-2 所示。

四氮烯的爆发点是 142~145°C，要达到该爆发点，温度加速一般 20°C/分。升温过慢爆发点要低。

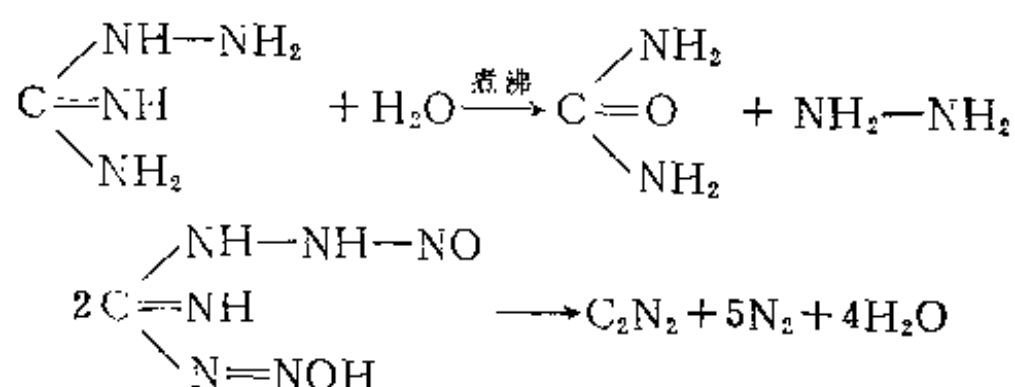
干燥的二氧化碳与四氮烯无作用，但潮湿的二氧化碳则能促使四氮烯发生分解反应。

室温下水不与四氮烯起作用，但加热至 50°C 则有明显的分解现象。60°C 时，则有强烈的分解作用，且有气体放出。

霍夫曼认为，四氮烯在沸腾的水中分解可以产生两个过程。是水解与进一步分解：



进一步分解, 则可得脲素、肼、氰、氮和水:

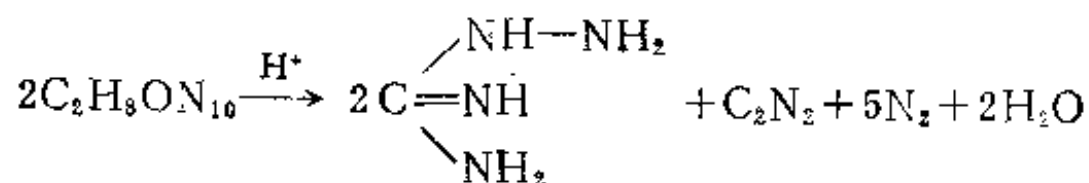


故在生产中可利用加水煮沸的方法, 对四氮烯进行销毁。

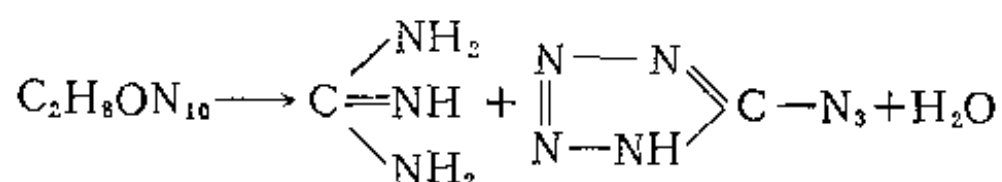
四氮烯与金属不起作用, 可装填于各种金属壳体。

四氮烯可溶于酸中, 当用水稀释溶液时, 四氮烯又可重新析出。故可利用这一性质, 精制工业上的不纯产品。精制四氮烯可依下法进行。取 6 克工业品的四氮烯, 在搅拌的条件下使其溶于 40 毫升的 (68%) 的硝酸中, 再将所得溶液倒入 1500 毫升的水中, 经过一段时间即可沉淀出完全纯净的产品。

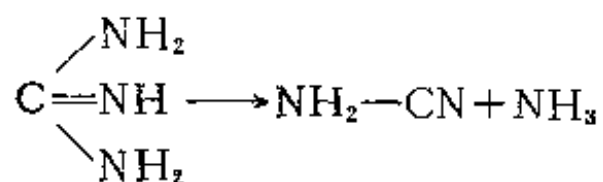
若加热四氮烯的酸溶液, 则能引起分解:



若加热四氮烯的碱溶液, 亦可引起分解, 其反应如下:



即生成胍, 水和迭氮四氮茂。而胍在碱性介质中能依下式进行分解为氰胺与氨:



§ 9-3 四氮烯的爆炸性能

四氮烯的爆炸反应尚未完全明了。它的爆热 Q_v 约为 550 千卡/公斤, 气体体积 V_g 在 400~450 升/公斤之间。少量四氮烯在空气中点燃, 有啪啪爆音。其爆发点为 135~145°C。其耐压性较差, 约在 500 公斤/厘米² 时, 有感度明显下降现象。

四氮烯的冲击感度稍高于雷汞

名 称	冲击感度(400 克重的落锤)	
	上限(厘米)	下限(厘米)
雷 汞	9.5	3.5
糊精氯化铅	24	10.5
四 氮 烯	6.0	3.0

四氮烯的摩擦感度较雷汞小, 与结晶三硝基间苯二酚铅相近, 以 6.0 公斤/厘米² 油压下, 80° 摆角, 其摩擦感度如下:

	发火(%)
雷 汞	100
结晶三硝基间苯二酚铅	70
糊精氯化铅	76
四 氮 烯	70

四氮烯的火焰感度低于雷汞。若以 0.03 克装药，用 400 公斤/厘米² 压药压力，以黑药柱点燃，其百分之百的发火高度对比如下：

	全发火高度(厘米)
雷 汞	20
沥青钝化三硝基间苯二酚铅	49
四 氮 烯	15

四氮烯的猛度和起爆能均比较小，用沙试法试验证明，其猛度随压药压力的增高而减小。如表 9-1。

表9-1 四氮烯的猛度与压药压力的关系

四氮烯称取量 (克)	压 药 压 力 (公斤/厘米 ²)	碎 砂 重 量 (克)
0.4	0	13.1
0.4	250	9.2
0.4	500	7.5
0.4	3000	2.0

由于，四氮烯的猛度低和起爆能小，故不能单独用作起爆药。大多用作击发药的一个成分，若氯化铅中加入少量四氮烯，可增强氯化铅的针刺感度和点火性能。如氯化铅点火温度约在 330°C，若加入四氮烯 10~15%，其发火点温度可降至 145~150°C。

若在三硝基间苯二酚铅中，加入四氮烯亦能增加三硝基间苯二酚铅的针刺感度。一般与硫化锑、硝酸钡等混合成为无腐蚀击发药。因为，四氮烯与三硝基间苯二酚铅混合，两者在性能上相互取长补短。

三硝基间苯二酚铅易结块，冲击感度小，点火能力强，分解成酸性气体。

四氮烯易成粉末，冲击感度大，点火能力弱，分解成碱性气体（一般认为，四氮烯爆炸反应后，生成大量的 NH₃）。

由于它们在性能上的缺点能互相弥补，所得混合物不粘器壁，而便于压药易于击发，点火能力适宜，分解生成的气体无腐蚀性。所以，目前许多药筒火帽使用这种击发药，以代替雷汞、氯酸钾、硫化锑所组成的击发药。在这一方面，各个国家的配方，略有差异。

例如：

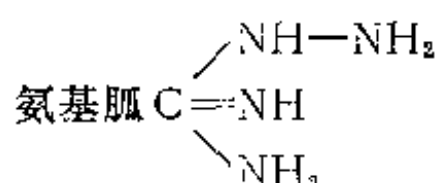
捷克用成分		德国用成分	
三硝基间苯二酚铅	45	三硝基间苯二酚铅	35
四氮烯	5	四氮烯	1~2
硝酸钡	25	硝酸钡	50
硫化锑	20	铁、钙、镁合金粉	13~14
铝、镁合金粉	5		

四氮烯的猛度低，适宜用于延期引信之击发火帽中，在军用价值上，可代替雷汞。在工业雷管中可作为点火剂，与六硝酸甘露糖混合可作爆炸螺栓。

§ 9-4 四氮烯的制造原理与工艺

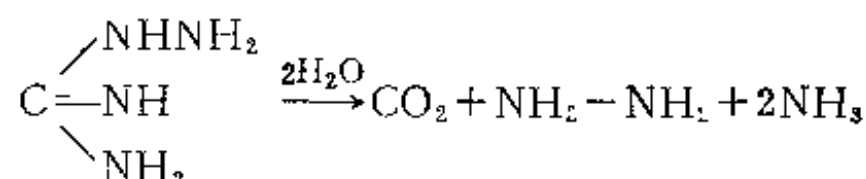
一、四氮烯制造的工艺原理

制造四氮烯的主要机理是氨基胍与亚硝酸的重氮化。



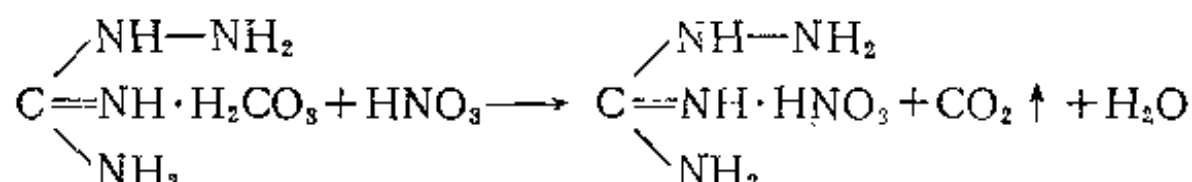
在游离状态时是一种强碱，但却不安定，易于分解。例如：氨基

胍在水解时，能分解为肼、氨和二氧化碳。

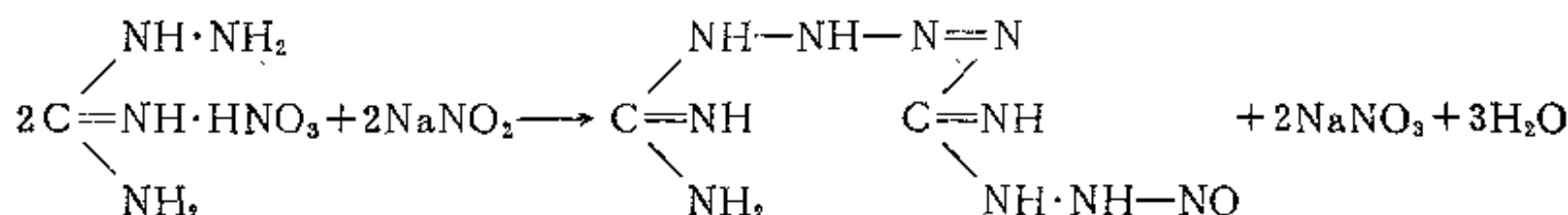


而氨基胍的盐类如氨基胍碳酸盐或氨基胍硫酸盐等则为安定物质。因此，在制造四氮烯时，都是使用比较安定的氨基胍的碳酸盐或硫酸盐为原料。

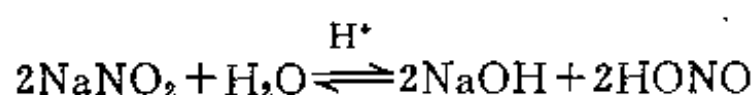
碳酸氨基胍是白色粉末，熔点为 166~167°C。在制备四氮烯时，必须使不溶于水的碳酸氨基胍变为可溶的氨基胍盐类，一般都是使它变为硝酸氨基胍。为此，在加热一定温度的硝酸溶液中逐份加入当量的碳酸氨基胍，其反应如下：



四氮烯的反应原理主要是硝酸氨基胍与亚硝酸起重氮化反应。其总的反应式如下：

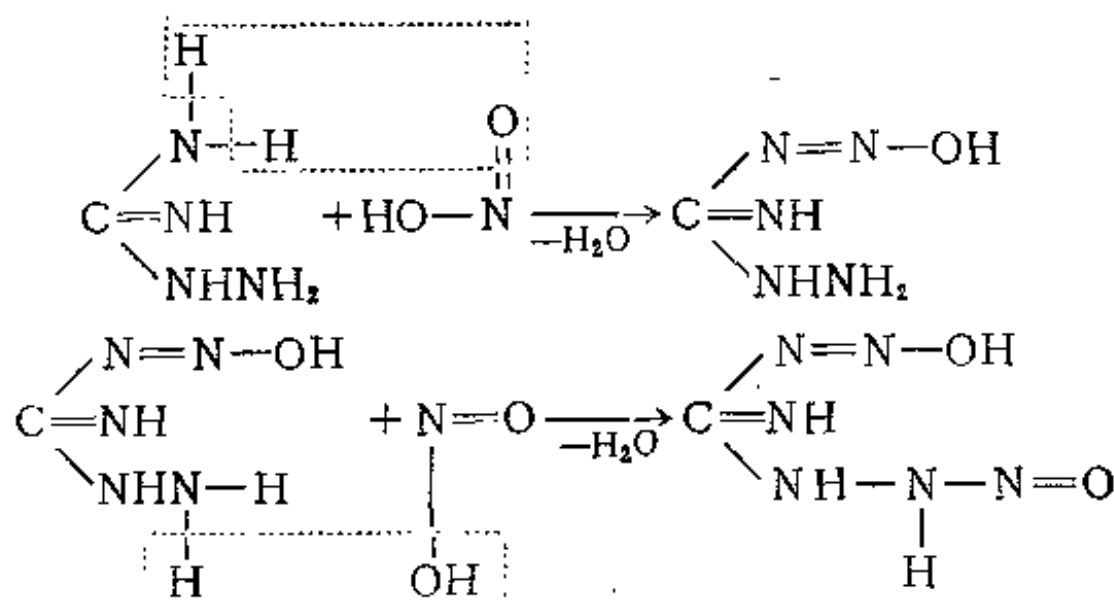
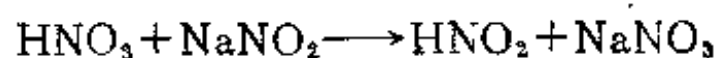


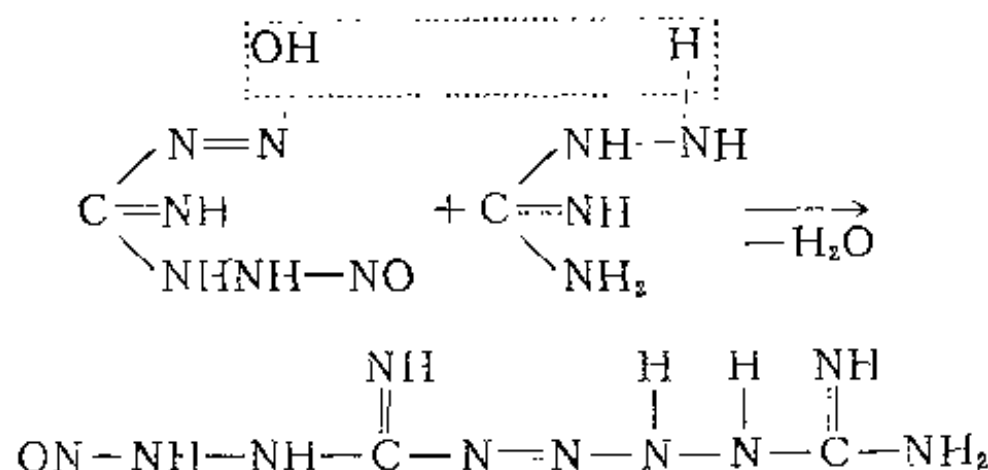
因反应在弱酸性介质中， NaNO_2 水解成 HNO_2 ，这是重氮化反应的必要条件。即



生成的 NaOH 与硝酸中和生成 NaNO_3 ，故不增加反应液的碱性。若在碱性溶液中，即无亚硝酸生成，故不易进行重氮化反应，也就得不到四氮烯。

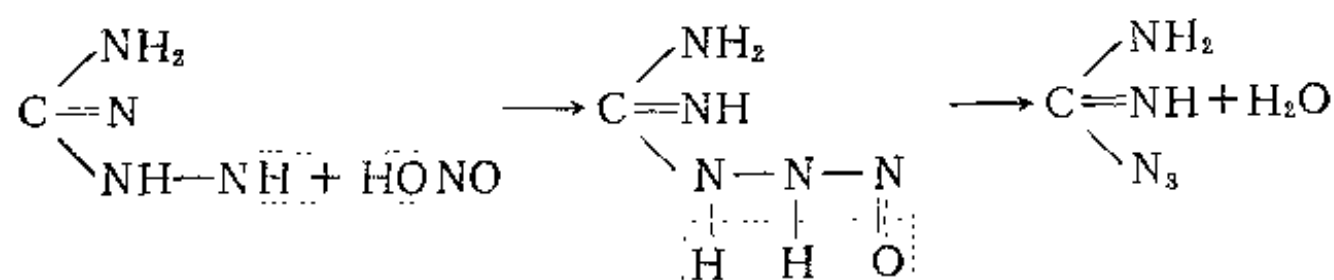
由氨基胍硝酸盐与亚硝酸钠起重氮化反应的历程，可用下列反应式表示：



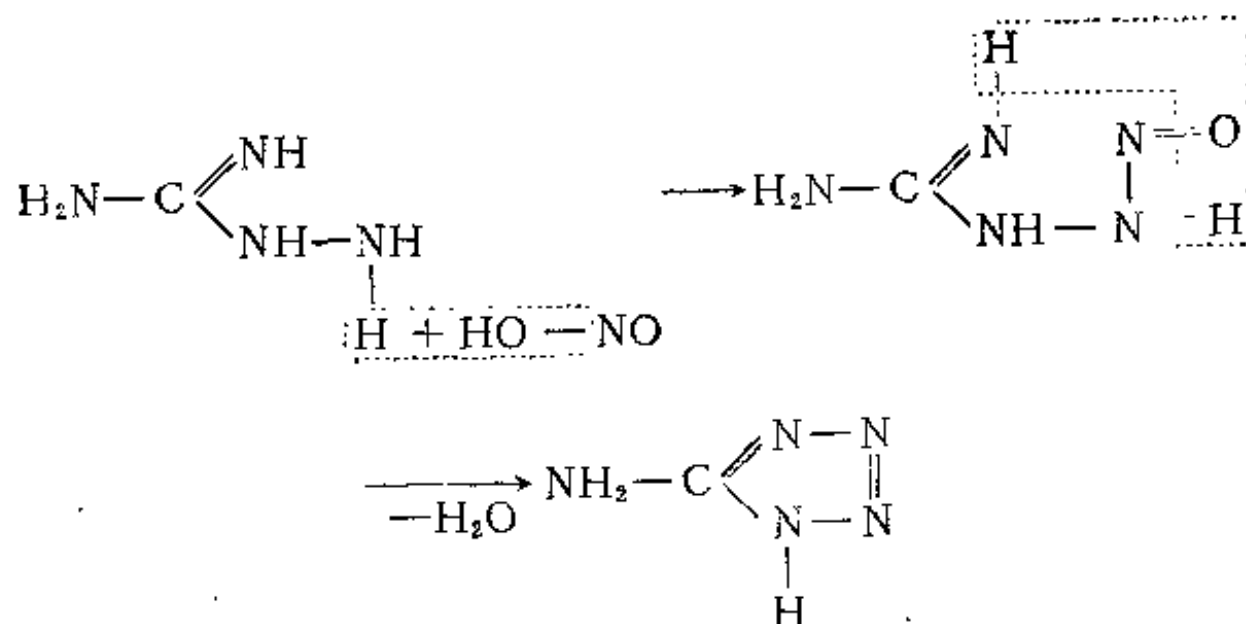


应当指出，氨基胍与亚硝酸的重氮化反应，在不同介质条件下，可以得到不同产物：

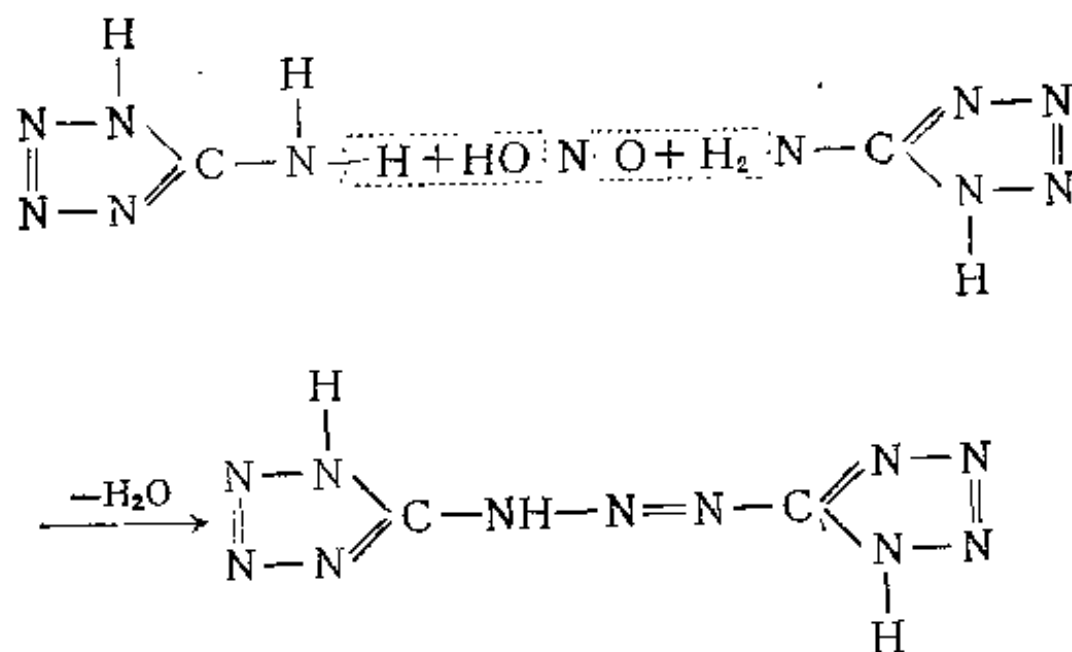
1) 在无机酸溶液中，则生成迭氮脒，其反应如下：



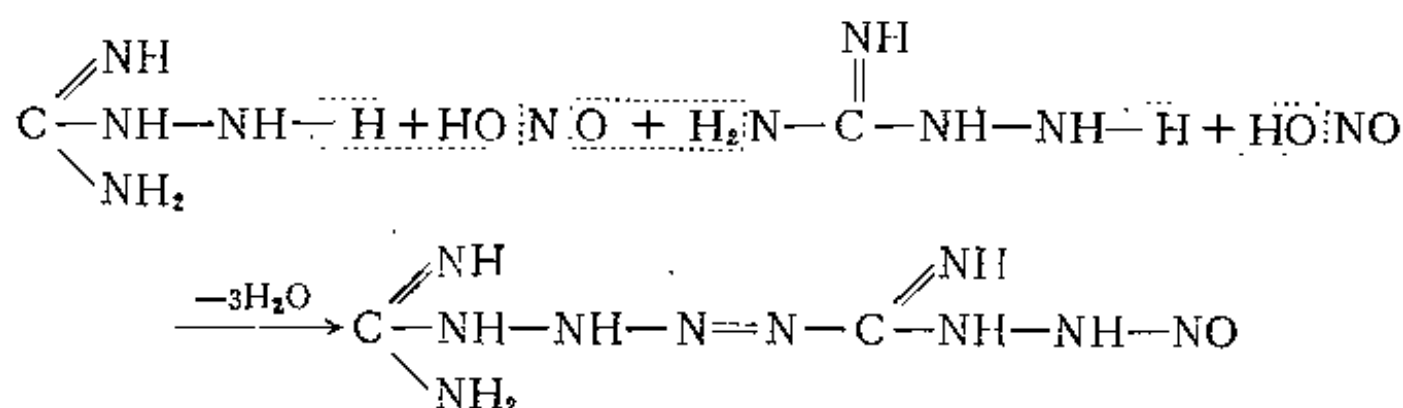
2) 在醋酸溶液中，生成 1,3-二、四唑三氮烯，其反应如下：



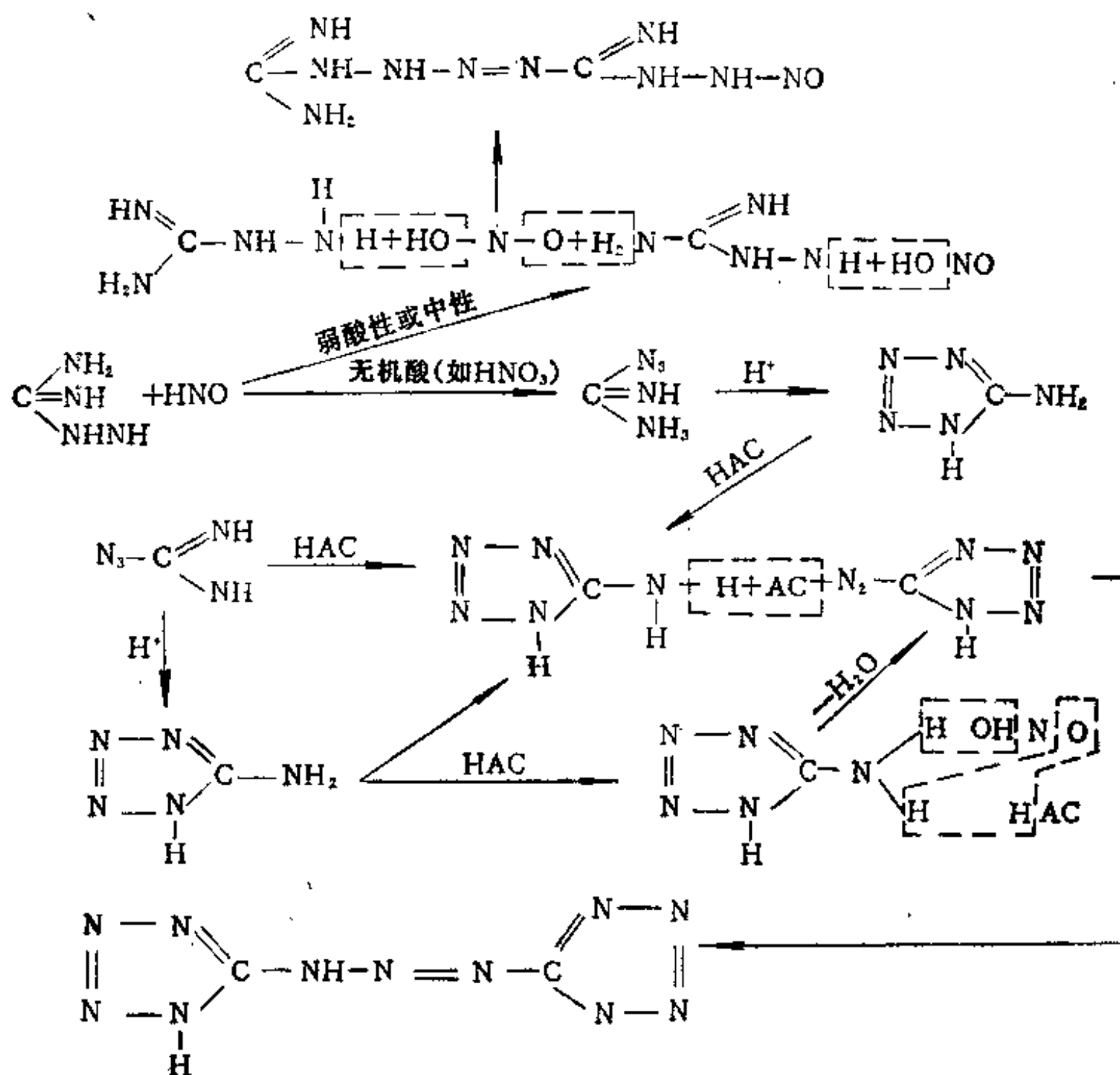
氨基四唑再继续反应：



3) 在弱酸性、中性溶液中，则生成四氮烯，其反应如下：



综合上述反应机理，表示如下：



二、四氮烯重氮化反应工艺条件的论证

1. 反应溶液的 pH 值

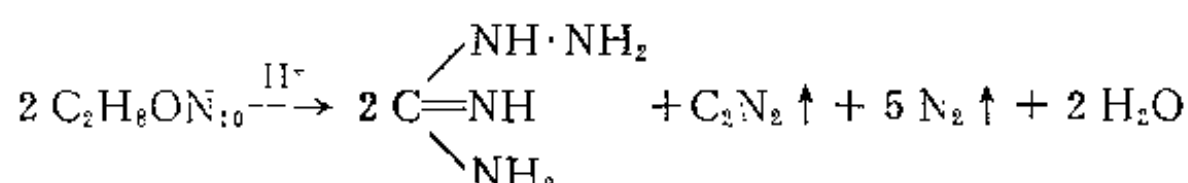
从上述氨基胍与 HNO_2 的重氮化反应可知，反应介质的 pH 值只有在中性或弱酸性条件下，才能获所需要的四氮烯产品。

在氨基碳酸盐与硝酸作用转变为氨基硝酸盐时，若硝酸用量过多，造成反应液酸度过大，则所得四氮烯质量和得率都会大大减低，且能生成氨基四氮唑，而不能用作起爆药。故在生产中常用氨水中和过量的 HNO_3 ，从而调节反应溶液的 pH 值。

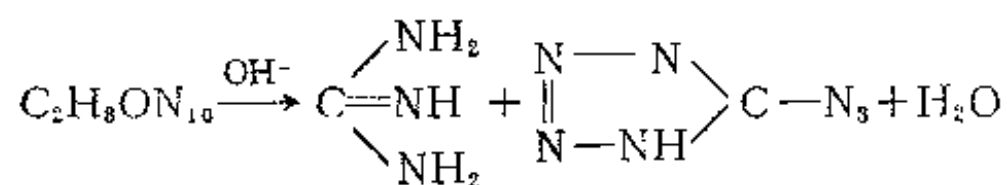
试验和生产实践,证实了上述分析:反应溶液的pH值与成品质量和得率的关系如下表:

氨基硝酸盐 pH 值	四氮烯得率(%)
9~10	0
7~8	9
5~6	70~90
4~5	80~95
2 以下	产品分解

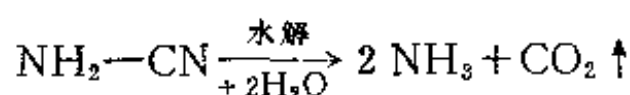
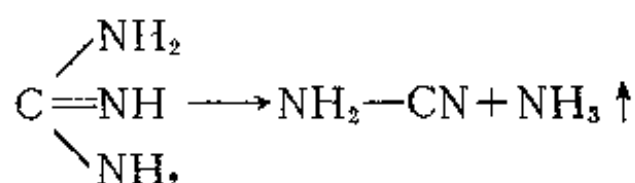
因为,四氮烯在酸性较大的介质中,在加热的条件下,易分解成氨基胍、氰、氮及水。如果不加热在酸性较大的介质中亦能分解。



而在碱性介质中更不安定,能分解成胍及氨、氰胺及水:



而



所以,严格控制反应介质的pH值是非常重要的。一般情况下,氨基硝酸盐的pH值控制在5~6(或4~5)时,可得质量较好得率较高的产品。

2. 原料溶液的浓度

根据结晶的一般原理可知,作用溶液浓度大,反应速率快,作用时间短生成结晶细小。反之,作用溶液浓度小,反应速率慢,生成结晶颗粒大,反应所需时间较长。

有关原料浓度与结晶颗粒大小及得率的关系列于表9-2。

表9-2 作用溶液浓度与得率的关系

编 号	氨基硝酸盐		亚硝酸钠 (克)	溶液 pH 值	静置时间 (小时)	得 率 (%)	记 载 情 况
	数 量 (克)	纯 度 (%)					
1	7.8	77.18	3.7	6.3~7	45	83.9	反应迅速,一小时有结晶生成
2	7.8	77.18	3.7	6.3~7	45	79.0	细小结晶,0.05~0.20毫米
3	7.8	77.18	3.7	6.3~7	93	81.3	结晶较大,28小时后生成
4	5.8	94	3.3	6.3~7	45	90.5	反应迅速,半小时即有结晶生成
5	5.8	94	3.3	6.3~7	45	90.5	爆发点约在137°C
6	5.8	94	3.3	6.3~7	45	90.5	结晶较大

从表9-2可见,原料溶液浓度大小与结晶生成,颗粒大小以及得率有直接关系。

3. 反应温度的影响

氨基硝酸盐与亚硝酸钠进行重氮化反应时,其温度有自0~10°C,或室温20~25°C;

亦有以淡浓度进行水浴加热在 50~60℃, 促其反应迅速进行。但一般认为, 反应温度过高或过低, 都会使得率降低。因为, 四氮烯的热安定性较差, 60℃左右就开始有分解现象, 特别是热水溶液中更易分解, 且氨基硝酸盐和亚硝酸钠在中性或弱酸溶液中, 反应过程为放热反应, 当温度升高时, 反应液即起激烈变化。但生成之四氮烯, 若在较高温度的作用溶液中, 亦有分解情况, 因而使得率降低。同样, 在较低温度下, 产品在反应溶液中作用时间较长 (低温 0~5℃或常温下重氮化, 反应时间大约在 24~48 小时), 由此亦会引起产品部分分解, 而使得率降低。因此, 正确选择反应温度, 尽量使分解量达到最小值, 乃是确定工艺条件的重要因素。

根据试验, 反应温度、反应时间与得率的关系如右表。

反应温度(°C)	反应时间(时)	得率(%)
100	—	50
65以上	—	68
50~60	1~1.5	70~80
25~35	24~48	60~70
5~20	144~160	—

故一般反应温度选择在 50~60℃ 范围, 反应时间 1~1.5 小时, 即可得到良好产品。

当温度超过上限时, 应在化合器之夹套内以冷却水进行冷却控制反应温度。必要时可加入少许冷的蒸馏水进行降温。同时在烘干时之温度也应调节在 60℃左右。总之, 全部生产过程中都要防止产品的分解。

4. 反应溶液中亚硝酸钠的用量对产品得率的影响

亚硝酸钠在反应溶液中用量多少与四氮烯的得率及反应速率有较大影响。一般情况下, 亚硝酸钠用量多, 反应进行得快, 反之则慢。若亚硝酸钠用量为理论量, 则四氮烯得率较使用亚硝酸钠过量时为低。亚硝酸钠用量与四氮烯得率的关系如右表所示。

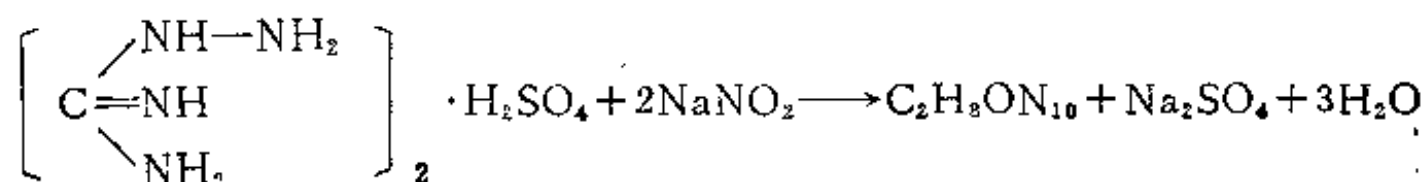
亚硝酸钠理论量倍数	四氮烯得率(%)
理论量	65.5
1.1	76.5
1.15	81.1
1.2	83
1.3	81

因此, 亚硝酸钠的用量, 一般选用理论量的 1.2 倍较适宜。

其它如原料氨基碳酸盐的纯度对四氮烯的质量和得率亦有重要影响。一般选用纯度

大于 90% 为宜, 因低于 90% 的原料含有锌盐、铵盐等杂质, 在与硝酸作用后, 溶液中易生成大量白色锌盐化合物, 造成过滤困难, 影响四氮烯的得率和质量。

在制取四氮烯的工艺过程中, 有时用氨基硫酸盐代替氨基硝酸盐, 其反应如下:



三、四氮烯的工艺流程

四氮烯的工艺流程如图 9-3 所示。

1. 以氨基碳酸盐为原料制造四氮烯的工艺过程

工作开始时, 于装有搅拌器的反应器中, 加入比重为 1.35 的硝酸, 然后逐渐加入当量的氨基碳酸盐。此时形成的氨基硝酸盐溶液, 含有大量二氧化碳, 为除掉它须将溶液加热至 85~90℃, 然后再以氢氧化铵或氨水中和溶液。经过滤以除去机械杂质, 冷却至 50~55℃, 并往滤液中加入少量硝酸, 使溶液呈弱酸性。

按命名原则简称为 1, 2, 3, 4-四唑或 1, 2, 3, 4-四氮茂。

四唑是弱一元酸, 在乙酸乙酯中, 可以结晶成小针状或小片状白色晶体, 熔点 155~156°C 慢慢加热即升华, 易溶于水及乙醇, 难溶于醚及苯。它可以生成易溶于水的含有一分子水的棱柱形晶体的钠盐。四唑与一般化学试剂不发生作用, 对机械作用不敏感。四唑环一般具有足够的安定性。四唑是富氮化合物, 是炸药的重要原料, 但由于合成四唑的过程比较不易, 因此往往采用与四唑相类似的化合物来合成四唑衍生物。

许多四唑衍生物可用作雷管起爆药。如果四唑的侧链与另外的氮原子结合时, 构成含氮量更高的化合物, 对机械作用就变得更为敏感, 同时具有强烈爆炸性。所以母核为四唑的含氮量较多的四唑衍生物常用作起爆药。关于四唑衍生物起爆药方面的研究, 包括理论和实验工作有重要的意义, 目前也还做得不多。根据文献资料, 具有起爆性的四唑衍生物有许多种。如:

羟基偶氮四唑铅;

5, 5'-双重氮四唑肼及其铜盐;

偶氮四唑及其钠、铅盐;

迭氮四唑及其铜盐;

5, 5'-重氮氨基四唑及其铜、铜氨络、铅盐;

硝基四唑及其铜、汞、银、铅盐;

银氨基四唑过氯酸盐等。本节将分别介绍如下。

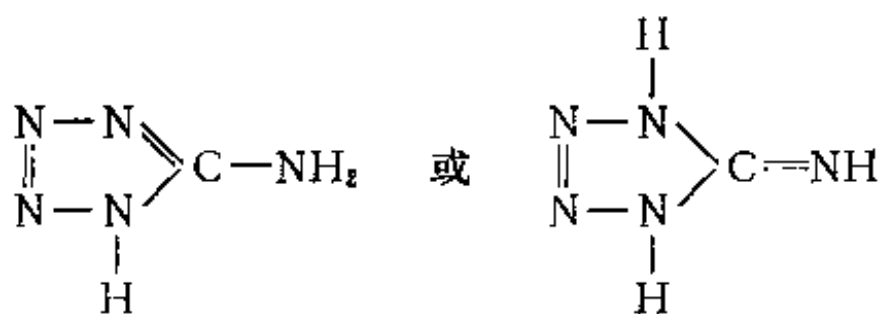
在未讨论这些产品前, 我们先论述合成这些化合物所需的主要中间体。

一、中间体

四唑衍生物的主要原料是四唑, 目前仍未见有比较完备的方法合成四唑, 所以目前四唑衍生物主要是用氨基四唑等作为中间体制取。

1. 5-氨基四唑

分子式为 CH_3N_5 , 分子量 85.06。结构式为:



含氮量为 82.34%, 形成 CO_2 的氧平衡为 -65.8%, 形成 CO 时氧平衡为 -47.0%。在理论上可能有四种异构体:

a. 1-氨基- α -四唑

b. 2-氨基- β -四唑

c. 5-氨基- α -四唑

d. 5-氨基- β -四唑

a 和 c 以衍生物的形式出现, b 及其衍生物在文献资料中没有记载。我们最常见是 c 种即 5-氨基- α -四唑。也就是我们简称的 5-氨基四唑。

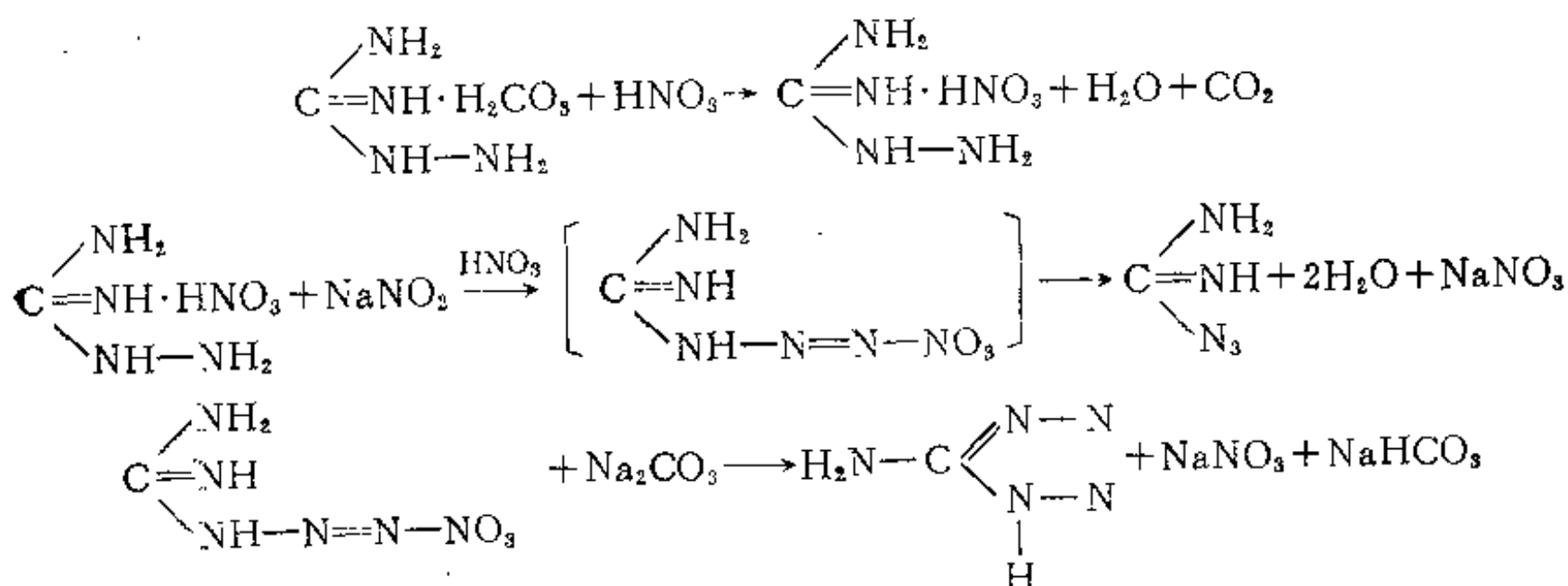
5-氨基四唑是白色棱柱体结晶, 有些是光亮的片状晶, 含有一个结晶水。它难溶于乙

醇，不溶于乙醚，易溶于强酸及碱溶液中，在水中溶解度很大，每100克水18℃时能溶解117克。定容下燃烧热为246.2千卡/克分子，生成热为-49.7千卡/克分子。这种中间体对热安定，易吸湿，能水解。水解时溶液呈碱性反应。从结构上来看，5-氨基四唑具有一个酸性的基团 >C=H 和一个具有碱性的一 NH_2 基团，这种化合物是两性，其特点类似氨基酸。

一般合成5-氨基四唑是将氨基碳酸盐68克逐分加入到200毫升的32%硝酸中溶解，制成氨基硝酸盐。将氨基硝酸盐移入温度为25~30℃的硝酸中，用水将反应器外部冷却，在10~15分钟内逐渐加入90~100毫升35%的亚硝酸钠溶液进行重氮化。溶液在重氮化结束前是酸性的，重氮化结束时用碘化钾淀粉试纸检查。

重氮化结束后，将溶液倒入圆底烧瓶中，一面搅拌，一面逐分加入58克碳酸钠，此时冒出许多气泡，待反应完后，将烧瓶与回流冷凝器连接，在该溶液沸点温度下加热四小时，进行环化重排。环化后倾出，用30%的硫酸中和，将中和后的溶液蒸发即析出白色结晶。过滤，用冰水洗2~3次，即得粗品，熔点为199~201℃，得率为70~75%。用水重结晶，可获较纯产品。

全部反应的方程式如下：

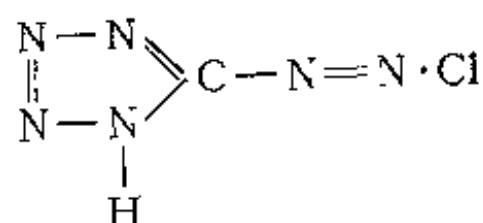


在乙酸的存在下，5-氨基四唑与硫酸铜溶液相互作用，可生成绿色的非晶状沉淀物，此物能溶于盐酸。这种方法可用来检查游离的5-氨基四唑。

5-氨基四唑无爆炸性，一般用作硝酸盐、氮硝氮化合物衍生物的中间体以及作为推进剂的一种原料组分。

2. 氯化重氮四唑

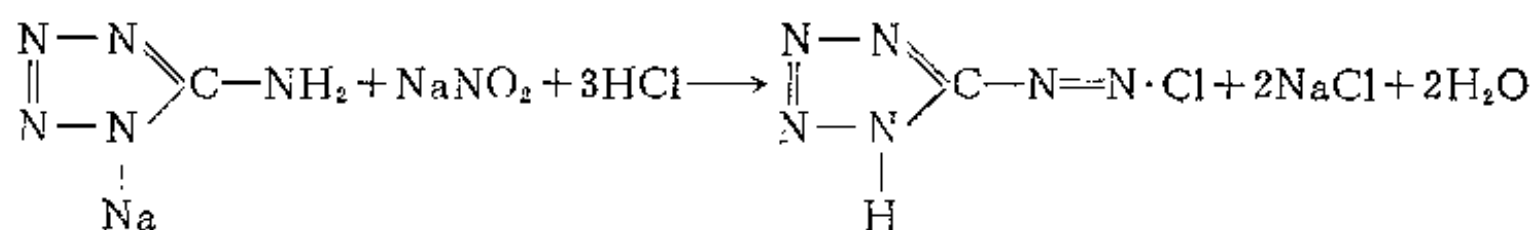
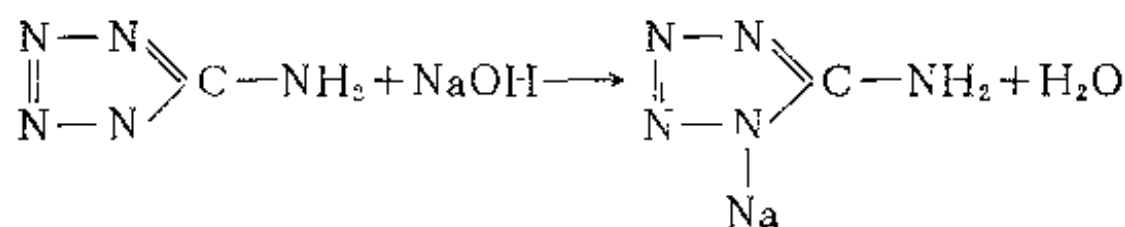
另一种中间体是氯化重氮四唑。分子式为 $\text{CHN}_5 \cdot \text{Cl}$ ，分子量为132.52，含氮量为64.17%。其结构式如下：



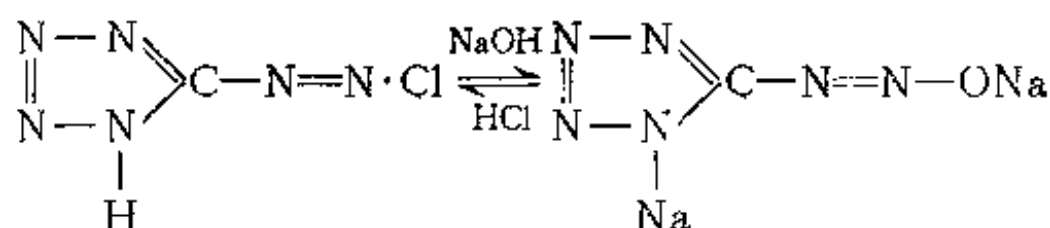
氯化重氮四唑的制备方法

5克5-氨基四唑溶于30毫升水中，往溶液中先注加6毫升25%氢氧化钠溶液，然后再加入3.4克亚硝酸钠，待溶解后用冰水冷却溶液，装入分液漏斗中。

在 500 毫升的烧杯中加入 170 克冰及 16 毫升 30% 的盐酸，外部用冰冷却，一面搅拌，一面将装在分液漏斗中的溶液慢慢滴入，保持温度不超过 0℃，得到一种浅绿色的液体，即氯化重氮四唑：



氯化重氮四唑是一种非常敏感的爆炸物，据资料介绍，水溶液中含有这种化合物的浓度不得高于 6%，否则会自行爆炸。经过计算，上述反应制成的氯化重氮四唑溶液中含氯浓度比较小。通常制成 2.5~3% 的浓度并要在防护铁板后进行反应，以保安全。如果在合成时不是立即要用，可用 25% 的氢氧化钠溶液 25 毫升处理所制得的氯化重氮四唑溶液（到呈碱性为止），即生成安定的异重氮氧化钠四唑钠。合成需用时，将异重氮氧化钠四唑钠冷却到 0℃，加入足量的酸，即转化为氯化重氮四唑。遇酸碱的可逆反应式如下：



异重氮氧化钠四唑钠是白色针状结晶，在含有 CO₂ 的沸水中分解，用火焰点燃时能发火。

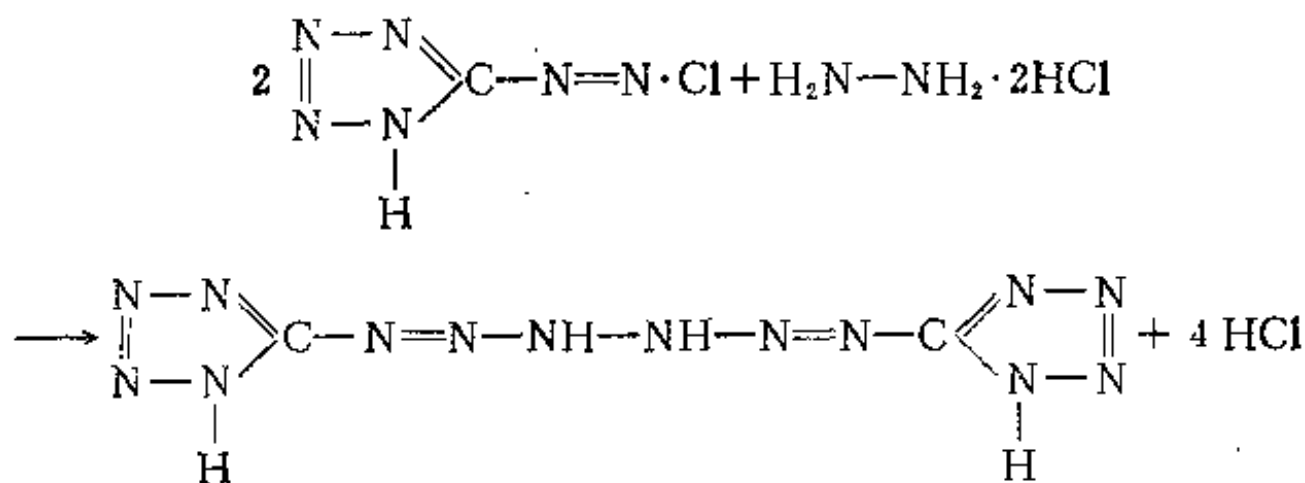
二、几种四唑衍生物起爆药

1. 羟基偶氮四唑铅

将异重氮氧化钠四唑钠与铅盐溶液在中性或弱碱性溶液作用时，即生成羟基偶氮四唑铅。这种化合物不溶于水、乙醇及乙醚中，易溶于盐酸和碱。加热到 360℃ 即爆炸。

2. 5, 5'-双重氮四唑肼及其铜盐

将 0.75 克水合联氨盐酸盐和 1.5 克乙酸钠溶于 3 毫升水中，加入 3 克冰，一面搅拌，一面慢慢加入冷却的氯化重氮四唑溶液，反应容器外面要用冰及食盐水冷却，保持温度低于 0℃，即制得 5, 5'-双重氮四唑肼。其反应式如下：



产品系淡黄色无定形沉淀物，难溶于水及有机溶剂，纯产品的熔点为 120~123℃，在室温下十分安定，但对撞击和摩擦作用都很敏感。这种产品含有 14 个氮原子，故具有强烈的爆

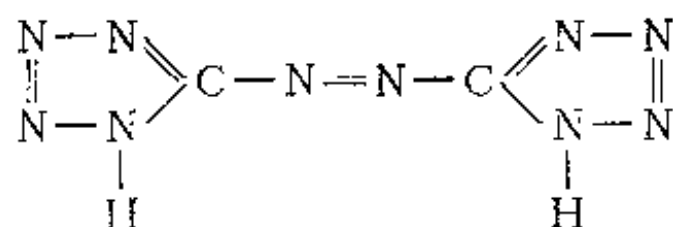
炸性，即便是 90°C，就会爆炸，勤务处理时要特别小心。

这种产品还能被碱迅速分解。

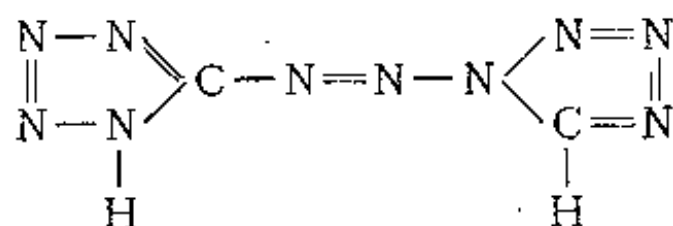
在 0°C 时，将 20% 硫酸铜溶液加入到 5, 5'-双重氮四唑肼的水悬浮液，即沉淀出淡绿色的 5, 5'-双重氮四唑肼铜。此种产物对撞击、摩擦以及针刺作用均易起爆，火焰接触时即爆炸，起爆温度为 185°C。

3. 5, 5'-偶氮四唑钠、铅盐

偶氮四唑的结构式：

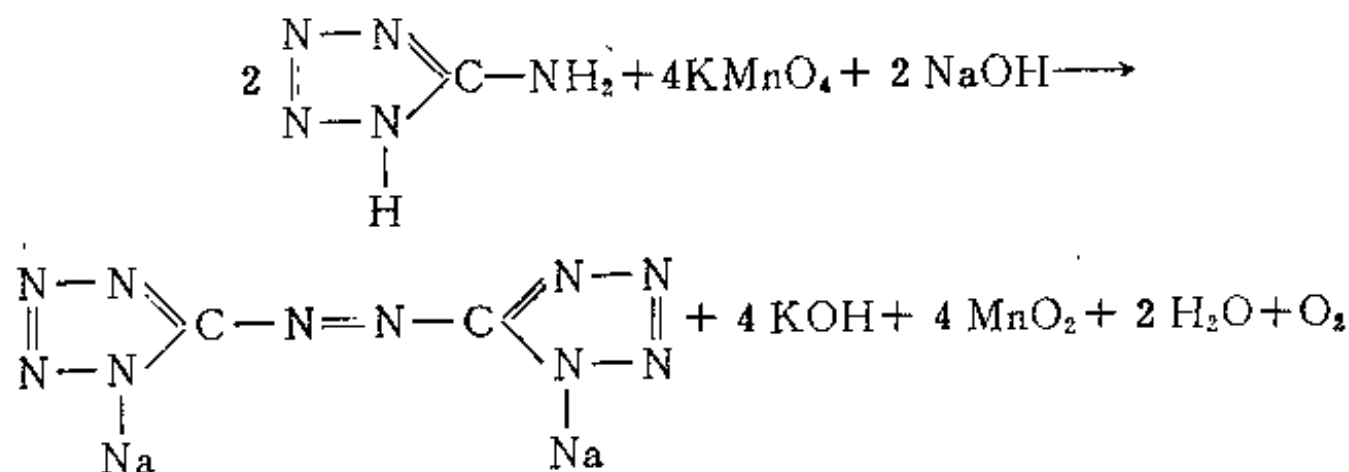


英国专利记载的结构式如下：



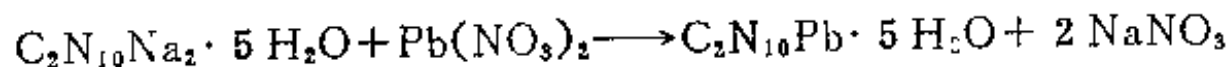
分子式为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{10}$ 。

在圆底烧瓶中，将 51 克 5-氨基四唑溶于加热到 100°C 的 500 毫升 15% 的氢氧化钠溶液中，一面搅拌，一面慢慢加入 70 克磨成粉状的高锰酸钾进行氧化，此时由于氧化反应放热而使液体出现沸腾。5-氨基四唑用高锰酸钾氧化后即生成 5, 5'-偶氮四唑，这种产品由于不安定，故一般要在过量的氢氧化钠存在下制成 5, 5'-偶氮四唑钠。溶液沸腾过后，氧化结束，就加入少量乙醇以还原未参加反应的高锰酸钾，趁热迅速滤去二氧化锰残渣，用热水洗涤残渣，收集全部滤液蒸发到快干，即析出黄色棱柱形的偶氮四唑晶体。反应式如下：



5-5'-偶氮四唑钠能溶于热水，这种产品受撞击或加热均能发生强烈爆炸，起爆温度为 245~250°C。

将 15% 的 5-5'-偶氮四唑钠溶液加热到 90~95°C，待溶解后，加入 20% 的硝酸铅溶液，加完后在冷水浴中静置 3 小时，即析出 5, 5'-偶氮四唑铅：



5, 5'-偶氮四唑铅不溶于水及有机溶剂中，能溶于弱酸和碱溶液。起爆温度为 199~202°C，受火焰作用能发火，对摩擦和撞击作用比雷汞要敏感。

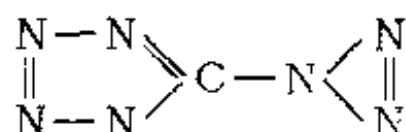
将 10% 的 5, 5'-偶氮四唑钠溶液与硫酸铜溶液混合，生成浅蓝色的 5, 5'-偶氮四唑

铜。这种产品对撞击、摩擦、针刺和火焰作用都很敏感。起爆温度为 155°C。

在室温下将 30% 的 5,5'-偶氮四唑钠溶液与硫酸铁溶液作用,会生成深褐色的 5-5'-偶氮四唑铁晶体。起爆温度为 164~165°C。该化合物受摩擦与撞击不爆炸。同样如用硫酸锌溶液代替硫酸铁,则生成亮黄色斜方晶体,称为 5,5'-偶氮四唑锌。起爆温度 166~176°C,对撞击和摩擦均钝感。

4. 5-迭氮四唑及其铜、铵盐

5-迭氮四唑,其结构式如下:



是一种白色小针状结晶。易溶于水、甲醇和丙酮中,不溶于乙醚。这种产品是四唑类化合物中含氮最多的一种,含氮量为 88.3%,受轻微的摩擦即发生爆炸。

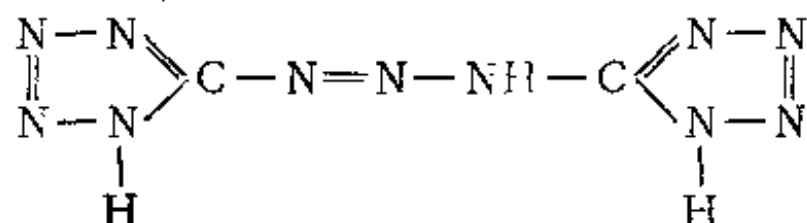
5-迭氮四唑可用下法制得:往加热到 60~70°C 的 5,5'-偶氮四唑钠溶液中注入适量的盐酸,并在冷却情况下用普通方法使生成的四唑肼重氮化而制成。

将 5-迭氮四唑溶于苯中,通入氨气,即沉淀出白色的 5-迭氮四唑铵 $\text{CN}_7\text{H}\cdot\text{NH}_3$,是一种安定的爆炸物。

将 5-迭氮四唑的水溶液与硫酸铜溶液作用,沉淀出绿色的 5-迭氮四唑铜,起爆温度为 170°C,对摩擦撞击以及火焰均敏感。

5. 5,5'-重氮氨基四唑及其盐类

5,5'-重氮氨基四唑的结构式如下:

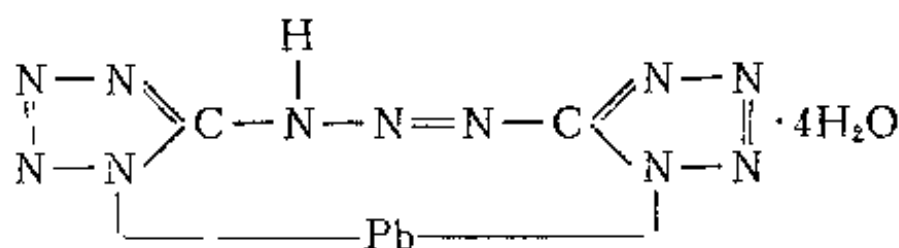


制备方法:在加热情况下,将 25 克硝酸氨基胍溶于 125 毫升 12~13% 的乙酸中,再加入 12.5 克乙酸钠,待溶液冷却到 10°C 左右,一面搅拌,一面慢慢加入亚硝酸钠溶液(17.5 克亚硝酸钠溶于 75 毫升水中),40 分钟加完。要用冷水冷却反应器,使反应溶液不超过 15°C。重氮化完后,静置,此时温度会升高到室温或更高些。随即出现很多晶体,过滤,用乙酸酸化过的冰水洗涤,即得产品。这种产品不易溶于水及乙醇中,为了制备其它金属盐,往往要将它与氢氧化钠作用生成 5-5'-重氮氨基四唑钠,这种物质易溶于水,浓缩时可结晶成针状黄色晶体。

将 5,5'-重氮氨基四唑钠 43 克溶于 350 毫升水中,再如入 25% 的氢氧化钠溶液 23 毫升,使溶液呈碱性,在室温下边搅拌边加入 350 毫升 10% 的硫酸铜溶液,生成浅绿色沉淀物,即 5,5'-重氮氨基四唑铜,分子式为 $(\text{C}_2\text{N}_{11})_2\cdot\text{Cu}_3$,不溶于水及有机溶剂,对撞击和摩擦不敏感,受火焰作用时能爆炸,起爆温度为 195~220°C。如用足够量的浓氨水与 5-5'-偶氮氨基四唑铜作用,先是沉淀溶解,随后又沉淀出一种深绿色长棱柱状晶体,这种复盐式起爆药叫做 5,5'-重氮氨基四唑铜铵络盐,分子式为 $(\text{C}_2\text{N}_{11})_2\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_2$,对摩擦及撞击均较 5,5'-重氮氨基四唑铜敏感。起爆温度 220~230°C。

除此之外,比较有实际意义的是 5,5'-重氮氨基四唑铅,分子式为 $\text{C}_2\text{HN}_{11}\text{Pb}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

结构式为:



是在室温下将 9~10% 的 5,5'-重氮氨基四唑钠溶液与 10% 乙酸铅溶液作用, 首先沉淀出胶状物, 加入 5 毫升比重为 1.4 的浓硝酸, 搅拌, 再加入足量的水后, 胶状物即消失, 从溶液中析出黄色细晶体。1966 年经过试验, 改用稀溶液反应, 制得流散性很好的产品。具体方法是: 在搅拌下将 2 毫升阿拉伯胶溶液加入到 100 毫升的 1.5% 的 5-5'-重氮氨基四唑钠溶液中, 调整溶液的 pH=5.5, 然后加入乙酸铅溶液 100 毫升 (含有 3.6 克乙酸铅, pH=5.5), 逐滴加入, 当反应溶液出现混浊时, 加料速度减少一半, 直到加完为止, 继续搅拌半小时, 将结晶滤出烘干, 产品流散性很好。

5,5'-重氮氨基四唑铅的物理化学及爆炸性能如下:

密度: 2.96

假密度: 1.15 克/毫升

吸湿性: 相对湿度为 100% 时, 吸湿增量为 0.06%

撞击感度: 1 公斤落锤, 发火下限为 30 公分

火焰感度: 与火焰接触即爆炸

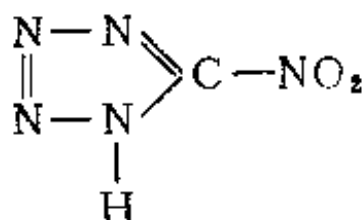
摩擦感度: 用摩擦摆试验。试验十次, 爆炸八次

起爆温度: 185~190°C

铅铸试验: 70 厘米³, 相当于迭氮化铅的 60%

6. 硝基四唑及其金属盐

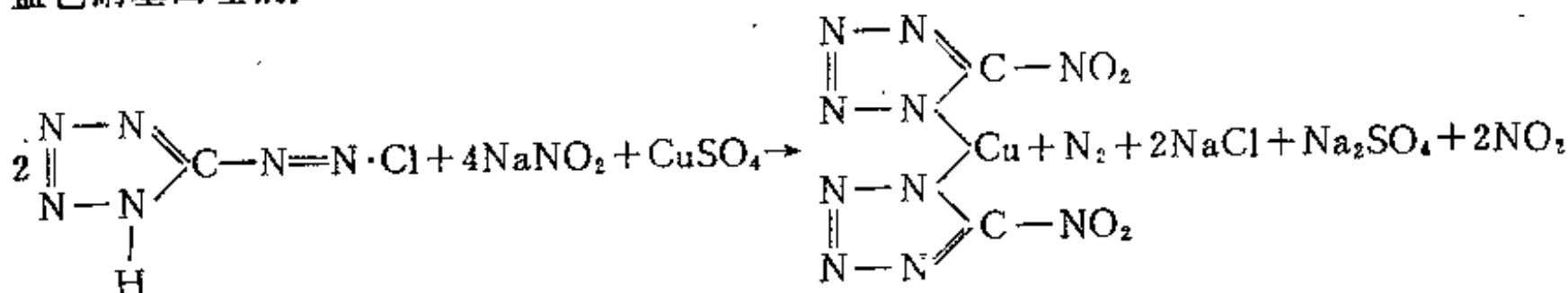
硝基四唑的结构式如下:



硝基四唑是一种强酸性物质, 结构中硝基取代了氢离子, 增强了它的起爆力, 同时增加本身的酸性。硝基四唑金属盐起爆药是四唑化合物中起爆力最大的一类, 对发展小型雷管提供起爆装药有其重要意义。早在 30 年代就有德国人建议用作军用。

硝基四唑铜

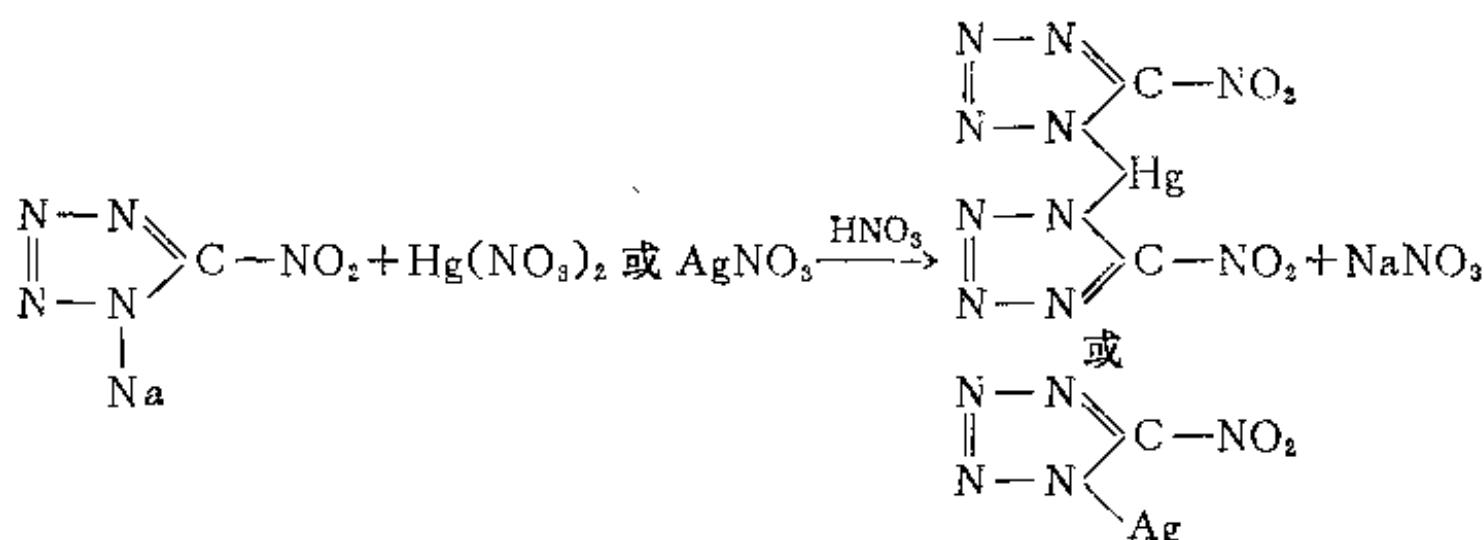
将氯化重氮四唑水溶液呈细流注入亚硝酸钠和硫酸铜的沸水溶液中, 此时即析出浅绿蓝色硝基四唑铜:



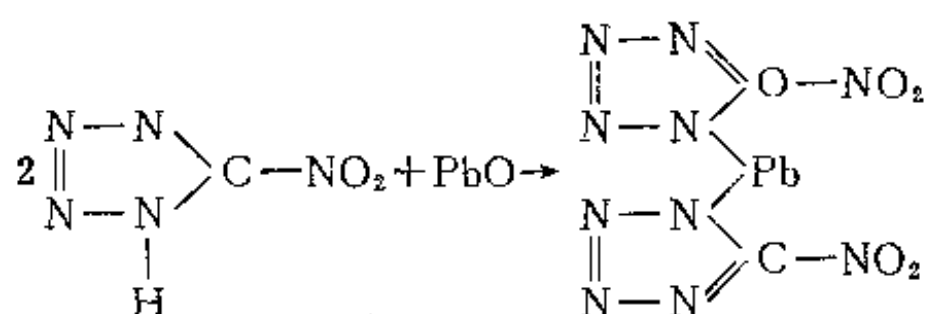
这是一种良好流散性的结晶物质, 起爆温度为 210~216°C, 但极易吸湿及分解。

硝基四唑汞、硝基四唑银和碱性硝基四唑铅

在加热至沸腾的情况下，将氢氧化钠溶液与硝基四唑铜作用，制成含有四个结晶水的硝基四唑钠。将此钠盐水溶液加热，加入硝酸银、硝酸汞，在硝酸介质下作用，生成硝基四唑银或硝基四唑汞。



如将硝基四唑溶于热水中，用过量的氧化铅或氢氧化铅与之作用，即生成碱性硝基四唑铅：

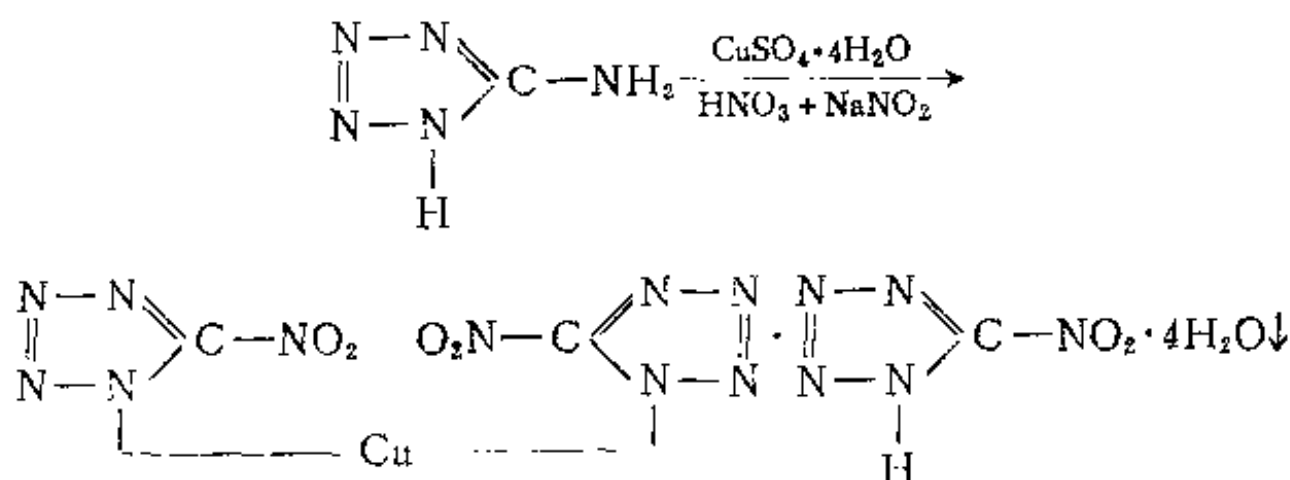


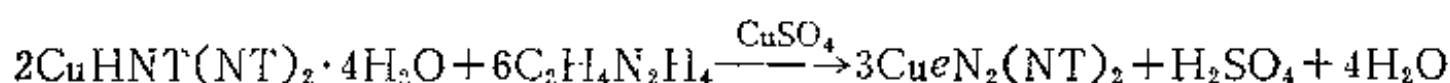
这些硝基四唑盐具有良好引燃性，据报导硝基四唑铅的起爆力比迭氮化铅大四倍。在常温下，化学性质很安定，水分和 CO_2 对它们都很少起作用。除铜盐外，其它盐类不吸湿。

七十年代中期，英国和美国都在深入研究 5-硝基四唑汞。两国合作研究，经过初步筛选，证明 5-硝基四唑汞是一种很有希望的起爆药，可以取代叠氮化铅。他们对这种化合物的合成和性质进行了详细研究，分别发表了研究报告。他们是以 Von Herz 法为基础，改进合成方法。如在进行 5-氨基四唑重氮化时，加入少量硫酸铜，避免了产生意外爆炸事故；但由此而生成的酸式铜盐呈胶状沉淀，不易过滤。因此加入少量硝酸钠，改善了难以过滤的现象；合成出来的 5-硝基四唑钠纯度不高，与硝酸汞化合时生成的 5-硝基四唑汞产量低，每批间晶形和大小常有显著差别。用水重结晶 5-硝基四唑钠操作费时，效率不高。改用双 5-硝基四唑双乙二胺络铜法纯化 5-硝基四唑，获得较好的效果。

以 5-氨基四唑为原料制备双 5-硝基四唑双乙二胺络铜和制备 5-硝基四唑汞的主要化学反应历程如下：

1) 双 5-硝基四唑双乙二胺络铜的制备

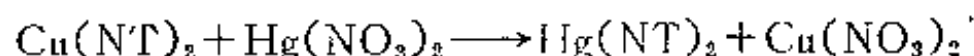
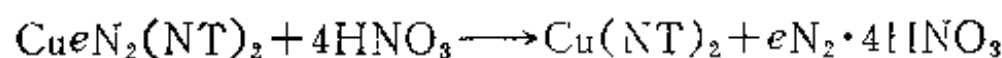




式中 $e\text{N}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$

$\text{NT} = 5$ -硝基四唑阴离子。

2) 5-硝基四唑汞的制备



3) 工艺过程

(1) 试剂

A. 104 克 (1.5 毫升) NaNO_2 和 55 克 (0.22 毫升) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 300 毫升水中;

B. 51.5 克 (0.5 毫升) 一水合 5-氨基四唑、2 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 64 毫升 70% HNO_3 溶于 700 毫升水中;

C. 70 毫升 70% HNO_3 溶于 30 毫升水中;

D. 乙二胺。

将溶液 A 加入 2 升烧杯中并冷却到 5°C ，在约 90 分钟内将溶液 B 滴入溶液 A 中，同时要充分搅动并保持温度在 $15 \sim 18^\circ\text{C}$ 。再搅拌 15 分钟，滴入溶液 C，继续搅拌 30 分钟。用吸滤法滤出酸式铜盐，用 250 毫升 1.8N HNO_3 洗一次，再用 250 毫升水洗三次。在过滤和洗涤期间不许让滤瓶干燥。将湿滤瓶转移到一只 1500 毫升锥形瓶中，加水使容积达到 600 毫升左右。

在充分搅拌下将胶状物加热到 75°C (在水浴中)，加入溶在 80 毫升水中的 21 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 41 毫升乙二胺的溶液。搅拌到胶状物完全溶解后，在水浴中回荡，使溶液迅速冷却。冷却后再在冰浴中放置 45 分钟使结晶完全。过滤，用 200 毫升冷水洗两次，风干。 $\text{Cu}e\text{N}_2(\text{NT})_2$ 产量约 77 克，按 5-氨基四唑计算产率为 75%。

(2) 试剂

A. 100 克 $\text{Cu}e\text{N}_2(\text{NT})_2$ 溶于 1100 毫升 75°C 水中;

B. 65 毫升 70% HNO_3 溶于 160 毫升水中;

C. 4 毫升 70% HNO_3 溶在 255 毫升 1.0 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 中。

在 15 分钟内将溶液 B 滴加入 A 中，加时要搅拌瓶保持温度在 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 间，再以同样方式在 55 分钟内加入溶液 C，搅拌 15 分钟后冷却到 55°C 滗去固态产品上层清液，用 500 毫升水倾析法洗五次。用水洗瓶将产品移到一只塑料瓶中，保存在水中，产量约 92 克，得率在 89%。

5-硝基四唑汞可单独作起爆药用，也可与四氮烯 (约 95:5) 混合作单一装药，制成针刺雷管，其性能与五组分 (40% 碱式斯蒂芬酸铅、20% 硝酸钡、20% 氯化铅、15% 硫化锑和 5% 四氮烯) 混合针刺药相同。但能减少装药次数，从而简化制造工艺。同时，5-硝基四唑汞也适用于电爆雷管的单一装药引爆次级炸药。此外，还可以作为提高弱起爆力起爆药的附加药。例如，往雷汞中加入 10% 5-硝基四唑汞，可使雷汞对炸药的极限药量减少 $4/5 \sim 5/6$ ；若附加 20% 时，则雷汞的极限药量可减少 $39/40$ 。又如，用三硝基间苯二酚铅

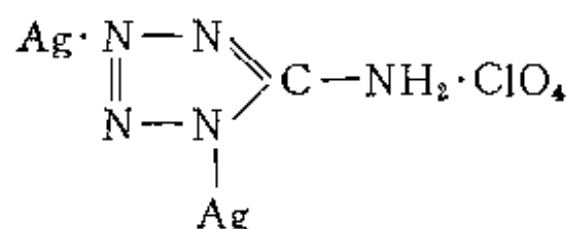
起爆特屈儿炸药时, 1.25 克特屈儿要用 1.5 克三硝基间苯二酚铅才能起爆, 附加 20% 5-硝基四唑汞时, 则只需 0.03 克。

起爆力大、机械感度低是四唑类金属盐起爆药的优点。它为我们研究装药量少, 使用安全、起爆力大的小雷管装药提供了途径。

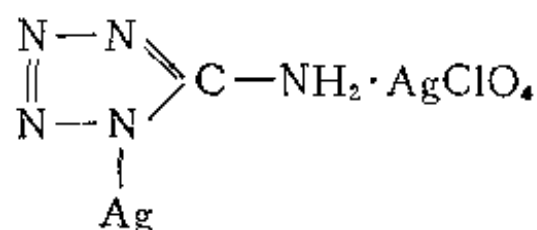
7. 二银氨基四唑过氯酸盐

分子式为 $\text{Ag}_2\text{N}_5\text{CH}_2\text{ClO}_4$, 分子量 399.5。

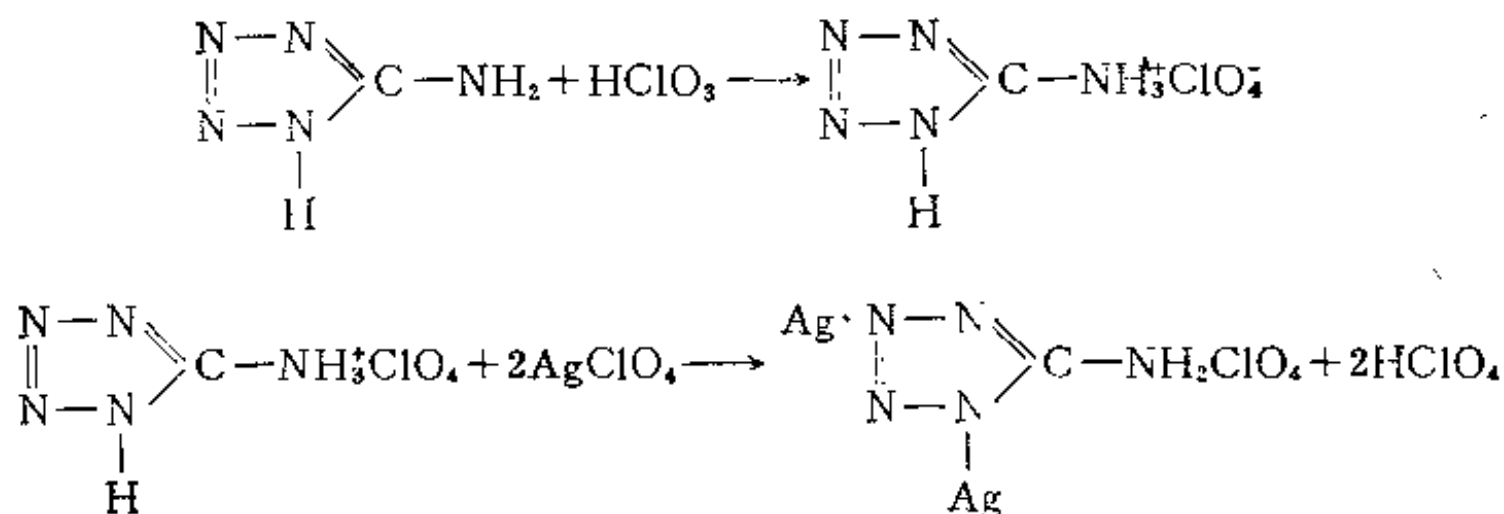
关于它的结构式尚有不同看法, 有的研究者提出为:



也有人提出它的结构式为:



二银氨基四唑过氯酸盐是近代发展起来的一种优良耐热起爆药。260°C 受热 50 小时仍很稳定, 故适用于石油深井射孔弹。以 5-氨基四唑为原料与过氯酸银反应可沉淀出该耐热起爆药。其反应过程如下:



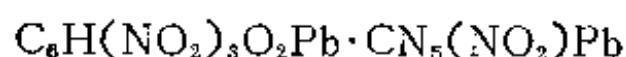
制造方法, 将 16.6 克过氯酸银溶于 32 毫升水中, 然后再将 8.2 克 5-氨基四唑溶于 184 毫升含有 70% 的过氯酸的溶液中, 将两种反应溶液相混合, 即沉淀出二银氨基四唑过氯酸盐。

§ 9-6 四唑基双铅盐类起爆药

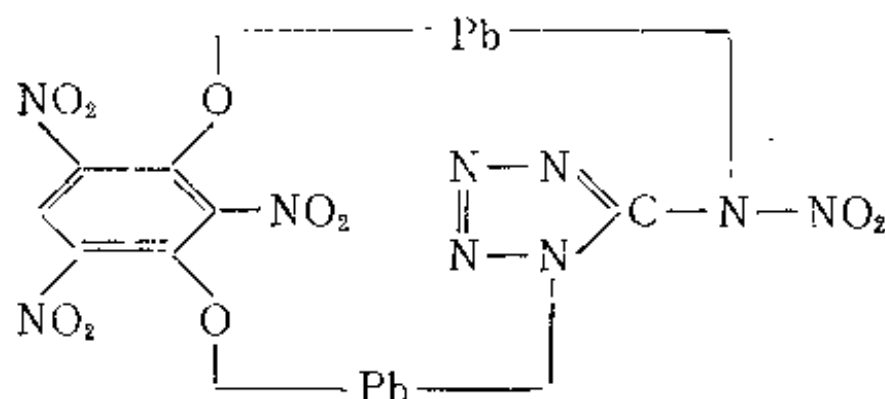
近几年来文献资料报导了多种四唑与其它起爆药组成双铅盐起爆药, 其爆炸性能往往表现出既具有氮化铅的起爆能力又具有斯蒂芬酸铅的火焰感度。该双铅盐类起爆药在分子结构中, 大多保存其各自组分的结构, 但都被结合成铅盐。典型的双铅盐起爆药有如下几种:

1. 硝基氨基四唑铅与斯蒂芬酸铅的复盐

这种化合物是硝基氨基四唑与斯蒂芬酸的双铅盐。其分子式是



其结构式可写成:



该复盐起爆药的制备方法,是用过量的铅盐溶液和斯蒂芬酸及硝基氨基四唑的碱或碱土盐反应而生成的。具体制备方法:首先制备一克分子的斯蒂芬酸镁和硝基氨基四唑钾的水溶液, pH 值分别为 4.5 ± 0.5 和 7 ± 0.5 。每种溶液各取 5 毫升,在反应器内混合,混合后稀释 50 毫升,然后加入 MgO 或斯蒂芬酸,把混合物的 pH 值调节到 6.3 ± 0.3 。将上述溶液加热到 $75 \sim 80^\circ\text{C}$,在搅拌的条件下,滴入 15 毫升 1 克分子硝酸铅溶液(溶液预先稀释到 50 毫升),滴入时间大约 15~25 分钟,即可析出条状结晶的复盐沉淀。滴完硝酸铅溶液后,继续搅拌 5~10 分钟。滤出液体,将生成物洗涤 4~6 次,不断滤析清液。湿的复盐结晶得率为 90~95%。如果要得干燥的产品,可以把它放在空气中把水分晾干,或是放在真空中烘干。

采用上述方法,所得产品的假密度为 $0.8 \sim 0.85$ 克/毫升,如果使沉淀时的温度达到 85°C ,并延长沉淀时间到一小时,就可得到假密度大约为 1 克/毫升的产品。

硝基氨基四唑铅和斯蒂芬酸铅的复盐起爆药与斯蒂芬酸铅的性能比较如表 9-3 所示。

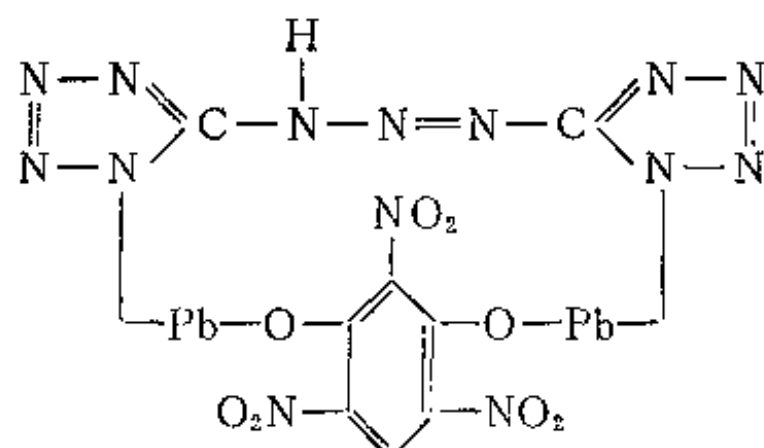
表 9-3 复盐与斯蒂芬酸铅的性能比较

	斯 蒂 芬 酸 铅	复 盐
比重	3.03	3.60
颜色	琥珀色至褐色	柠檬黄色
水溶解度	0.75 克/升 (25°C) 1.71 克/升 (70°C)	0.32 克/升 (25°C) 1.75 克/升 (70°C)
爆炸热量(卡/克)	410	425
爆发点($^\circ\text{C}$)	275	325
撞击感度~100 克重量	16 厘米	14 厘米
210°C 中 24 小时后的重量损失	24.3%	0.5%

从表 9-3 看出,新型复盐的耐热性能较为显著,在 210°C 的温度中贮藏 24 小时后,普通的斯蒂芬酸铅晶体就分解。对比之下,新型复盐晶体只是稍变暗淡,但对爆炸性能并没有影响。或者在 65°C 的水中贮存几个月,都不会分解。该复盐起爆药可以单独使用,也可以混合用,它可作炮弹的底火药或雷管的点火装药,其性能比斯蒂芬酸铅好。

2. 5,5-重氮氨基四唑与斯蒂芬酸的双铅盐

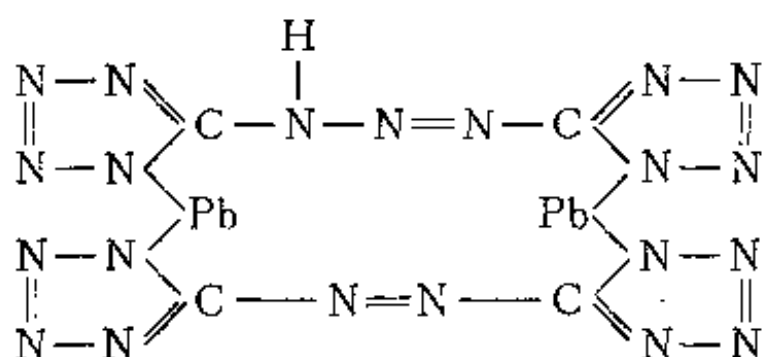
5,5-重氮氨基四唑与斯蒂芬酸在共沉淀剂铅盐的作用下,采用共沉淀的方法可以制成 5,5-重氮氨基四唑铅·斯蒂芬酸铅的双铅盐。其结构式为:



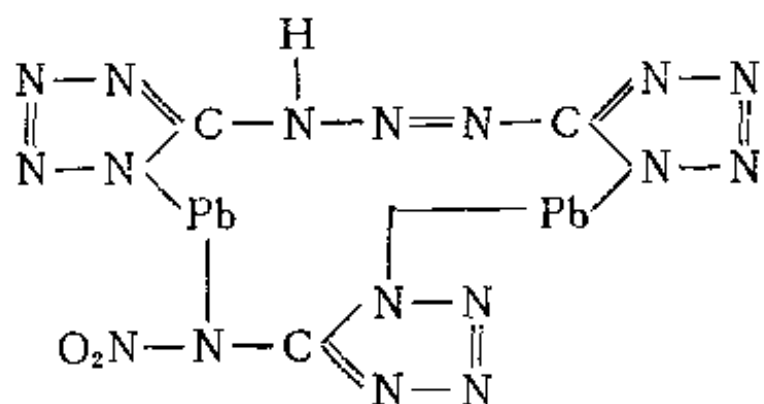
这种化合物简称 LDDS。

用不同的阴离子基团，可制得下列三种双铅盐：

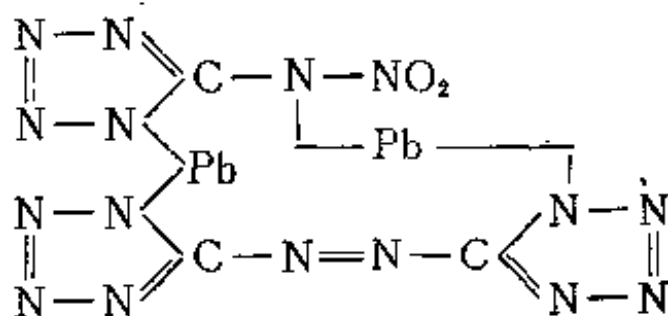
5,5-重氮氨基四唑与偶氮四唑及铅盐溶液共沉淀，制得 5,5-重氮氨基四唑与偶氮四唑双铅盐，称为 LDDA，其结构式如下：



5,5-重氮氨基四唑与 5-硝基氨基四唑及铅盐溶液共沉淀，制得 5,5-重氮氨基四唑与 5-硝基氨基四唑双铅盐，简称 LDDN，其结构式如下：



5-硝基氨基四唑与偶氮四唑及铅盐溶液共沉淀，制得 5-硝基氨基四唑与偶氮四唑的双铅盐，简称 LDAN，其结构式如下：



上述双铅盐起爆药用微量分析，红外光谱，热失重分析，爆炸温度，活化能，溶解度和温度滴定等进行研究。其主要性能如表 9-4。

用 T.G.A (热失重分析) 测定这几种双铅盐起爆药的热安定性。其方法是 10 毫克起爆药样品，放入 (10 × 5 × 3 毫米) 的铂坩埚内，铂坩埚连结在热天平横梁的臂上，垂直悬挂在加热炉内，炉子的加热速度为每分钟 5°C。记录下来的热谱图表明不同温度下失重。加热到爆炸时，记录下来的全部失重，归纳为如表 9-5 所示。

表9-4 双铅盐起爆药与其它起爆药爆炸性能对比

名 称	爆 发 点 (°C)	活 化 能 (千卡/克分子)	冲 击 感 度 (英尺-磅/英寸 ²)
LDDS	290	16.31	4.98
LDDA	225	27.42	4.2
LDDN	222	13.32	8.05
LDAN	234	18.28	3.83
LTNR	255	67.04	9.8
5,5-重氮氨基四唑铅	185	12.31	很低
偶氮四唑铅	194	12.31	2.1
5-硝基氨基四唑铅	355	21.71	低

表9-5 T.G.A测定双铅盐起爆药热安定性

名 称	加热过程样品变化情况	爆炸温度(°C)
LDDS	280°C以下无失重 280~310°C失重0.8%	312
LDDA	140°C以下无失重 140~210°C失重1.5%	210
LDDN	222°C以下失重不明显	222
LDAN	120°C以下无失重 120~235°C失重6.1%	235
LTNR	140~190°C失重相当于1克分子结晶水	270
LTNR与5,5-重氮氨基四唑铅等 分子混合物	120°C以下无失重 120~245°C失重达22%	245

从热谱图数据对比, LDDS 的热安定性较好。有人研究过 LDDS 的起爆力, 认为能代替含有氮化铅、斯蒂芬酸铅与铝粉三种混合的起爆药剂。LDDS 与铜、黄铜、锌及铝是相容的。制备方法简单, 有使用前途。LDDA、LDDN 和 LDAN 都比斯蒂芬酸铅的热安定性有提高, 但不及 LDDS 好。

第十章 雷酸盐类起爆药

雷酸盐类起爆药的主要特征是含有 $[-O-N\equiv C]$ (雷酸根) 基团的重金属盐。如雷酸汞 $[Hg(ONC)_2]$ 、雷酸银 $[AgONC]$ 、雷酸金、雷酸镉及雷酸铜等。除汞盐外, 其它盐类都因感度较高、原料昂贵, 故没有大量生产的实际价值。

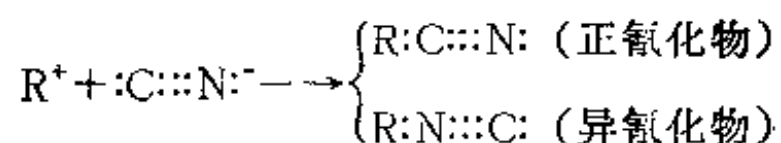
§ 10-1 雷汞的概述

雷汞是人们最早发现和使用的起爆药。早在 17 世纪中叶就已发现和制得雷汞, 知道了它的爆炸性质。19 世纪初, 含雷汞的击发药已被应用于军械武器上, 到 1867 年, 雷汞开始用于雷管中, 代替了火工品中的黑药, 从而使武器的性能和结构有了大大的改进。在第一次世界大战以前, 雷汞几乎是火工品中唯一具有爆炸性能的起爆成分。近几十年来, 由于武器弹药的发展, 要求起爆药的品种性能和数量日益提高, 直到迭氮化铅、三硝基间苯二酚铅、四氮烯等起爆药大量生产以后, 雷汞已逐渐被代替。如许多国家现生产的炮弹雷管和民用工程爆破雷管, 已不再使用雷汞。但是, 雷汞具有一定的优点, 即它有良好的火焰感度与机械感度, 因而在一部分火工品中, 如爆破雷管中仍然使用雷汞, 又如各种火帽的击发药中也常含有雷汞成分。

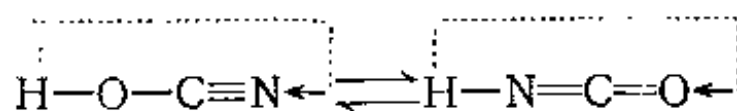
§ 10-2 雷汞的物理化学性质

雷汞的分子式为 $Hg(ONC)_2$, 它是雷酸 ($HONC$) 的汞盐。雷酸属于有机氰化物类, 它们可以看作是氢氰酸 (HCN) 的衍生物。

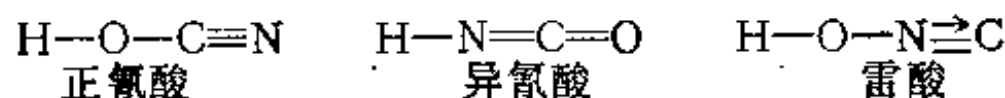
氢氰酸 (HCN) 的烷基衍生物有两组: 一组是正氰化物 RCN , 另一组为异氰化物 RNC 。结构式如下:



同样氰酸 ($HOCN$) 也有正氰酸 ($H-O-C\equiv N$) 和异氰酸 ($H-N=C=O$) 两种结构



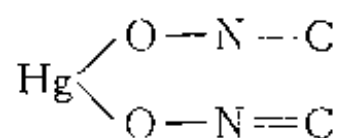
雷酸是氰酸的同分异构体



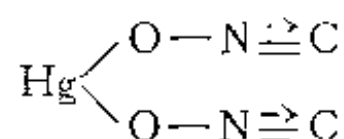
雷酸分子中, C、N 共用三对电子中, 有两对以共价相连, 另一对全由氮供给形成配价。

关于雷汞的成分及其结构, 是在 19 世纪末确定下来的, 最初化学家们认为雷汞是一个混合物, 其中包含有草酸汞, 硝酸乙酯和氧化汞等, 直到 1807 年才被认为是化合物, 1848 年才弄清楚雷汞的成分。

关于雷汞的结构, 直到 1894 年, 美国化学家聂夫, 确定了雷酸为碳酰肼的结构。最后维列尔以实验证实了聂夫所提出雷汞的结构式:



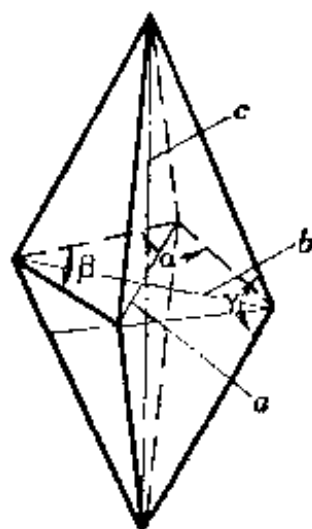
但近代一些研究者认为，雷汞分子中不饱和的碳原子，并非是二价，它和异腈 $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ 分子中的碳原子一样，而是以两个共价键和一个配位键与氮原子相连，因此，认为雷汞的分子结构式为：



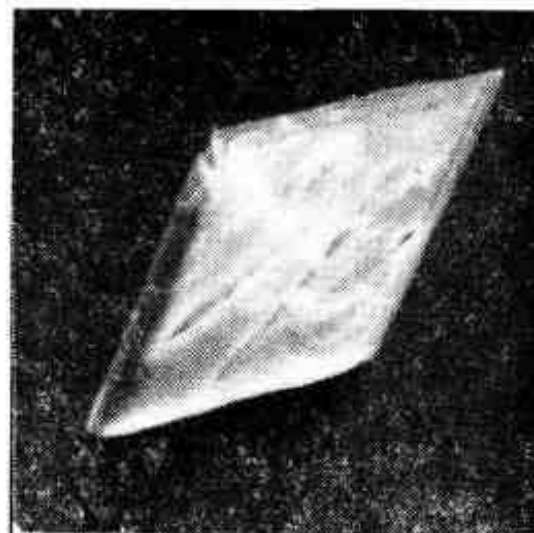
雷汞依其制取方法的不同，可得灰色和白色两种产品，即所谓灰雷汞和白雷汞。它们都属于斜方晶系的细小结晶。如图10-1 (a) 所示。

目前，火工品中均用白雷汞，因它大部分以单个菱形晶体形式存在如图10-1 (b)，颗粒大小均匀，便于混合用于火帽中的击发药组分。

通常生产得到的结晶并不像图10-1 (b) 所示的那样规则。在显微镜下观察的晶形，大多为单个的菱形结晶或类似几个菱形结晶重迭而成的多菱形晶体。



(a)



(b)

图 10-1

(a)雷汞的结晶；(b)雷汞的单晶体。

雷汞的密度：由于测定方法和所制取样品纯度不一，其数值亦都不甚一致，一般在 $4.3\sim 4.4$ 克/厘米³。有关雷汞纯度与密度测定结果如表10-1所示。

雷汞的吸湿性很小，在不同相对湿度下，放置一定时间后其吸湿情况如表10-2。

表10-1 雷汞的纯度与密度关系

雷酸盐含量 (%)	密度 (克/厘米 ³)
99.7	4.32
99.0	4.36
98.0	4.38
97.0	4.40

表 10-2

相对湿度 (%)	贮存时间 (日)	吸收水分 (%)
50	60	0.02
80	80	0.02
100	80	0.16

雷汞吸湿量与其杂质含量有关，其吸湿量随杂质的增加而加大。如含草酸汞超过一定量，在100%相对湿度下，吸湿量将显著增加。若与20%氯酸钾混合后，在空气中经六昼夜吸收水分4.4%，14天后达9.1%。雷汞含水量多少直接影响其感度和装药的流散性。吸湿量愈多，感度愈低，流散性亦愈差。

雷汞微溶于水，温度升高时，略有增加。它在不同温度下，100 克水中的溶解量如下：

12°C	0.07 克
49°C	0.175 克
100°C	0.77 克

雷汞在水中长期贮存，质量有一定变化。表 10-3 是存在蒸馏水中，不同时间的分析结果。

表10-3 雷汞在蒸馏水中贮存，质量的变化

项 目	水中贮存前	60 天 后	210 天 后
纯度(%)	99.77	99.37	99.35
草酸(%)	0.11	0.12	0.18
氨中不溶物(%)	0.06	0.08	0.11
发火点(°C)	163	162	159
外观	白色	淡黄色	淡黄色

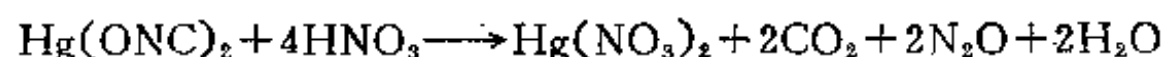
上表说明，雷汞长期在蒸馏水中纯度降低，氨中不溶物和草酸含量有所提高，发火点有所变化，并且颜色随时间增长而加深。长期贮存在水中，甚至使其失去爆炸性能。而贮存过程中，雷汞质量的变化与外界温度的高低，空气清洁程度以及水的酸碱含量等因素亦有很大影响。

雷汞与水共同煮沸时，能部分分解成氧化汞，然后生成无爆炸性的三聚雷酸汞及二氧化碳。在生产上也有利用这一性质销毁母液及废水中的雷汞，并回收水银。

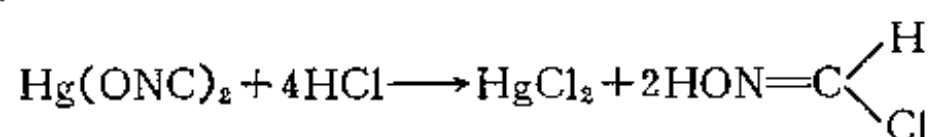
雷汞微溶于酒精，且易溶于氰化钾、氨水、吡啶、丙酮及一、二、三羟基乙胺等。其中吡啶和一羟基乙胺溶解最好。如一分纯一羟基乙胺在 25°C 时能溶解 2 分重量的雷汞，而 100 毫升吡啶中能溶解 14.5 克雷汞。因此，可用吡啶和一羟基乙胺与氨的混合液提纯雷汞。亦可用氨水精制雷汞。雷汞中常含有游离汞、草酸汞以及少量树脂化物等杂质，它们不溶于氨水。所以实验室常用以下方法精制雷汞，将 1 份雷汞溶于 30 份氨水中，迅速过滤，滤液用 30% 醋酸中和，中和时温度控制在 35°C 以下。由此法精制可得纯度较高的雷汞，而且经氨水提纯的雷汞其化学安定性显著提高。加一般生产的雷汞，在 50~60°C 下加热六个月，则雷汞重量损失 3.7%，但经氨水再结晶提纯的雷汞在同一条件下，其损失只有 0.3%。

雷汞易溶于氨的饱和丙酮液中，人们常应用这一性质来分析含有雷汞的击发药的成分。

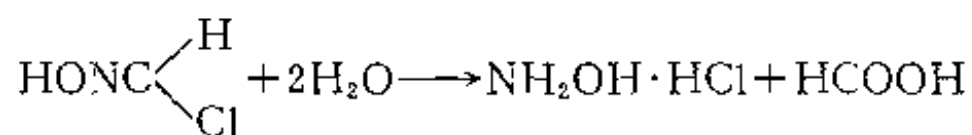
雷汞与各种无机酸的作用是不相同的。稀硝酸能溶解雷汞，其溶解度随酸的浓度增加而增大。如果将雷汞的硝酸溶液倾倒在冷水中，则能析出很细的结晶，纯度也很高，所以实验室中也常用此法精制雷汞。但是，应注意的是，雷汞的硝酸溶液过热时，能分解成硝酸汞、二氧化碳和氧化氮。其反应如下：



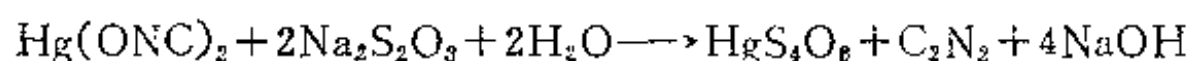
浓硝酸在常温下也可使雷汞分解。浓硫酸与雷汞作用能立即发生爆炸。稀硫酸与雷汞作用，能使雷汞发生缓慢的分解。雷汞与盐酸作用可使其破坏，生成氯化汞、羟胺盐酸盐和甲酸，其反应如下：



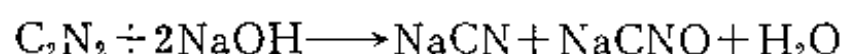
氯甲醛肟立即水解:



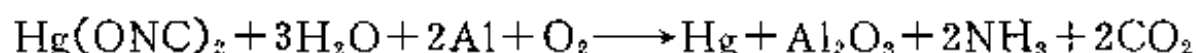
雷汞能被强碱分解, 但弱碱作用较慢。硫代硫酸钠溶液能溶解雷汞, 并促使雷汞分解。在实际工作中常用它销毁少量雷汞及分析雷汞的纯度, 其反应过程如下:



经一定时间后又进行如下反应:



有许多人研究雷汞与各种金属的相容性问题。认为当含有少量水份时, 能与金属生成不安定的化合物。其作用的强弱依金属种类而不同, 对活泼的轻金属作用较剧烈。对镁、铝、锌、铜、铅、锡、镍的作用将依次逐渐缓慢。例如, 雷汞很容易与铝、镁起作用, 特别是在有水存在时, 可以生成疏松状的铝镁氧化物, 并析出汞和放出热量, 使铝、镁表面腐蚀:



因此, 在生产中不用铝、镁或铝镁合金的壳体装填雷汞或含雷汞的混合药剂。

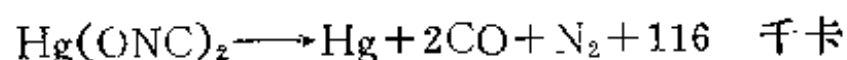
雷汞与各种金属作用相容性, 可归纳如表 10-4。

表10-4 雷汞与金属作用相容性

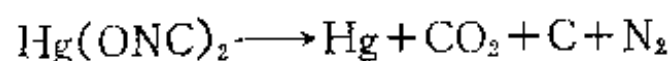
金 属	作 用 情 况	作 用 条 件	注
铜	① $\text{Hg}(\text{ONC})_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{ONC})_2 + \text{Hg}$ ② 生成 $\text{Cu}(\text{ONC})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (摩擦感度高)	① 有水存在时并加热 ② 有水存在时	
镁	放出大量热并生成溶于水的非爆炸性镁化合物	有大量水存在时	作用激烈
铝	生成氧化铝、金属汞, 反应开始时出现氢氟酸气味	有水存在时	作用激烈
锌	生成雷酸锌, 有爆炸性	湿雷汞	作用较慢
锡	生成锡汞齐	有水存在时	
铅	生成雷酸铅, 水解成碱性盐形成不溶性保护膜	有水存在时	微 弱
镍	不起作用		

§ 10-3 雷汞的爆炸性能

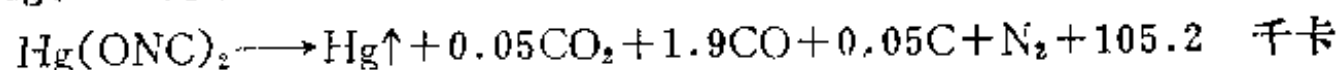
雷汞是吸热化合物, 其分子生成热为 -62.9 千卡, 它爆炸时按下式分解:



也可能按下式进行部分分解:



根据 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 在量热弹内爆炸分解产物的气体分析, 其分解方程式为:



依此计算, 雷汞的爆温 $t = 4450^\circ\text{C}$; 比容 $v_0 = 311$ 升/公斤; 火药力 $f = 5350$ 升·大气压/公斤;

爆速约为 4500 米/秒。

1. 雷汞的热安定性

雷汞作为起爆药其严重缺陷之一是热安定性较差。在常温下雷汞尚为安定。但在 40~50℃或稍高的温度下长期加热，即能引起雷汞的分解，首先是其中的杂质（如草酸汞及其它汞的有机化合物）发生分解。分解的情况大多表现为纯度降低，颜色变深和重量减少以及分解生成的气体增多等。如在 50~60℃受热六个月，重量减少 3.6% 颜色变成黄褐色。

雷汞在不同温度下的差热分析所得的热分解曲线如图 10-2 所示。

实验证明，雷汞在缓慢加热到 90~95℃，分解速度急剧加速，随着时间的增长，碎晶增多，颜色变深，纯度降低，氨水不溶物及汞含量增高。经 35~50 小时后，则显著地丧失其爆炸性能，在 75~110 小时，则变成黄褐色难以点燃的粉末。当温度高于 100℃时，则可能发生爆炸。但若缓缓加热，在 130~135℃可以不发生爆炸（此现象与雷汞纯度有很大关系）。其爆发点的数据如表 10-5 所示。

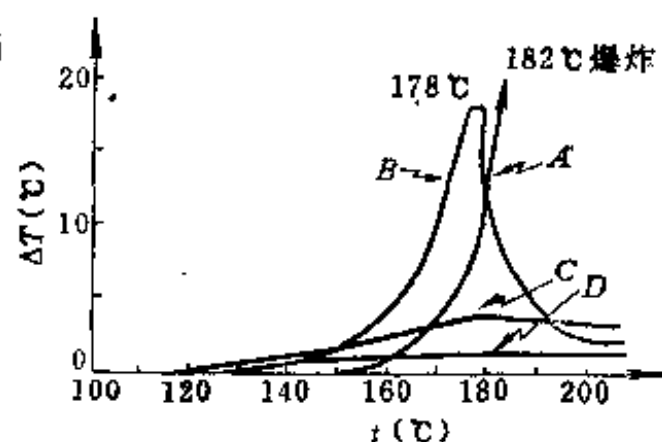


图10-2 雷汞差热分析的热分解曲线
A—常温，B—100℃，30分，C—120℃，30分，D—130℃，30分，加热速度，5℃/分。

表10-5 雷汞的爆发点与延滞期的关系

t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)	t (°C)	τ (秒)
235	-0	205	8.2	175	850
230	1.5	200	12.2	170	1350
225	2.1	195	18.0	165	1940
220	2.9	190	23.1	160	3390
215	4.0	185	34.5	155	5100
210	5.1	180	52.8	150	不爆

2. 雷汞的化学安定性

根据实验，灰、白雷汞在 80~85℃下，其化学安定性的对比情况如表 10-6 所示。

表10-6 灰、白雷汞的安定性对比

纯度下降 (%) \ 加热时间		22小时	43小时	65小时	80小时
试 样					
白 雷 汞	大结晶	0.33	2.77	10.92	16.97
	小结晶	0.22	2.99	11.73	17.15
灰 雷 汞	大结晶	0.44	3.62	12.29	17.14
	小结晶	0.65	7.36	15.84	21.24

从表 10-6 试验结果看出，白雷汞的化学安定性较灰雷汞好；结晶颗粒大的又比结晶颗粒小的要好，灰雷汞更为显著。白雷汞制造时，加入少量的盐酸与铜。盐酸的加入有利于改进雷汞的安定性。但盐酸的加入亦能使雷汞成为细长结晶，流散性不好。若同时加入少量铜，可以使结晶粒大，改善其流散性能。

3. 雷汞的机械感度

通常采用针刺、撞击或火焰作用为雷汞的初始冲能，雷汞对于撞击、摩擦、火焰以及电火花等都是比较敏感。其感度数据列于表 10-7 中。

表10-7 雷汞的感度

撞击感度 (厘米)		摩擦感度 (发火%)	火焰感度 (厘米)	热感度(爆发点℃ 延滞期 5 秒)	对强电场感度 (直流电场药 中插铜丝)	电火花敏感性
上 限	下 限					
9.5	3.5	100	20	170~180	34千伏爆炸	作用 2 秒发火

雷汞对火焰较敏感，导火索的火焰以及电火花都能使雷汞发火并转为爆轰。但这一现象随雷汞的密度不同，而有很大差别，少量的（2 克以下）松散放置的雷汞，以火点燃时能发火，但不爆炸。若经轻微压过，以火点燃，则能强烈爆炸，且可使猛炸药起爆。如以很大压力压过，则用普通的起爆能（如火焰），仅能使其燃烧而不发生爆轰。这种现象，一般称之为“压死”现象。雷汞能因过压而产生“压死”现象。这对使用有很大影响，为保证火工品的运输，使用安全，一般要求药剂的密度要大，也就是压药压力要大。因为当雷汞压入雷管中，由于密度的增加，会降低其机械感度（撞击、摩擦、振动等），因此在很大程度上减低了由于受雷管加强帽移动的作用而发生爆炸的危险。但当压药压力小时，则很难保证在发射时不发生早爆或膛炸。实际上又不可能采用过大的压力，否则会产生拒爆，故应根据各种形式的初始冲能来选定适当的压药压力。一般生产上都把压药压力限制在 250~350 公斤/厘米²之间。应当指出，“压死”现象不是绝对的，在过压时，如以足够强的起爆力仍能引起雷汞爆炸，同时所谓“压死”的压药压力，对不同的起爆方式如火焰、撞击、爆轰等，所表现的压力值也不相同。

4. 雷汞的起爆力

许多人研究了影响雷汞起爆力的因素，并以极限药量表明它们之间的关系。对雷汞起爆力影响的主要因素为，晶体尺寸、纯度、压药压力以及加强帽的强度和长度等。这些因素对雷汞极限药量的影响，很多研究者得出的结论却很不相同，兹将比较可靠的对实验有益的资料叙述如下：

（1）雷汞结晶尺寸的大小，能影响它的起爆力，一般认为晶体尺寸增加，其起爆力也随之增加。如利用由硝酸、氨水、氰化钾溶液及吡啶水溶液中重结晶出来的各种雷汞试样，测定以 250 公斤/厘米²压力，压入 8*雷管壳中的 0.85 克结晶梯恩梯的极限药量，其结果如图 10-3 所示。

从图 10-3 的数据可见雷汞晶体尺寸增加，其起爆力也随之增加，但其颗粒长度超过 0.04 毫米以后，则变化甚微。因此，在使用雷汞时，晶体不要太小。但从控制装药量均匀来看，其晶体尺寸也不宜过大。

（2）压药压力（密度）及压药方法和它的极限药量有着密切的关系。药层密度大小是随压力大小变化的。密度小，晶体间的空气会妨碍爆

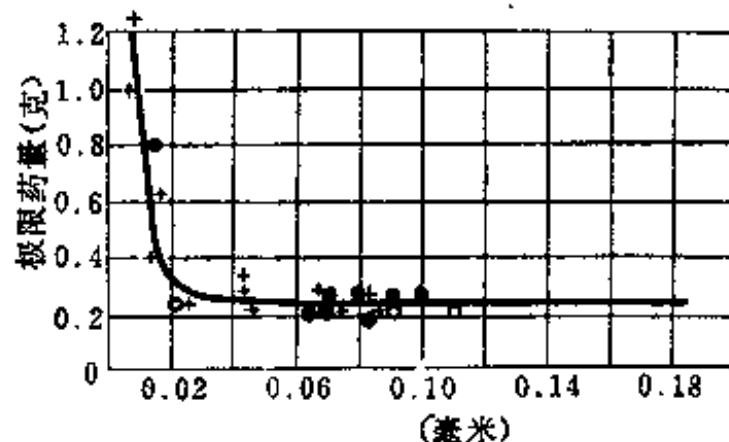


图10-3 雷汞晶体大小变化与其极限药量
(对TNT)关系

+—自HNO₃中结晶出的；○—自NH₃中结晶出的，
●—自KCN中结晶出的。

炸能量的逐层传播, 不利于爆炸变化加速度的提高, 故使雷汞起爆力降低。而压药密度过大, 则亦会使爆轰扩展困难甚至拒爆, 雷汞装填压力对起爆 TNT 极限药量的影响见表 10-8 和图 10-4。即为灰雷汞起爆 TNT 的极限药量与压药压力的关系。

压药方法也起着很大的作用, 对同样数量的雷汞, 使雷汞与猛炸药密接的愈好, 如采用一次压装要比分层压装的极限药量要小一些。这主要是由于多层的分界面影响爆轰波的扩展。

表10-8 雷汞起爆TNT的极限药量
与压药压力的关系

压药压力 (公斤/厘米 ²)	雷汞密度 (克/厘米 ³)	极限药量 (克)
25	2.37	0.28
75	2.78	0.29
100	2.97	0.31
200	3.30	0.38
265	3.40	0.40
400	3.61	0.47
800	3.85	~0.76
1600	—	燃烧

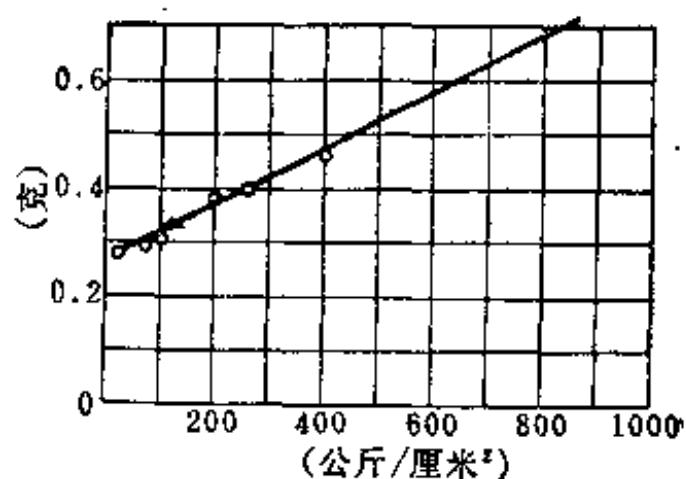


图10-4 雷汞极限药量与压药压力关系曲线

(3) 管壳的材料强度, 特别是加强帽的强度, 对雷汞的起爆有很大影响。很明显, 坚固的材料以及加强帽与雷管壳的严密性好, 爆炸后逸出气体少, 散热量小, 则有利于起爆力增大, 极限药量减小。各种材料对雷汞起爆特屈儿的极限药量的数据如表 10-9。

(4) 雷汞的纯度也对极限药量有影响见表 10-10。

表10-9 不同材料对雷汞起爆特
屈儿的极限药量

材 料		极限药量
管 壳	加 强 帽	(克)
铁	铁	0.22
黄铜	黄铜	0.24
紫铜	紫铜	0.50
铝	铝	0.70
紫铜	黄铜	0.25

表10-10 雷汞纯度与极限药量的关系

雷汞种类	雷汞中杂质 (%)	对TNT的极 限 药 量 (克)	注
白	0.05	0.27	大结晶产品
白	0.05	0.24	
灰	0.75	0.26	
灰	1.40	0.29	
灰	2.05	0.20	
灰	3.05	0.29	
灰	3.44	0.30	

雷汞中的水分特别能减弱雷汞的爆炸性能及其感度。例如, 含有 10% 的水分时, 在大气中只能燃烧而不爆炸, 含 30% 水分时, 已不能燃烧。

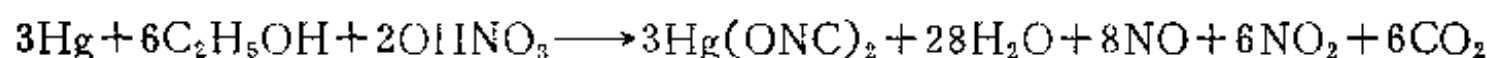
温度对雷汞的爆炸性能也有很大影响, 如在液体空气冷却下, 其起爆能则很小, 因此, 雷汞雷管不适于起爆液氧炸药。

雷汞由于含氧不足 (其氧平衡为 -11.84%), 使其所含可燃元素不能达到最高氧化形式, 因此, 有时掺入一些含氧丰富而活泼的氧化剂, 则有利于提高雷汞起爆力。例如, 加入氯酸钾 10% 左右, 可能使极限药量由 0.32 克降至 0.20 克。但混入氯酸钾过多, 如达 20%, 反而使起爆力下降。这是因为氯酸钾过多, 则分解速度减低, 吸热多, 影响雷汞爆轰成长期所致。

§ 10-4 雷汞制造的工艺原理

一、化学反应历程

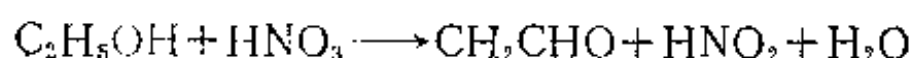
雷汞是由汞与硝酸作用生成硝酸汞后，再与酒精作用而生成的。其总的反应式为：



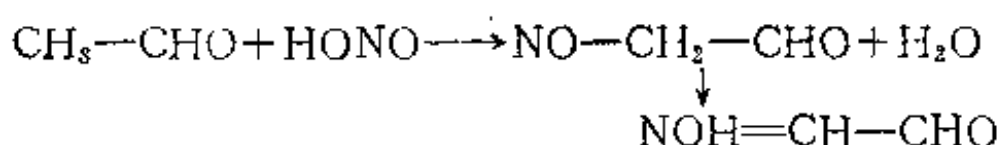
有许多研究者对其反应历程进行了研究，但在相当长的时期内未能确定它的真实情况。直到1909年维兰德根据许多研究结果，发表了如下的解析，认识了反应各个阶段的复杂过程。

硝酸汞、硝酸和乙醇生成雷汞的反应如下：

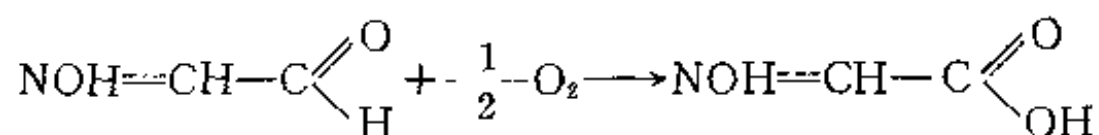
1. 乙醇先被氧化生成乙醛：



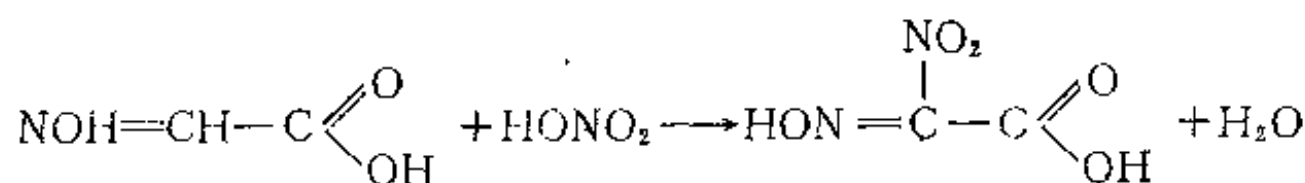
2. 乙醛亚硝化及异构化：



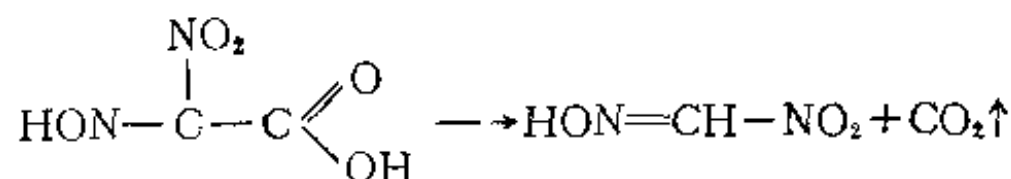
3. 异亚硝基乙醛氧化生成异亚硝基乙酸：



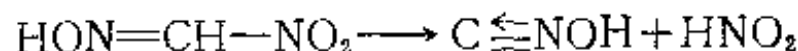
4. 异亚硝基乙酸硝化为硝基异亚硝基乙酸：



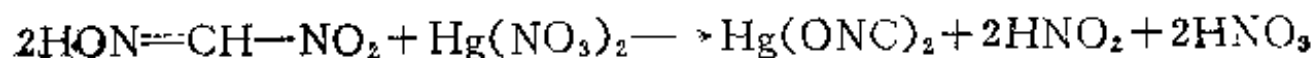
5. 硝基异亚硝基乙酸脱羧基生成硝基甲肟酸，放出二氧化碳：



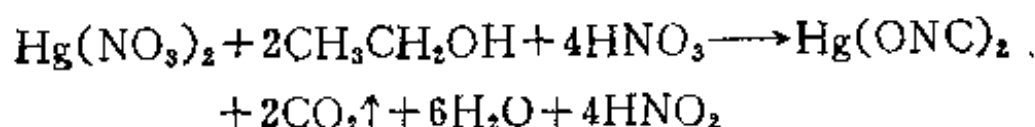
6. 硝基甲肟酸分解生成雷酸和亚硝酸：



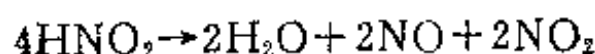
此时若有硝酸汞或硝酸银存在时，则生成安定的雷酸盐-雷汞或雷银：



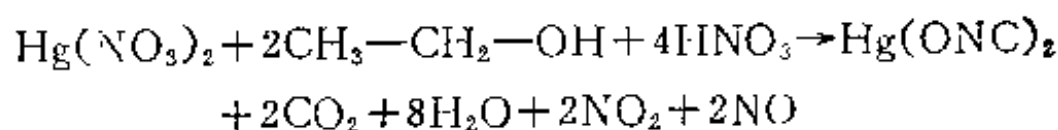
如将上面反应式合并且平衡得：



因为：

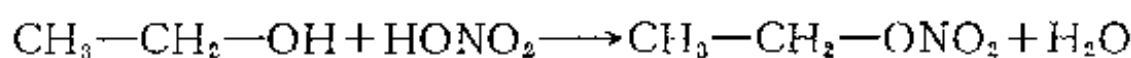


故又可写成：

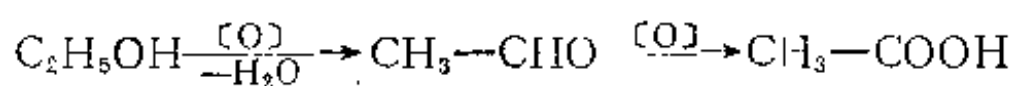
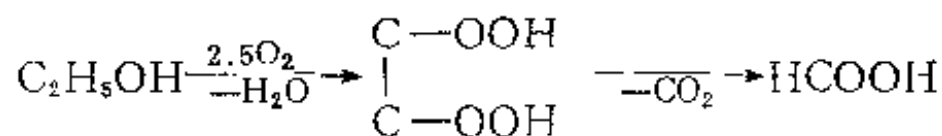


由乙醇和硝酸汞生成雷汞的反应过程中, 除上述的主要反应以外, 还有很多副反应发生, 主要的副反应有:

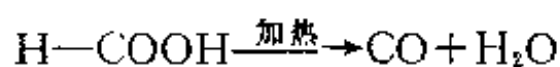
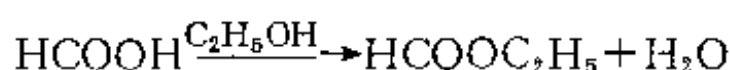
1. 乙醇的酯化反应



2. 乙醇的氧化反应



3. 甲酸的酯化及分解反应



同时, 乙醛等还可以使汞盐还原成低价汞化物或金属汞。

乙醇与硝酸汞生成雷汞的反应是极为激烈的, 在反应过程中要放出大量热及浓厚的白烟和黄烟。这些白色和黄色的烟雾, 经分析主要有乙醛、硝酸酯、亚硝酸乙酯、二氧化碳、氧化氮等所组成的具有爆炸性混合气体。反应母液可残存有草酸、甲酸等。因此, 在雷汞生产中占 95% 的乙醇未被利用。

二、反应过程与雷汞结晶的分析

在认识制取雷汞反应历程的基础上, 为了更进一步了解雷汞的生产工艺, 有必要对反应过程与雷汞晶核生成和晶体成长的关系进行分析。

在一般情况下, 晶形规则, 颗粒较大的雷汞结晶, 具有较大的起爆力和良好的流散性。而细粉状的碎晶和树枝状的结晶, 往往表现为假密度小, 流散性差, 不易装药以及在发火试验中容易产生半爆现象等缺点。雷汞结晶形状和颗粒大小不仅对所装火工品装药流散性及发火性能有上述影响, 同时也对雷汞的生产效率、安全、得率等有一定影响。如粉状碎晶和树枝状结晶, 常常发粘, 不好摊盘并难以烘干, 且容易受机械作用, 从其薄弱环节破裂而引起发火。或者给烘干处理和装配安全带来不良影响, 这样的结晶也常表现出得率不高。

为了得到较理想的结晶, 就需要了解雷汞反应过程与晶核生成和晶体成长的关系。通过对雷汞结晶过程的观察, 可描述如图 10-5 所示。

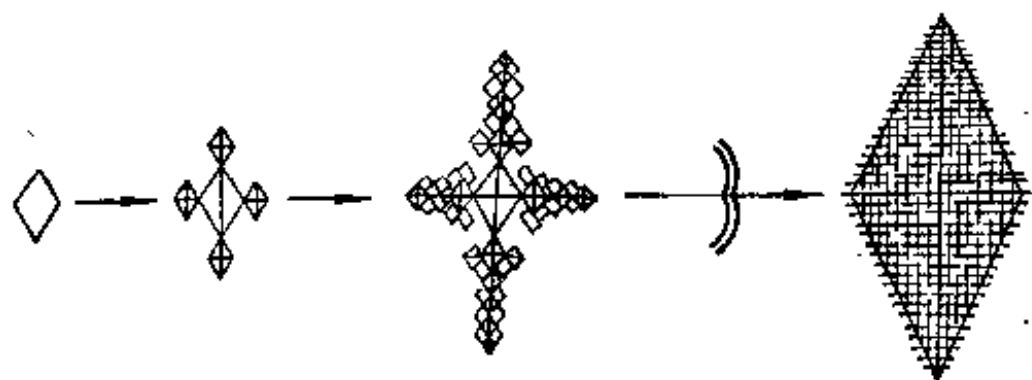


图10-5 雷汞结晶的析出过程

雷汞结晶过程的基本原理, 同其它起爆药的结晶过程一样, 也可以分成晶核的生成与晶体的成长两个过程。同时它也包括溶质分子在溶液中的迁移和在晶液相界上的表面反应过程。若在结晶过程中, 晶核的形成速率远大于晶体的成长速率, 则产品中晶体颗粒小而

多。反之，若晶核的形成速率远小于晶体成长速率，则产品晶体颗粒大而相对的少。若此速率彼此相近，则产品中晶体颗粒之大小参差不一。显然，若能控制此速率，便可控制产品中之颗粒大小。

1. 反应过程温度的变化与雷汞结晶晶核生成与晶体成长的关系

根据雷汞反应过程温度变化的特征，大致可分为四个阶段：

第一阶段 由加料开始至白色气体出现，约在 3~5 分钟左右，温度由 25~30℃ 升高至 50℃ 左右，此时，溶液呈绿色透明，并有气泡由瓶底产生。温度上升和气泡的产生，标志着乙醇与硝酸汞溶液中过量的硝酸发生反应。

第二阶段 由白烟产生到反应温度增至 80℃ 左右，时间约为 10~15 分钟。在此阶段内，随温度上升，反应进行得非常激烈，气泡逐渐增多，溶液出现混浊，并开始翻腾，白烟很快冒出。雷汞小结晶开始析出，温度很快升至 85℃ 左右。这一阶段主要是生成大量雷汞晶核。并开始成长。

第三阶段 为反应温度出现平衡阶段，即析出大量雷汞结晶和结晶成长阶段。其温度一般保持在 85℃ 左右。约 20~25 分钟以后，温度略为升高，然后开始下降。在此阶段中冒出大量白色烟雾。特别在后期由于反应液中酒精大量减少，硝酸比例增大，温度可能不仅不下降而要上升，甚至高达 95℃，在温度继续上升的同时，冒出红棕色氧化氮气体。如果反应条件控制适宜，可以避免此种现象。

第四阶段 温度逐渐下降，气泡稀少液体平稳。生成的雷汞结晶当温度在 80℃ 左右时，逐渐成长沉淀在烧瓶底部，一部分呈泡沫状漂浮在母液表面。此段时间控制在 10 分钟左右。反应接近完成，温度逐渐下降至 70℃ 左右出料过滤。反应后期若温度上升或产生红烟应酌加酒精使反应平稳。全部反应过程的总时间一般为 50 分钟左右。

全部过程的温度变化曲线如图 10-6 所示。

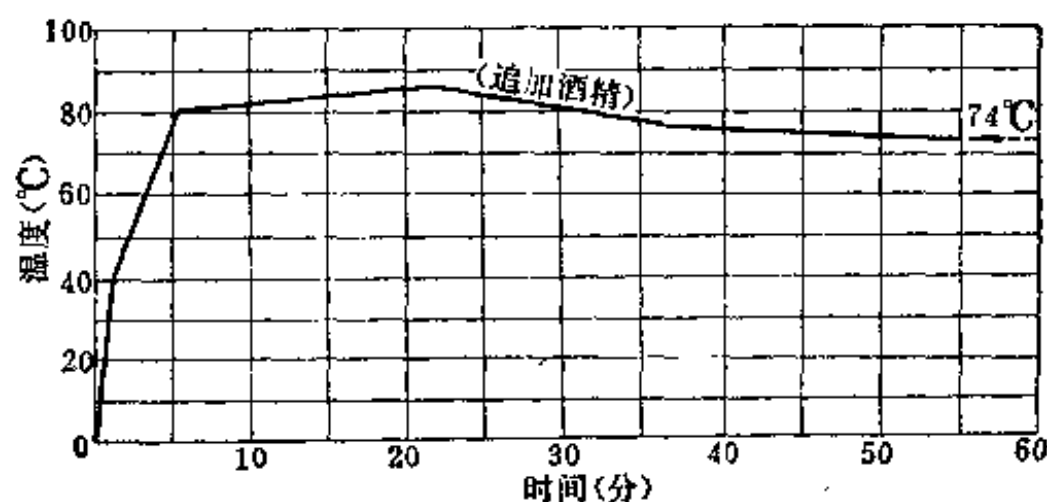


图 10-6 制取雷汞反应过程温度变化曲线

(注) 每次加酒精标准，开始看有黄烟发现时可少量加入酒精，最后温度不上升为止。

从上面的分析可知，雷汞结晶是在反应液达到一定温度时才生成晶核，并经过一定时间的成长。雷汞结晶由晶核出现到晶体成长的时间并不是截然分开的。在反应的第二阶段结晶析出前（温度大约在 80℃ 左右），溶液曾出现短时间的混浊现象后，即迅速析出结晶。这个混浊液的大量固体质点即雷汞晶核。说明在未析出晶核之前溶液中已有大量雷汞分子生成并溶解在反应液中。随着雷汞分子大量生成，反应液很快达到过饱和状态，即析出晶核。反应的第三阶段则是晶核的大量成长阶段。但在该阶段中即有晶核的成长，也有新晶核的析出，不过是以晶核成长占主要。

在反应的第四阶段即最后阶段，由于反应液中，各反应物随雷汞结晶的生成和成长，反应液的浓度逐渐降低，在其饱和度较低时晶核的生成速率就逐渐减小，而晶体的成长速率相应的加快，这时就可以得到比较大而均匀的晶体。但是，在反应过程的后期，由于反应

液中酒精含量减少，硝酸比例增大，反应温度可能不但不在平衡一段后下降，反而急剧上升。在这种情况下，如果不及时采取降温措施，则成长的雷汞晶体即可遭到较多的溶解甚至产生分解现象，致使结晶不规则，或颗粒大小参差不一。

2. 反应速度与雷汞晶核生成与晶体成长的关系

一般说来，反应速度的快慢与反应温度有着直接关系。反应速度加快，分子之间的碰撞机率增加，因此有利于晶核在同一时间内大量析出，这在反应过程的第二阶段表现得比较明显。但是单位时间析出的晶核愈多，则生成的针状和树枝状的结晶越多，根据结晶的一般规律，在结晶过程中，生成结晶的数量，直接影响晶体的晶形和大小。在单位容积的溶液中，形成很多数量的晶核时，即可得到由晶面发展不健全的极微细的晶体，这种情况很容易产生针形或树枝型的晶体。相反的，只有晶核的数目出现不多时，才有利于大晶体的生成，而大晶体的缓慢成长就可得到晶面发展良好，且具有较完整晶形的结晶。同时，在雷汞反应过程的第二和第三阶段中，由于反应速度的加快，反应中产生大量热和气体产物，引起反应液的强烈沸腾，因而起到了自行搅拌的作用。

大家知道，搅拌的强弱对晶体的成长有着直接的关系。在静止状态的溶液中，按照晶体生成的过程，直接与晶面相临近的液体就不再是过饱和状态，假若临近的区域无新的物质向此地带补充时，则晶体的成长即行停止。因此搅拌强度的增加，可以提高晶体成长速度，并且能够破坏针状和树枝状结晶的生长条件，从而有利于晶体向粗大成长。但是如果在第三阶段反应速度过大，使晶核生成速度大大增加，而晶体成长速度相对降低，则容易出现针状和树枝状结晶大量析出。因此，在晶体成长的过程中，反应速度不宜过大。

实际上业已证明，较高的反应温度和反应速度，剧烈的搅拌以及迅速的冷却，有利于大量晶核的生成。而适当的降低反应温度和反应速度以及一定的搅拌速度，则有利于晶体均匀的成长。

综上所述，影响雷汞结晶晶核生成和晶体成长的因素是多方面的。而它们之间又有一定的因果关系，给结晶以影响。在一定条件下，存在着有利的一面，也有相互制约不利的一面。如反应速度升高，利于第二阶段大量生成晶核，也利于整个过程中溶液自行搅拌的作用的加强，但反应速度过高，使溶液温度升高，生长的晶核容易溶解，且杂质容易产生。若温度过高则易使产品分解等，不利于晶体朝理想形状成长。因此，只有全面综合分析其晶核生成与晶体成长的因素，才能达到控制结晶的目的。

三、工艺条件的论证

从上述复杂的反应和反应过程温度变化可以对雷汞结晶形成与成长的过程看出：控制温度变化是反应过程的重要条件。而决定温度变化的则是所用原料配比，浓度、物料的初温以及加料次序等因素。这些因素又直接影响着雷汞的质量（如晶形、纯度、颜色等）和得率。

1. 雷汞纯度的高低与反应温度，以及适时追加酒精控制温度有着密切的关系。它们之间的关系。如图 10-7 所示。

由图 10-7 中曲线 a 可以看出反应温度高，纯度急剧下降。因此反应温度应保持在 85℃ 左右。在追加酒精的情况下，如图 10-7 曲线 b 所示，可控制雷汞的纯度在 99%。因为适当的追加酒精可使反应最高温度下降，以减少生成的雷汞结晶溶解和分解，且可减少

游离汞的生成使反应完全。因此,为了提高雷汞的纯度,用适时追加酒精的办法,控制反应的最高温度仍是必要的。

2. 雷汞的得率与反应时间的关系

雷汞的得率与反应时间的关系如图 10-8 所示。

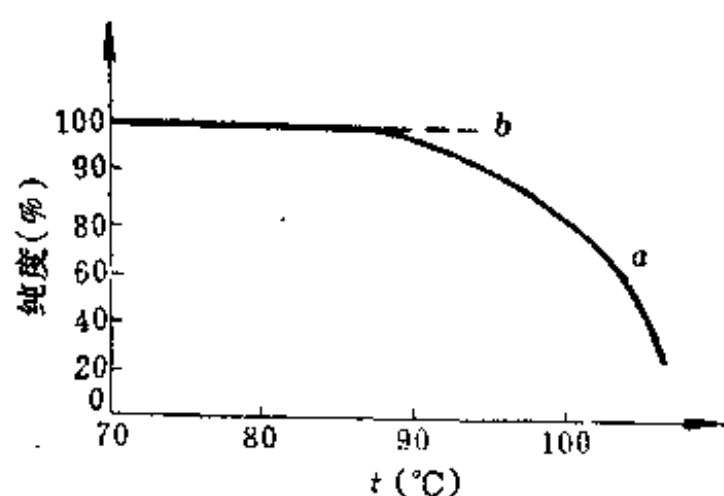


图10-7 纯度与反应温度及追加酒精的关系

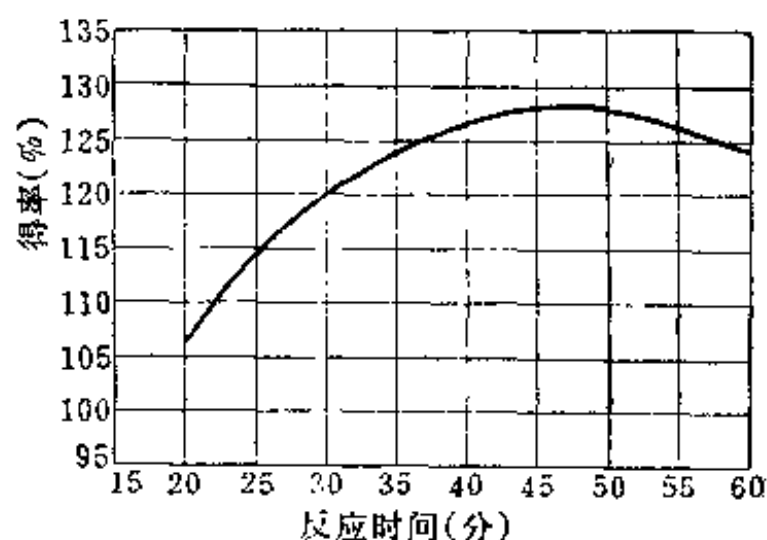


图10-8 雷汞的得率与反应时间的关系

从图 7-7 看出,反应时间在 40~50 分钟之间得率较高,但若时间超过 60 分钟以上,不仅酒精与硝酸的用量增多,且得率也有下降的趋势。

3. 硝酸用量,硝酸浓度及其料比对纯度与得率的影响

硝酸用量对生成雷汞的反应过程有很大影响。如取 600 克水银,5.3 公斤酒精,用浓度为 61% 的硝酸改变其用量,所得的实验结果如表 10-11。

表 10-11

序 号	硝酸用量 (公斤)	最高温度 (°C)	反应时间 (分)	纯 度 (%)	得 率 (%)
1	5.0	82	30	游离汞很多	126
2	5.5	83	40	98.9	124
3	6.0	99	25	95.7	110
4	6.27	95	21	97.2	107

从表 10-11 可见,硝酸用量低则反应时间长,反应的最高温度低。所以反应不完全游离汞多。相反,硝酸用量过多,则反应激烈,反应的最高温度高。反应时间短,结果容易生成氧化杂质如草酸汞等,雷汞的纯度和得率都下降。

硝酸浓度对产品质量得率影响亦很大。如取 600 克水银变换所用的硝酸浓度,硝酸用量则随浓度改变而变化,其实验结果如表 10-12 所示。

表10-12 硝酸浓度和用量

序 号	硝 酸 浓 度 (%)	用 量 (公斤)	酒 精 (公斤)	最高温度 (°C)	反应时间 (分)	纯 度 (%)	得 率 (%)
1	50	6.96	4.9	76	60	游离汞很多	—
2	55	5.7	4.7	83	50	游离汞很多	—
3	60	5.32	5.1	84	38	98.7	88.7
4	72	4.82	5.3	91	30	97.7	85.8

从上表可以看出, 硝酸浓度大, 则使其反应的最高温度增加, 时间缩短, 雷汞的纯度及得率有下降的趋势, 但硝酸浓度为 50~55% 时, 反应不完全, 雷汞中游离汞增多。所以使用 60% 的硝酸浓度可得较高纯度和得率的雷汞。

酒精用量对雷汞质量, 得率亦有影响: 如实验得知将水银和硝酸固定, 在使用铜及盐酸制造白雷汞时改变酒精 (95%) 使用量, 得出结果如表 10-13 所示。

表 10-13

序号	料 比			铜 量 (克)	盐酸量 (比重为 1.17) (毫升)	反应稳定 阶段温度 (℃)	稳定阶 段时间 (分)	控制最 高温度 (℃)	追加酒 精数量 (克)	最后料比	纯 度 (%)
1	1	9	8	每 450 克 水银 2.25	每 450 克 水银 3.0	85~91	约 16	95	200	1:9:8.44	98.3~98.7
2	1	9	7.7	同 上	同 上	84~87	15	88~90	120~240	1:9:8~8.3	98.2~98.4
3	1	9	8.5	每 460 克 水银 2.30	每 460 克 水银 3.1	82~84	20~25	85~86	无	1:9:8.5	98.7 以上
4	1	9.2	7.7	每 450 克 水银 2.25	每 450 克 水银 4.0			99	约 420	1:9:8.68	98.1~98.9

综合上述资料, 以及人们长期实践经验, 以水银:硝酸:酒精=1:8.7~9:8.5~9 较合适。雷汞的得率约为 120~130% (理论得率为 142%)。

4. 盐酸与铜加入量的影响

盐酸与铜的加入量对雷汞的颜色和结晶颗粒大小以及纯度有着显著的影响。例如: 当盐酸量为正常量的两倍时, 则有 1.4% 氯化亚汞存在, 而得率减少 1.5~2%。当用 6 倍及 10 倍时, 氯化亚汞含量相应的增加至 5.2~7.6% 纯度随之降低很多。反之, 盐酸量如果不足时, 则所出的雷汞颜色发灰而不洁白。铜在反应过程中有触媒的作用, 如铜用量增多时, 则有利于提高纯度, 减少游离汞以及使结晶增大。但铜量增到一定数值时, 草酸含量容易增高, 纯度反而下降, 铜加入量对纯度及其它杂质含量影响见表 10-14。

表 10-14 铜量对雷汞纯度的关系

水 银 量 (克)	料 比	铜 量 (克)	盐 酸 (比重 1.19) (毫升)	纯 度 (%)
	汞:硝酸(1.395):酒 精(95%)			
50	1:9.3:8	0.50	0.21	98.19
50	1:9.3:8	0.15	0.21	98.33

根据国内外经验, 盐酸和铜在生产中的用量, 按如下比例可以提高产品的质量:

汞:铜:盐酸=1:0.005~0.01:0.005~0.01

应该指出, 不加铜, 只加盐酸, 同样可以制成白雷汞, 例如, 汞投料量为 450 克, 加 3 毫升 20% 的盐酸时, 可制成白雷汞, 但草酸汞含量增大。

§ 10-5 雷汞制造的工艺过程

制造雷汞系由以下几个工序组成, 配稀硝酸、配制硝酸汞、化合、过滤洗涤、筛选、真空过滤、干燥等。其工艺流程如图 10-9 所示。

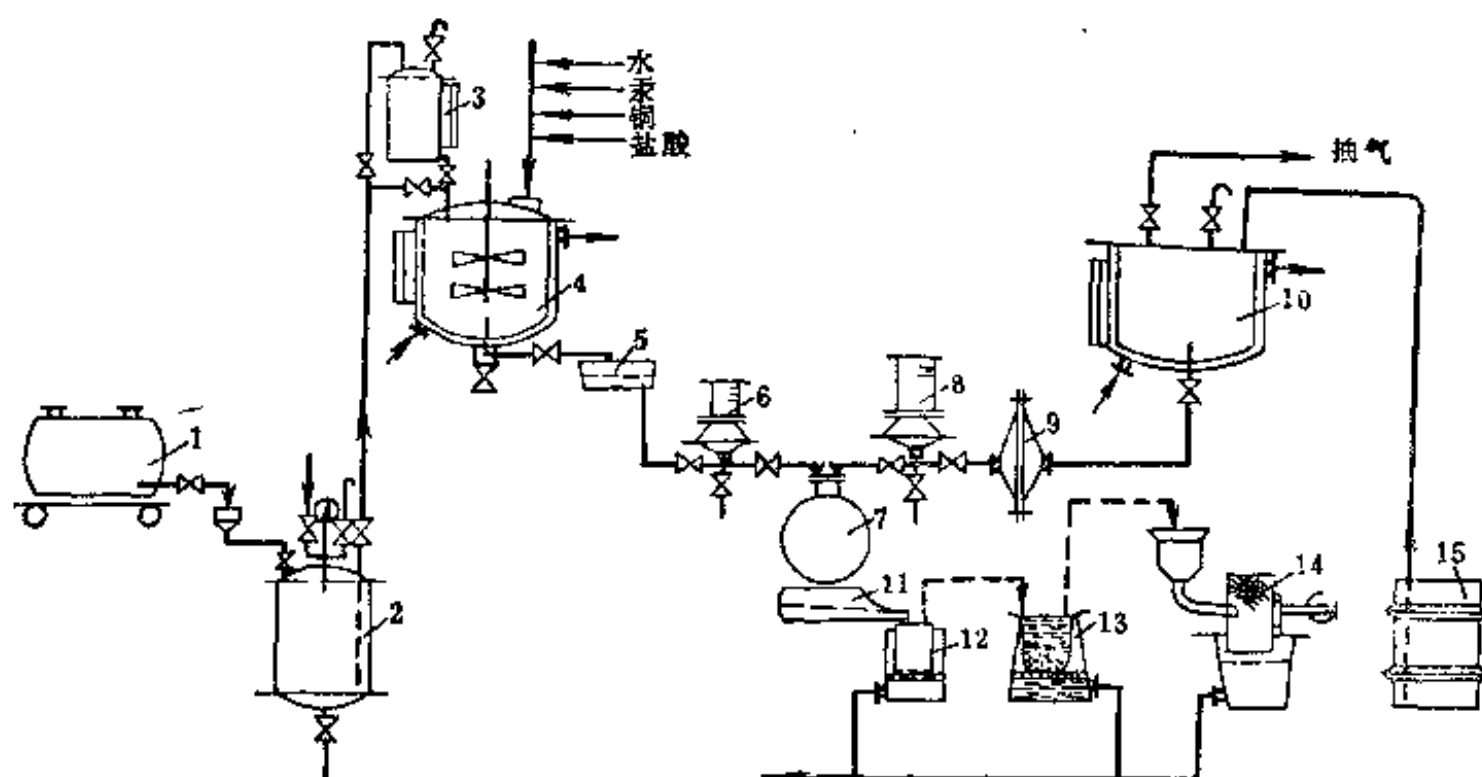


图10-9 雷汞工艺流程图

1—运酸车；2—扬酸槽；3—浓硝酸计量槽；4—硝酸及硝酸汞溶液配制槽；5—硝酸汞溶液过滤槽；6—硝酸汞溶液计量槽；7—反应瓶；8—酒精计量槽；9—酒精过滤器；10—酒精高位槽；11—出料斗；12—母液分离桶；13—洗涤桶；14—雷汞分离器；15—酒精桶。

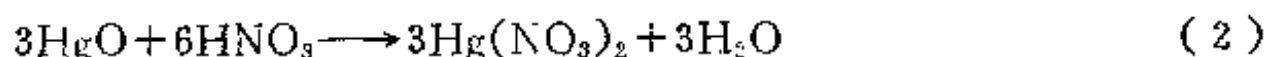
一、硝酸的配制

雷汞生成反应中对原料硝酸浓度有一定要求。硝酸浓度过大其氧化性过强，促使生成雷汞的反应愈易激烈。温度过高也易引起雷汞氧化、分解，使结晶破坏，得率和纯度都会降低。相反，若硝酸浓度过低会使反应温度降低，游离汞多。甚至不生成雷汞结晶。试验证明浓度应在 58.6~61.5% (或比重为 1.360~1.365/20℃) 时为宜。

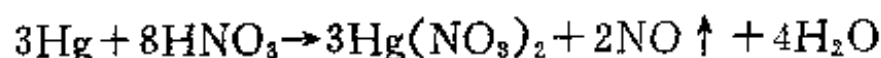
二、硝酸汞溶液的制备

汞是在一定浓度的硝酸中生成硝酸汞，并和铜、盐酸一起溶解在硝酸汞溶液中。如前所述，各种材料之间的配比和所用硝酸浓度等条件，对雷汞的质量和得率有着直接的关系。

汞与硝酸作用生成硝酸汞的反应如下：



合并 (1) 和 (2) 式



制备硝酸汞时，应先称取一定量用酒精洗过，并干燥的紫铜。用量筒称取盐酸，再称取金属汞和配好的硝酸。然后依次加入反应器中，保持温度在 75℃，以促进汞的迅速溶解。以上加料次序，对操作有很大影响。如先加硝酸和金属汞，溶解后再加紫铜，待紫铜溶解后再加盐酸。这样不仅延长了时间，而且当盐酸加入后，瓶底会出现许多乳白沉淀物，必须搅动方可消失。这样增加了操作麻烦，同时硝烟也容易逸出，损害工人健康。

三、雷汞的化合

化合工序是酒精与硝酸汞溶液反应生成雷汞的主要工序。化合工序是根据选定的物料配比，先将酒精加入反应瓶内，再将硝酸汞溶液置入。

雷汞化合的反应器一般多采用 80~100 立升的玻璃曲颈瓶或球形瓶。瓶口与安装有排

气装置的冷却设备相连。反应瓶可以移动。一般是用带垫的木架托住，或者把它放在推车上，这样可以减轻工人搬运的劳动强度，且安全。近年来，有的工厂采用转盘机架的装置，即将反应瓶装于转盘的机架上，利用耐腐蚀的气动薄膜阀门，以射流元件进行程序控制，它可使反应溶液的计量加料，过滤等完全实现自动化。

四、过滤洗涤

过滤洗涤是为了除去雷汞晶面附着的母液及其它杂质。母液里含有硝酸、亚硝酸、可溶于水的硝酸汞、氯化汞及不溶于水的草酸汞等。另外，还含有草酸等有机杂质。少量的硝酸、亚硝酸存在能使雷汞在水中纯度下降，颜色变黄，干燥中会加速产品分解，影响质量和安全。草酸汞及草酸很容易增加药剂吸湿性，能使氯酸钾分解，影响药剂的安定性。

过滤洗涤是将反应完毕的物料，经与母液分离的雷汞用蒸馏水或离子交换水洗至中性。

五、筛选

通过筛选可以筛出一些杂质。用不同筛号可将结晶不规则的雷汞和粉末筛出，选得均匀的结晶。

雷汞洗涤，过筛以后，如不立即使用则先不干燥，因为存放干雷汞是比较危险的。所以在洗涤以后，把它贮存于水中，使用再进行干燥。

六、真空干燥

干燥过程可在常压干燥器内进行。在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 小时，水分降至 0.02% 以下，但为提高生产的安全性及生产能力，一般都采用真空干燥。

§ 10-6 雷汞生产中“三废”的治理

如前所述，在雷汞生产过程中，特别是在化合过程中，排出大量硝烟、汞蒸汽等有毒气体，同时在母液、洗涤水、过滤水中也溶解和带走部分雷汞细结晶等大量有毒物质成为有毒的废水。

雷汞生产中的废气，废水的数量是相当大的。据计算，在雷汞化工序中，每制备 1 公斤雷汞，将有 3.5~4.5 立升的废气；5.5~6.5 立升的母液和 15 立升的洗涤水，废水的总量大约在 20 升/公斤雷汞。这些废气、废水经治理后，可以回收贵重金属—汞和其它原料。因此，雷汞生产中的“三废”治理，不仅是保证生产安全，而对人民健康和保护环境卫生，不受污染，具有重大的意义。

一、雷汞化合排出废气的治理

在雷汞的生成反应过程中，有大量白色和红棕色烟雾排出，其中除一部分副产物外，尚有酒精及少量水银蒸汽存在。表 10-15 及图 10-10 分别表明，一般在雷汞化合过程中，反应瓶内反应物的重量损失与反应时间的关系。

表 10-15 的配料比例为，汞：硝酸：酒精 = 410 克：3600 克：3600 克。即其总减少量为最初投料量的 46.7%。

图 10-10 的配料量为水银 600 克：硝酸 5700 克：酒精 4700 克。即总投料的量为 11 公斤，最后减至 4.8 公斤，即较投料量减少了 43.7%。

对化合反应排出废气的治理方法，一般多采用冷凝（过滤冷凝）、吸收、洗涤、排放的

表10-15 反应时间与物料损失重量的关系

反应开始后的时间 (分)	反应器内的物料减量 (克)	反应开始后的时间 (分)	反应器内的物料减量 (克)
0	0	45	3150
15	0	50	3300
20	700	55	3400
25	1600	60	3450
30	2000	65	3500
40	2900	70	3550

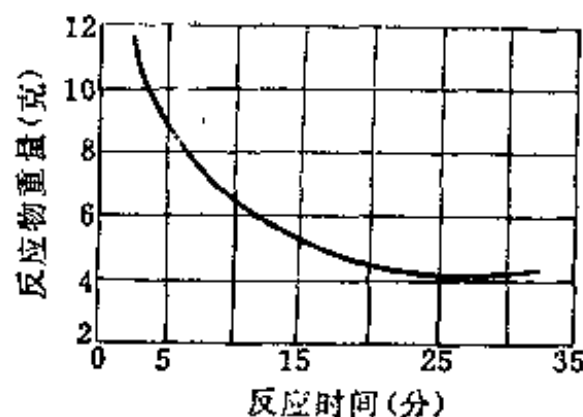
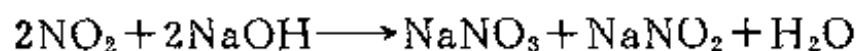


图10-10 反应时间与物料损失重量的关系

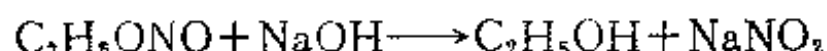
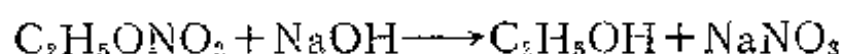
方法。

冷凝（过滤冷凝）：是利用化合时排出气体组分沸点高低的不同，如乙醛和亚硝酸乙酯分别为 17°C 和 20°C ；酒精和硝酸乙酯分别为 78°C 和 88°C 。在列管式冷凝器或其它冷凝系统中，通以冷水，使排出的部分废气冷凝。再用蒸馏的方法，即将凝缩液收集在一起后，向其中加入 10% 的石灰水中和后过滤。滤液进行蒸馏，在 75°C 左右所得的馏分约为最初用量的 5~10%，这部分可重新加到原料酒精中使用。滤渣——石灰中含有水银，经充分干燥后，进行干馏可回收汞。

对于氧化氮气体，由于它的沸点低，而且难溶于有机溶剂中，故可采用在吸收塔内以 5~10% 的稀氢氧化钠溶液，循环喷淋的方法进行吸收，其反应如下：



硝酸乙酯、亚硝酸乙酯等酯类气体，在用碱性溶液吸收，部分发生皂化反应，亦可达到回收酒精的目的。其反应如下：



利用冷凝的方法，对废气中含汞的治理也有一定效果。按照汞蒸汽的分压，气体中汞含量随温度而变化。当在 20°C 时为 13 毫克/米³。因此，用冷水冷却废气至 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ，除汞率可达 80% 左右。若在冷凝设备中加入玻璃丝作为过滤层，其除汞效果有明显的增加，由于玻璃丝有过滤作用，在玻璃丝上附有汞，因此，除汞效果有时可达 97% 左右。

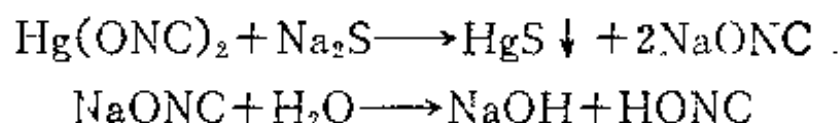
为了进一步达到除汞的目的，尚可用 15~20% 硝酸进行洗涤，也可用 12% 左右的硫化钠溶液或 5% 碘化钾—铁屑以及其它洗涤剂进行洗涤，可使雷汞化合排出废气达到国家规定排放标准（废气中汞蒸汽最高容许浓度为 0.01 毫克/米³）。

二、雷汞化合排出废水的处理

雷汞生产排出废水主要来自母液、过滤水、洗涤水以及洗气水等工序。它们含有被溶解的雷汞、雷汞的细小结晶和以其它形式存在的汞盐、铜盐、游离酸、酒精和乙醛等。此种废水中含有毒性和腐蚀性，又有爆炸危险性。因此雷汞废水在排入天然水体前必须进行销毁和处理，并设法回收汞。

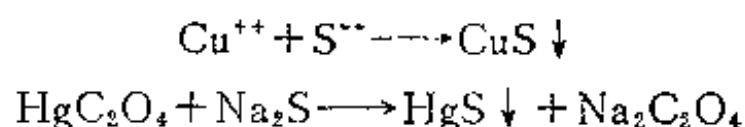
治理雷汞生产废水的方法，一般采用化学法、电解法、金属置换法、离子树脂交换法以及细菌法。因烧毁法不能达到治理的目的故不宜采用。

1. 化学法 即采用硫化钠或硫代硫酸钠处理废水。其原理为：在加热的条件下，硫化钠可使雷汞分解，并使其中的汞以硫化汞沉淀形式析出，同时铜离子也被沉淀出来。



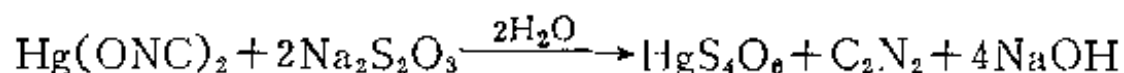
HONC 可与硫化钠进一步作用而分解。

废水中游离的铜离子 (Cu^{++}) 和少量的 HgC_2O_4 也可与 Na_2S 作用生成 HgS 和 CuS 沉淀, 即



生成的 HgS 和 CuS 在水中的溶解度甚微, 在 18°C 的水中 HgS 的溶解量 1×10^{-7} 克/升, CuS 的溶解量 3.3×10^{-6} 克/升, 即使在 0.3N 的硝酸中也很难溶解, 因此废水中虽有酸性也不影响其沉淀完全。所以用 Na_2S 销毁废水, 可使排出废水中的汞、铜金属沉淀的较彻底, 废水中的汞、铜含量可以达到国家规定标准。

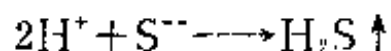
除采用硫化钠作为销毁, 处理废水以外, 还可采用硫代硫酸钠的方法。将硫代硫酸钠投入废水中后, 雷汞即与硫代硫酸钠反应而分解。



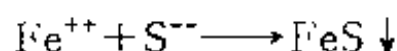
为了去除废水中的 Hg^{++} 、 Cu^{++} 离子还需加入适量的硫化钠, 使之产生硫化汞、硫化铜沉淀。

由于在处理过程中, 加入了过量的硫化钠, 于是在废水中残留有较多的 S^{--} 离子, 故应考虑 S^{--} 离子去除的必要性。去除硫离子可采用:

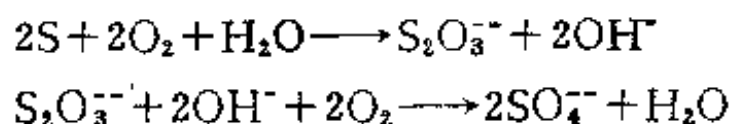
(1) 酸化曝气法 在通风良好的情况下, 加入酸 (硫酸或盐酸), 使溶液呈酸性, 则过量之 Na_2S 与酸生成 H_2S 气体:



(2) 硫酸亚铁沉淀法 加入硫酸亚铁溶液后生成硫化亚铁沉淀:



另外, 也可在除去硫化汞等沉淀物后, 在加热条件下向滤液中通压缩空气, 以生成硫代硫酸盐和硫酸盐, 其反应如下:



用硫化钠法处理废水 硫化钠的最佳投量为废水中汞含量的 $1.3 \sim 1.4$ 倍, 其除汞效率可达 99.9% 。在硫化汞沉淀过程中, 控制好溶液的 pH 值也很重要。有人认为, 需将处理水的 pH 值调到 $5 \sim 11$ 范围内, 其中, 以 $8 \sim 10$ 为适宜。

2. 电解法 它是将雷汞生产中的废水放入不锈钢容器内, 中间插入炭精板作阳极, 不锈钢容器作阴极, 两极用导线与硅整流器联结。当电解时, 废水中的 Hg^{++} 和 Cu^{++} 等金属离子 (主要是 Hg^{++}) 在阴极吸收电子, 而以 Hg^0 和 Cu^0 析出。 $(\text{ONC})^-$ 、 NO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ 等阴离子, 在阳极发生氧化生成 CO_2 及 N_2 。用电解法处理废水, 既可销毁废水中的雷汞, 同时又可回收金属汞。操作简单而且安全。

雷汞废水的治理方法, 除化学法, 电解法, 还有金属置换法, 即向废水中投入比汞更容易发生离子化的金属还原剂, 以释出金属汞。释出的汞使金属还原剂的表面发生汞齐化,

且在表面上聚结成滴。汞齐颗粒或汞滴，即可以让其从还原剂上落下并随时收集，也可以用水冲洗，并用沉淀或过滤方法从冲洗水中回收。这样回收的不纯汞，再用酸洗，蒸馏或综合方法进行净化。可作为还原金属的有铁、锌、锡、镁、锰、铜等。其中以铁和锌较好，因其价格低，溶液中损失少反应速率也较快。

此外，还有离子交换法，细菌法等。据记载这些方法效率高，操作简单，设备小而少，便于连续化和自动化，因此值得进一步研究。

§ 10-7 其它无机雷酸盐

通常制备雷酸盐的醇-硝酸法，仅能用以制备贵金属（Hg、Ag、Au）的雷酸盐，而不能获得非贵金属的雷酸盐。用高电势的金属来简单取代雷汞里的汞获得新的雷酸盐，除组成盐基式雷酸铜 $\text{Cu}(\text{ONC})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 以外，其它盐类尚未取得成果。现将某些雷酸金属盐的性能概述如下：

1. 雷银（雷酸银） $[\text{Ag}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}]$ ，在一个时期曾用作雷管装药，但是由于感度大，特别是摩擦感度很大，所以曾经停顿过。在1906年，英国曾提出在雷汞里增加10%的雷银来增加它的起爆性能，但由于雷银的价格高，所以该方法没有实行。我国在抗日战争时期，解放区因为汞的来源受到限制，曾大量制造雷银来代替雷汞，有力的支援了民族解放战争。

雷银的制备与雷汞相似，用纯银或硝酸银作原料。由于硝酸银在硝酸里的溶解度小，故必须用比制雷汞时更多的硝酸和酒精。

雷银是白色光亮的针形结晶。比重为4.07，雷银不易溶于水，吸湿性很小，能够在水中长期贮存而无变化。和其它的银类一样，在空气中和光线下会由表面开始变黑，但看不出有明显的分解现象。雷银的安定性很高，在50℃下加热60天，没有发现任何分解征象。雷银易溶于一、二或三羟基乙胺，加酸可以从这些溶液中沉淀出结晶，其纯度为98.7~98.9%。

雷银不溶于硝酸，但对浓硫酸具有更高的敏感性，一小滴浓硫酸就能引起雷银爆炸。

雷银对摩擦很敏感，冲击感度界于雷汞与迭氮化铅之间，如一公斤落锤十次中引起一次爆炸的最小高度、雷汞为24厘米；迭氮化铅为43厘米；而雷银为38厘米。也有人认为它比雷汞更敏感，这可能是由于雷银的冲击感度与晶体大小有关，不同条件下结果不一。它的爆发点为170℃（5秒延滞期）。起爆力优于雷汞，如引爆8*雷管内0.5克猛炸药的极限药量见表10-16。

表10-16 极 限 药 量

极限药量 起爆药 (克)	迭 氮 化 铅	雷 汞	雷 银
梯 恩 梯	0.09	0.36	0.095
特 屈 儿	0.025	0.29	0.02

它与迭氮化铅一样，在水中也能爆炸，含有水分在雷管中仍不失去敏感性。

2. 雷镉(雷酸镉) $[\text{Cd}(\text{ONC})_2]$, 可由 2 克雷汞溶于 30 毫升无水甲醇中, 在振动及用冷水冷却的情况下与 20% 镉汞齐作用而制得。雷酸镉是白色细小结晶, 容易溶解于甲醇和乙醇里, 也能溶解在水里, 它的撞击感度与雷汞相似, 其爆发点为 215°C , 起爆力很高, 它的极限药量列于表 10-17。

3. 雷酸亚铜 $[\text{Cu}_2(\text{ONC})_2]$, 是亮灰色带有绿色光泽的细小结晶, 在空气中很易被氧化, 但在干燥状态下是稳定的, 它不溶解于水中, 并且几乎不能水解。爆发点为 205°C , 它对落锤的感度比雷汞小一些, 雷酸亚铜的极限药量同列于表 10-17。

表10-17 几种雷酸无机盐起爆药的性能

名 称	分 子 式	爆 发 点 ($^\circ\text{C}$)	极 限 药 量 (克)		
			对梯恩梯	对特屈儿	对苦味酸
雷汞	$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	170~180	0.36	0.29	0.30
雷银	$\text{Ag}(\text{ONC})$	170	0.095	0.02	0.05
雷镉	$\text{Cd}(\text{ONC})_2$	215	0.11	0.008	0.05
雷酸亚铜	$\text{Cu}_2(\text{ONC})_2$	215	0.15	0.025	0.08

第四篇 混合起爆药

第十一章 击发药

随着爆炸效应在近代军事和民用工业中的广泛应用,对火工品提出了各种各样的要求。起爆药也必须相应地满足火工品发展提出的多方面要求。例如,增大起爆药的起爆力,即为缩小火工品体积提供条件,提高起爆药的安定性,尤其是抗静电、抗射频、耐热性等要求,为提高火工品的安全性创造条件以及满足各种不同感度的特殊要求,如合适的针刺感度、良好的火焰感度等,以保证使用的可靠性。

这些不同的要求,对当前几种常用的单质起爆药来看,是不能完全满足要求的。例如,雷汞的感度虽然比较合适,但是它的起爆能力较小,并且需要贵重的汞作为原料以及由此带来的汞污染、治理汞害复杂等缺点。氮化铅的起爆力较大,但是它的火焰感度和针刺感度较小;四氮烯的针刺感度较好,原料便宜来源广泛,但是它又不能单独地用作起爆药。所以,除了大量研制和引用新型起爆药品种以外,就需要将几种起爆药或几种物质混合起来相互取长补短,以满足各种不同的使用要求。

混合起爆药,按其用途可分为击发药、针刺药、点火药、延期药等,各种用途的混合起爆药又有许多配方,各种配方又有许多组成成分,用以满足各种不同使用要求,它们可以是几种起爆药的混合物,亦可以是在起爆药中混入氧化剂、可燃剂、敏化剂、钝感剂、各种表面活性物质、导电物质或起爆药与猛炸药的混合物等。它们的混合方法,可以用物理方法机械混合、吸附、粘合、亦可利用化合过程共沉淀的方法制成包结化合物起爆药或类似包结化合物的共晶(即指共沉淀的结晶产物)等。本章将以机械混合起爆药为主,讲述具有代表性的击发药的性能、作用机理及工艺过程。

§ 11-1 击发药的概述

击发药大多用于各种引信火帽和炮弹、枪弹发射药筒的底火火帽,由于它是受针刺(刺入药内)或撞击引起发火的药剂,故称为击发药。它是火帽的能源。火帽的点火能力和感度性能主要是由击发药决定。它在引信中受击针刺刺激而发火点燃延期药、时间药剂、扩焰药与火焰雷管,在药筒底火是受炮膛或枪膛撞针撞击发火,以点燃传火药或直接点燃发射药。

由此可见,引信火帽和底火火帽都要求击发药具有足够的点火能力和适合的感度,以保证适时地引燃传火对象。但是由于火帽使用条件的不同,所以在选择击发药成分的组合上亦有所差异。一般说来,对引信火帽如瞬发引信、短延期高炮引信等,除要求击发药具有合适的感度、猛度和一定的火焰强度外,还要求具有可靠的膛内安全性。能够经受膛内和弹道的各种震动和惯性力,保证不发生膛炸或早炸。对底火火帽除要求具有合适的感度、猛度和足够的火焰强度外,还要求击发药发火后的分解产物不腐蚀膛壁,以保证炮膛或枪

膛的精度和寿命。总之，不论是引信火帽或底火火帽，在击发药成分组合的选择上，必须保证足够的点火能力，同时调整感度、猛度和化学安定性，以保证具有使用安全性、准确性和可靠性。

所谓击发药的点火能力，即是击发药爆发反应后产生的火焰作用能力。通常系指火焰成分（气固液相比例）、火焰温度、火焰强度以及火焰持续时间等因素的综合表现。其各因素可做如下解析：

火焰成分是指击发药爆炸变化时形成的可燃气体和固体生成物（即炽热的固体残渣）。含有固体炽热残渣的火焰要比不含固体残渣的火焰具有较大的点燃或引燃能力。因为炽热的固体残渣具有较大的密度和较大的热容量。当炽热的固体残渣落在点火对象上时，即将热量传给点火对象，发挥更大的点火能力。因此，在一定程度上，火焰成份中含有炽热的固体残渣愈多，就能大大提高点火能力。

击发药燃烧反应温度愈高，其点火能力愈大。一般情况下，在氧平衡时，击发药燃烧反应完全，火焰温度高，点火能力强。

火焰强度是指击发药燃烧反应时，生成的气体对被点火对象（如雷管）形成压力的大小以及火焰散布面积或长度的大小。一般情况下，火焰强度愈大，其点火能力亦愈大。

火焰持续时间的长短则与击发药的药量多少有关，药量多则持续时间也长。

因此，击发药应具有足够的点火能力，就是上述各因素综合作用的结果。在保证击发药燃烧反应产生足够的点火能力的同时，调整适当的感度，猛度和安定性，就能保证引燃点火对象的准确性和可靠性。

§ 11-2 击发药的一般组成及其作用

击发药通常是由起爆药、可燃剂、氧化剂所组成的机械混合物，有时根据产品性能及工艺条件还适当加入一定的钝化剂或敏化剂等。

在击发药中常用的起爆药有雷汞、氯化铅、四氮烯、三硝基间苯二酚铅等。但是，在击发药中单装起爆药是不能保证足够的点火能力，因为起爆药的爆速高、作用时间短、点火能力不足以及因猛度大而破坏需要点燃的传火对象。因此，多采用起爆药、可燃剂与氧化剂的机械混合物作为击发药。即首先是起爆药成分产生爆炸分解反应，随之氧化剂与可燃剂相继反应，构成了具有适当感度和足够点火能力的有机整体。亦可以简单的认为，起爆药主要用来保证击发药的适当的感度和猛度，氧化剂和可燃剂主要用来保证击发药的点火能力。

例如，在含雷汞、氯酸钾、硫化锑等成分组成的击发药，它的感度大小主要决定于雷汞含量的多少，它在其中是起爆剂的作用。主要利用它感度高以及在一定含量下只燃不爆的性质，含量多感度大。氧化剂氯酸钾，可燃物硫化锑在药剂中是以其发火后产生的高温气体和燃烧产物（固体炽热残渣），作为火焰强度的主体，以保证击发药的点火能力，同时由于硫化锑的硬度大，它的含量和粒度的变化可调整击发药的感度。

含雷汞击发药虽有一定的优点，但因雷汞具有毒性大，成本高、腐蚀性大等毛病。故含雷汞击发药将逐渐为氯化铅、四氮烯、三硝基间苯二酚铅等组成的无雷汞击发药和无腐蚀性击发药所代替。

表11-1 一些氧化剂的物理化学性能

氧化剂	分子量	比重	熔点	燃烧时的分解反应式	分解时放出的 氧化剂的量(克)	氧化剂分解时放出的 氧气的量(%)	生成热 (千卡/克分子)		1克氧化剂 分解热 (千卡)	20℃时氧 化剂的吸 湿点	在水中 溶解度 g/100g t=20℃	分解生成热	
							氧化剂	分解生成物				熔点 (℃)	沸点 (℃)
KNO ₃	101	2.1	336	2KNO ₃ = K ₂ O + 2.5O ₂ + N ₂	2.53	47	119	87	-0.75	92.5	31.5	~800	1750(分解)
Ba(NO ₃) ₂	261	3.2	592	Ba(NO ₃) ₂ = BaO + 2.5O ₂ + N ₂	3.27	30	237	133	-0.40	99	8.1	1923	-2000
KClO ₃	123	2.3	360	2KClO ₃ = 2KCl + 3O ₂	2.55	39	96	106	+0.08	97	7.1	768	1415
KClO ₄	139	2.5	610 (分解)	2KClO ₄ = 2KCl + 4O ₂	2.19	46	108	106	-0.01	99	1.7	768	1415
K ₂ CrO ₄	194	2.73	975	2K ₂ CrO ₄ = 2K ₂ O + Cr ₂ O ₃ + 1.5O ₂	8.08	12.4	333.4	87(K ₂ O) 273(Cr ₂ O ₃)			0.59	-800(K ₂ O) 1990(Cr ₂ O ₃)	1750(分解)(K ₂ O)
BaCrO ₄	253	4.5	700℃ 以上	2BaCrO ₄ = 2BaO + Cr ₂ O ₃ + 1.5O ₂	10.54	9	1289	133(BaO) 273(Cr ₂ O ₃)		—	难溶	1923(BaO) 1990(Cr ₂ O ₃)	
PbCrO ₄	323	6.1	600 (分解)	2PbCrO ₄ = 2PbO + Cr ₂ O ₃ + 1.5O ₂	13.46	8	~200	52(PbO) 273(Cr ₂ O ₃)		—	难溶	888(PbO)~2000(BaO) 1990(Cr ₂ O ₃)1475(PbO)	
BaCr ₂ O ₇	353	—		BaCr ₂ O ₇ = BaO + Cr ₂ O ₃ + 1.5O ₂	7.35	13.6		133(BaO) 273(Cr ₂ O ₃)		—	分解	1923(BaO)~2000(BaO) 1990(Cr ₂ O ₃)	
KMnO ₄	158	2.7	240 (分解)	2KMnO ₄ = K ₂ O + Mn ₂ O ₃ + 2.5O ₂	3.9	25	193	87(K ₂ O) 93(Mn ₂ O ₃)		99	6.4	-800(K ₂ O) 1650(Mn ₂ O ₃)	1750(分解)(K ₂ O)
PbO ₂	239	9.4	290 (分解)	PbO ₂ = PbO + 0.5O ₂	14.93	7	64.4	52	—	—	不溶	888	1475
Pb ₃ O ₄	686	9.1	加热时 分解	Pb ₃ O ₄ = 3PbO + 0.5O ₂	10.71	9	175	—	-0.28	—	不溶	327	1755
BaO ₂	169	5.0	700 (分解)	BaO ₂ = BaO + 0.5O ₂ BaO ₂ = Ba + O ₂	10.6 5.3	9 8	150	133	-0.1 -0.8	—	极少溶解	1923	~2000
Fe ₂ O ₃	160	5.3	1565	Fe ₂ O ₃ = 2Fe + 1.5O ₂	3.35	30	191	—	-0.12	—	不溶	1530	2740
MnO ₂	87	5.0	753	MnO ₂ = Mn + O ₂ MnO ₂ = MnO + 0.5O ₂	2.72 5.44	37 18	125	93(MnO)	-1.44(Mn) -0.37(MnO)	—	不溶	1242(Mn) 1650(MnO)	1900(Mn)
CuO	79	6.32	1148	2CuO = 2Cu + O ₂	4.96	13	37.5	—	-0.47	—	不溶	1083	2300
Sb ₂ O ₅	324	3.78	380 930	Sb ₂ O ₅ = Sb ₂ O ₃ + O ₂	10.1	9.9	230	167	—	—	0.3	650	1570

表11-2 一些可燃物及其氧化生成物的物理化学性质

序 号	可 燃 物	颜 色	原 子 量	比 重	粉末在空气 中的发火点 (°C)	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	由一克氧 燃烧的 可燃物重量	生 成 热				氧 化 物			备 注	
									一克分子 氧化物所 生成的热 量Q	$Q_1 = \frac{Q}{mA}$	$Q_2 = \frac{Q}{M}$	$Q_3 = \frac{Q}{n}$	分子式	分子量	熔 点 (°C)		沸 点 (°C)
1	铝(Al)	银白色	27	2.7	7800	660	~2500	1.12	393	7.3	3.7	79	Al ₂ O ₃	102	2030	~3000(分解)	表中 1) Q氧化 物的克分子生 成热,单位是 千卡/克分子
2	硼(B)无定型	棕色	10.81	2.3	7900	2050	(2550)	0.45	302	14.3	4.3	60	B ₂ O ₃	69.62	2450	(1500)	
3	镁(Mg)		24.3	1.7	550	651	1105	1.52	146	6.0	3.6	73	MgO	40.3	~2800	(~3100)	2) Q ₁ —1 克元素(可燃 剂)燃烧时放 出的热千卡 /克
4	硅(Si)	灰或黑色	28.1	2.3	7900	1490	~2400	0.88	208	7.4	3.5	69	SiO ₂	60	1713	(~2950)	
5	钛(Ti)	银白色	47.88	4.5	300~600	1800	(3200)	1.50	218	4.6	2.7	73	TiO ₂	80	1920	(~3000分解)	m—氧化物 分子中的元素 个数 A—克原子 量(1克) 3) Q ₂ —1 克氧化物生成 时放出的热量 M—氧化物 分子量 4) Q ₃ —氧 化物分子中的 每个原子所生 成热 n—氧化物 中的原子数 注:硫、硒、 碲等可燃物在 某些情况下也 可作氧化剂用
6	锆(Zr)	浅灰色	91.2	6.6	约400	1860	>2900	2.85	238	2.8	2.1	86	ZrO ₂	122	2700	(4300)	
7	碳(C)	灰黑色	12	2.2	700~850	3000	—	0.38	94	7.8	2.1	31	CO ₂	44	气体	—	
8	碳(C)	灰黑色	12	2.2	700~850	3000	—	0.75	26	2.2	0.9	13	CO	28	气体	—	
9	锌(Zn)	青白色	65.4	7.14	约500	419.5	908	4.06	83	1.3	1.0	41	ZnO	81	>1800	1973	
10	铈(Ce)	灰色	140.1	6.8	160	815	1400	4.38	233	1.7	1.4	78	CeO ₂	172	1930	—	
11	铈(Sb)	银白色	121.8	0.7	7600	630	1640	5.07	230	0.9	0.7	33	Sb ₂ O ₃	324	635	1570	
12	硫(S)	黄色	32.1	2.1	230	118	441	1.00	71	2.2	1.1	24	SO ₂	64	气体	—	
13	硒(Se)	红或灰色	79	4.81	加热燃烧	226	680	2.47	56	0.7	0.5	19	SeO ₂	111	340(升华)	—	
14	铬(Cr)	灰色	52	6.92	—	1800	2327	2.17	273	2.6	1.8	55	Cr ₂ O ₃	152	1990	—	
15	锰(Mn)	银白色	54.9	7.2	加热燃烧	1260	1900	3.14	93	1.7	1.3	46	MnO	71	1700	1900	
16	铁(Fe)	银白色	55.85	7.9	7500	1535	~2740	2.33	195	1.7	1.2	39	Fe ₂ O ₃	157.8	1565(分解)	—	
17	镍(Ni)		58.71	8.9	7550	1450	2800	3.66	58	1.0	—	—	NiO	74.71	2090	—	
18	铋(Bi)		209	9.8	加热燃烧	271	1560	8.7	136	—	—	—	Bi ₂ O ₃	466	820	—	
19	硫化铬(CrS)			4.1	1550	—	1.5	—	—	—	—	—	Cr ₂ O ₃	152	1930(气体)	—	
20	三硫化二锑Sb ₂ S ₃	灰色		4.6		548		2.36	339	1.4	—	—	Sb ₂ O ₃	64	656(气体)	1570	
21	五硫化二锑Sb ₂ S ₅			4.12		135	—	1.94	—	—	—	—	Sb ₂ O ₃	64	656(气体)	1570	
22	铌(Nb)		93	8.4	400(在氧中)	2415	3700	2.3	463	2.5	—	—	Nb ₂ O ₅	266.4	1520	—	
23	钽(Ta)		181	16.6	7400(氧化)	2850	5300	4.5	499.9	1.4	—	—	Ta ₂ O ₅	442	1470(分解)	—	
24	钼(Mo)		96	10.3	细粉是自燃的	2622	4727	2.0	184	1.9	—	—	MoO ₃	144	795	1155	
25	钨(W)		184	19.3	7500(纯氧中)	3380	4830	5.75	195.7	1.0	—	—	WO ₃	232	1473	1750(分解)	
26	碲(Te)		127.6	6.24	强烈燃烧	450	1380	3.99	79	0.62	—	—	TeO ₂	287.2	732	1390	

在氧化剂方面。虽然氧化剂的种类很多，但适合作为击发药的氧化剂并不多。因为，在击发药中所用的氧化剂要求其含氧量要丰富，分解温度要低且吸湿性要小。有关常用氧化剂的性能参数参看表 11-1。能够满足上述要求的氧化剂有氯酸钾、硝酸钡、硝酸钾、四氧化三铅等。但其中硝酸钡等含氧不太丰富，分解温度也比较高，一般不宜单独使用。因此常与氯酸钾混合使用，以调整反应过程中的燃速，增加击发药的火焰持续时间。

适合用于击发药的可燃剂大多为金属化合物，因为单质金属如Mg、Al、Sb、Si等在其燃烧时，虽能放出大量的热量和含有一定的固体粒子或残渣，但没有气体产物，不能得到足够的点火能力。非金属物质如S、C、P等以及其它有机物虽能产生大量气体，但在反应中缺乏大量的高温固体粒子，也不能满足点火能力方面的要求。有关常用可燃剂的性能参数参看表 11-2。

可燃剂使用较多的是锑的硫化物，如 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 。在击发药中一般常用三硫化二锑作为可燃剂，因它具有一定的硬度（莫氏硬度 2.5），当燃烧时可以产生大量气体和高温固体粒子，有利于改善击发药的感度和点火能力。

§ 11-3 含雷汞击发药

含雷汞、氯酸钾、硫化锑等成分，不同比例的击发药品种有很多，兹举例如表 11-3。

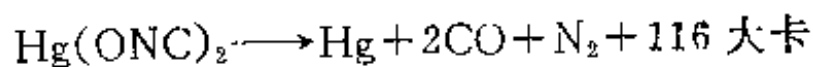
表11-3 几种含雷汞击发药的配方

成 分	配 方 1 (%)	配 方 2 (%)	配 方 3 (%)
雷 汞	15	25	35
氯酸钾	25	37.5	40
三硫化二锑	45	37.5	25
硝酸钡	15		

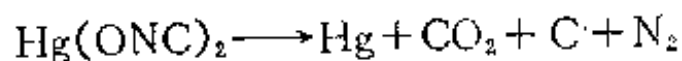
说明：配方 1 常用于引信火帽；配方 2 常用于各种枪弹火帽。

在火帽中装填上述含雷汞击发药的作用机理，可以认为：当具有一定冲能的击针刺入火帽时，部分的针刺能量作用于击发药，而产生冲击和相互间挤压与摩擦作用，结果使在击针附近的药剂中产生“热点”。由于击针继续运动受到药剂的阻力，因此药剂深处形成更多的“热点”。当热点的温度足够高（450℃以上），并维持 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 秒时，击发药发生爆炸反应。

击发药的爆炸，首先是容易分解的成分开始分解。如雷汞当受到 0.08 公斤/厘米²的撞击时，就开始分解面发生爆炸。

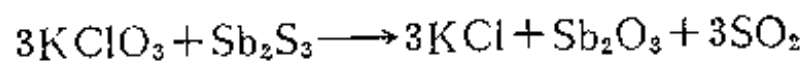
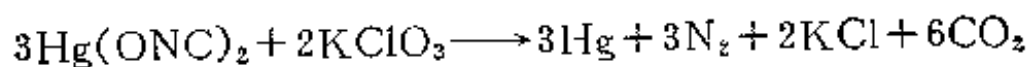


或

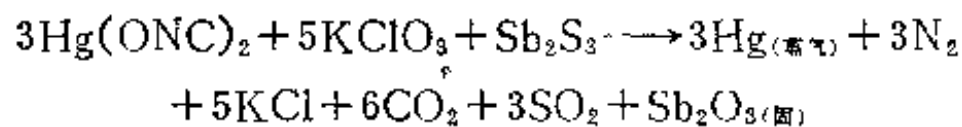


由于雷汞爆炸的结果，氧化剂和可燃剂随之相继开始燃烧反应。

击发药的分解反应方程式为：



以上两式合并即:



上述含雷汞击发药, 虽有感度适合, 容易调整, 有足够的点火能力, 具有一定的安定性等优点, 但它亦存在严重缺点, 即具有发火后分解产物对药筒及膛壁较大的腐蚀性, 降低了武器的使用寿命和精度。

从上述含雷汞击发药的分解反应, 可以看出。分解产物中气体部分如 CO_2 、 SO_2 、 N_2 等, 因其比重较小, 容易被引燃的发射药带出。而 Hg 在高温下呈蒸汽状态, 因其比重较大, 不易带出, 当其冷凝时, 易附在膛壁上与金属生成汞齐。且汞齐极易脱落, 故对膛壁以及药筒均产生腐蚀(如生成斑疤)作用。

KCl 在高温下是液体, 也易附在膛壁上, 当其冷却后吸收空气中的水分而游离出 Cl^- 离子, 对膛壁产生腐蚀作用。

未反应的 Sb_2S_3 , 在高温下呈炽热的固体颗粒, 以高速喷射到膛壁上, 对膛壁亦可产生机械的破坏作用或烧蚀现象。另外, 药剂发火后也可能生成 K_2SO_4 和 K_2SO_3 等, 它们对膛壁都有一定的侵蚀作用。

上述作用降低了炮膛或枪械的射击精度和使用寿命。因此, 含雷汞击发药分解产物的腐蚀作用, 特别是雷汞生产带来污染以及治理汞害复杂等缺点, 限制了它的使用。由此, 而出现了无雷汞击发药和无腐蚀或无锈蚀击发药。

§ 11-4 无雷汞和无锈蚀击发药

无雷汞击发药的起爆药成分, 可以用氮化铅、二硝基重氮酚、三硝基间苯二酚铅等代替雷汞。但是由于上述三种药剂的机械感度都比雷汞低, 影响击发药的感度。故需配以少量四氮烯起爆药改善击发药的感度。四氮烯虽然机械感度较高, 但起爆力和点火能力较弱, 结晶呈细粉状, 假密度小, 流散性差, 故其含量不宜过多。

以氮化铅与四氮烯代替雷汞的击发药组成和配比如表 11-4 所示。

根据实验得知, 在氮化铅与四氮烯类型的无雷汞击发药中, 氮化铅的含量若超过 20% 以上时, 则会产生猛度过大的缺陷。因此, 一般在 17% 左右较好; 四氮烯的含量在 3% 左右可满足性能的要求, 氯酸钾与硫化锑的配比均以近似 1:1 较宜。

值得注意的是, 以氮化铅为起爆药的击发药, 要考虑在高温、高湿条件下, 与铜作用生成敏感的迭氮化铜的问题, 它对火帽的长期存放是不利的。

以三硝基间苯二酚铅与四氮烯起爆药代替雷汞的击发药组成和配比如下:

成 分	配 方 1 (%)	配 方 2 (%)
三硝基间苯二酚铅	22	20
四氮烯	4	5
硫化锑	40	37.5
氯酸钾	34	37.5

表 11-4 无雷汞击发药的组分配比

成 分	配 方 1 (%)	配 方 2 (%)	配 方 3 (%)
氮 化 铅	17	13	7
四 氮 烯	3	3	—
硫 化 锑	33	42	45
硝 酸 钾	47	—	—
氯 酸 钾	—	42	33
硫 氰 酸 铅	—	—	15

三硝基间苯二酚铅的点火能力强而机械感度低,四氮烯对机械作用敏感而起爆力弱,将此两种成分混合,则既对冲击有适当的感度,又有足够的点火能力。同时两种起爆药都不与金属作用,且四氮烯爆炸分解时生成碱性气体,可以中和其它成分所生成的酸性产物,故改善药剂对膛壁,枪械的腐蚀性。

无锈蚀击发药

含雷汞击发药以及上述无雷汞击发药,它们的分解产物,对膛壁、枪壁腐蚀性最大的是氧化剂氯酸钾分解产生的 KCl 或由 KCl 冷却后吸收空气中的水分溶解,而游离出 Cl^- 离子。因此,无锈蚀击发药除取代雷汞外,还需取代产生 Cl^- 离子的氧化剂氯酸钾。

取代氯酸钾可以考虑用硝酸钡 $Ba(NO_3)_2$ 。有关 $Ba(NO_3)_2$ 与 $KClO_3$ 的理化性能可参考表 11-1。从表 11-1 可以看出, $Ba(NO_3)_2$ 比 $KClO_3$ 的熔点高。所以 $Ba(NO_3)_2$ 分解反应需要较高的温度即所需热量要多。另外 $KClO_3$ 分解反应为放热反应 (0.08 千卡) 而 $Ba(NO_3)_2$ 为吸热反应 (-0.40 千卡),特别是起爆剂为负氧平衡,其反应也需要一定的氧量,因此,选用 $Ba(NO_3)_2$ 为氧化剂在保证药剂的充分分解是有一定影响。因此,尚可考虑采用更强的氧化剂 PbO_2 等加以弥补。

无锈蚀击发药的起爆药成分,一般是以三硝基间苯二酚铅与四氮烯的混合物代替雷汞。

可燃剂可以选用 $Pb(CNS)_2$ 、 $Fe-Si$ 、 $Ca-Si$ 、硼、铝、锆粉等。

氧化剂除 $Ba(NO_3)_2$ 外,还可用 Pb_3O_4 、 PbO_2 、 BaO_2 、 $Pb(NO_3)_2$ 等。

根据有关无锈蚀击发药的组分配方资料,可归纳如表 11-5。

表11-5 无锈蚀击发药组分与配比

成 分	配 方 1 (%)	配 方 2 (%)	配 方 3 (%)	配 方 4 (%)
三硝基间苯二酚铅	38	38	37	38
四氮烯	3	3	3	3
硝酸钡	—	—	30	46
硝酸钾	44	—	—	—
四氧化三铅	—	44	—	—
二氧化铅	—	—	5	5
泰安	—	—	5	—
硫化锑	15	15	15	—
锆粉	—	—	5	—
Ca-Si	—	—	—	8

在上述无锈蚀击发药中,三硝基间苯二酚铅是一种起爆药,在火帽中它接受外界的机械冲击,因而促使药粒之间产生摩擦作用而发火,它的最适宜的重量比为 35~37%。四氮烯在混合组分中也是一种起爆药,加入少量四氮烯可使三硝基间苯二酚铅更易于发火。硝酸钡是常用的氧化剂,二氧化铅是更强的氧化剂。泰安是一种良好的炸药,加入击发药中用以提高火焰温度。硫化锑是常用于击发药的可燃剂。

另外,国外还有用以下击发药的配方。

用 途	(%) 成 分	三硝基间 苯二酚铅	二硝基重 氮 酚	四 氮 烯	硝 酸 钡	硫 化 铋	铝 粉
德7.62毫米反坦克弹火帽		11.2	/	2.28	73.60	8.12	4.76
美11.43毫米辛格手枪弹火帽		18.70	16.45	/	44.82	20.03	/

有关击发药的配方可参考本章表 11-6, 表 11-7。

表11-6 其它各种击发药之配方

序号	成 分	含 量 (%)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	雷 汞	25.0	30.0	50.0	40.0	30.0						
2	斯蒂芬酸铅						40		40	40	11	38.5
3	四氮烯					15.0	1.0	3.0		2.0	2.0	3
4	二硝基重氮酚						4.0	39.0				
5	硝酸钡	25.0	35.0	30	46				35		74	38.5
6	氯酸钾					25						
7	二氧化铅	25							5.0			
8	碳酸钡		6.0									
9	特屈儿				5.0							
10	硫化铋	15	25	20	9.0	30					8	10
11	玻璃粉		4.0				19.0	19.0		20		
12	硫氰化铅						7.0	7.0		8		
13	硅化钙								20			
14	硝酸铅						29	34		30		
15	铅										5	
16	硅铁											10

表11-7 国外专利介绍有关击发药的配方

序号	成 分	成分百分率 (%)	注	序号	成 分	成分百分率 (%)	注
1	三硝基间苯二酚铅 硝酸铅或硝酸钡 硫化铋 玻璃粉 迭氮苯	20~25 30~35 5~3 <20 0.25~1.0	美国专利	4	雷 汞 硝酸钡 硫化铋 硅化钙 二氧化铅	38 30 15 10 7	法国专利
2	氯酸钾 硫氰化铅 亚铁氰化铅	50 10 40	法国专利	5	三硝基间苯二酚铅 四氮烯 硝酸铅 硫化铋 硅化钙	35 5 35 20 5	
3	碱性三硝基间苯二酚铅 硝酸钡 硫化铋 硝化棉 四氮烯	37~43 39~45 9~13 4~8 1~5	美国专利	6	氯酸钾 石棉纤维 石 油 蓖麻油 硝基甲苯	85克 1.5克 8.5克 0.5克 4.5克	波兰专利

(续)

序号	成分	成分百分率 (%)	注	序号	成分	成分百分率 (%)	注
7	三硝基间苯二酚铅 四氮烯 硝酸铅 硫代氰酸铅 玻璃粉	38 2 30 8 22		10	四氮烯 二硝基重氮酚 碱性氯化铅 硝酸钡 二氧化铅 玻璃粉	4~7 15~20 6~12 20~30 12~20 20~28	
8	三硝基间苯二酚铅 磷酸铅 硝酸铅 玻璃粉	50 30 20	美国专利	11	四氮烯 二硝基重氮酚 硝酸钡 硫化锑 过氧化铅 硅化钙	1~4 12~18 25~40 8~18 15~25 8~20	美国专利
9	三硝基间苯二酚铅 硝酸钡 硫化锑 硅化钙 四氮烯	26克 45克 7克 14克 4克	英国专利 (针刺火帽装药)				

§ 11-5 几种混合起爆药

两种起爆药的混合物在适当的比例时, 不仅会兼有二者的长处, 避免了二者的短处, 而且有时比任一组分单独使用时的起爆力更大, 因而使极限药量降低。属于这一类混合起爆药的实例也很多。如: 据乌尔班斯基的资料介绍:

氯化铅	80%
三硝基间苯二酚铅	20%

它们的机械混合物爆轰成长期短, 与氯化铅相近。对特屈儿的极限药量与氯化铅相同, 它的热感度高, 其爆发点为 283°C (比氯化铅低)。可作毫秒雷管的点火头或雷管装药。

又如, 在结晶氯化铅 (最好为羧甲基纤维素氯化铅) 中混入 2~3% 四氮烯, 可增加针刺感度, 用作针刺雷管装药, 减少针刺药工艺缩小针刺雷管体积; 氯化铅 (15~30%) 与雷汞 (70~85%) 的混合物, 感度近于雷汞而起爆力近于氯化铅; 氯化铅与二硝基间苯二酚铅的混合物, 可得到良好的火焰感度等等。类似上述两种或两种以上起爆药的混合物, 具有较大的优越性, 因此, 也是值得注意的一类起爆药。

§ 11-6 击发药和混合起爆药的混制方法

制造击发药或混合起爆药的方法, 可以分为干混、湿混、混合结晶等。

1. 干混法

大多数的击发药都是采用干混法制成。如雷汞、氯酸钾、硫化锑等组分的混合。干混法是将混合起爆药的各个组分在干燥状态按一定比例放于纸鼓 (或混药鼓) 中进行混合。纸鼓安装在防爆室内, 由室外的电动机经减速装置带动以约 20 转/分的速度转动纸鼓。纸鼓的构造如图 11-1 所示:

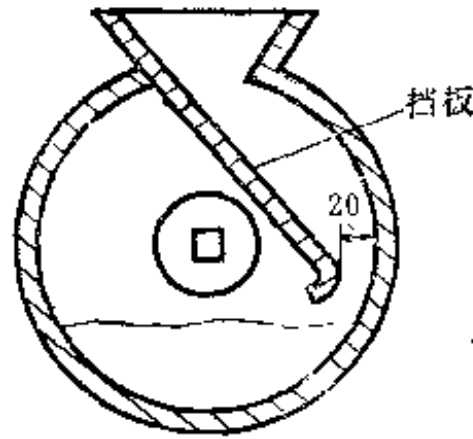


图11-1 混药纸鼓

它可以按正、反两个方向转动。当物料放入纸鼓中，按正转方向转动，以使物料混匀；在混匀后反转纸鼓，则物料由鼓中倒出。

这种混合方法可以将各种物理、化学性质不同的成分混合起来，它的应用范围比较广泛。但是，干混法处理的是干燥状态的起爆药，所以安全性较差，如起爆药的感度大，混合过程容易产生静电等。干混法在混制比重相差较大的组分时，不易混制均匀。特别是在向外倒药时，比重大的容易先落下来，结果影响混合药的均匀性。

2. 湿混法

这种方法是在欲混合的组分中，加入适量的水（或其它液体），以提高混制过程的安全性。这种方法虽也有被采用，但因效率低，适应性小，如有溶于水的组成，则不能应用，所以用的不广泛。

3. 混合结晶法

这种方法是先将一种组分悬浮于另一组分的原料溶液中，当另一组分化合生成时，两种结晶便均匀的掺合在一起。例如将四氮烯晶体悬浮于硝酸铅溶液中，在适当的条件下，加入氯化钠溶液，则形成四氮烯-氯化铅的混合物。

上述三种混合方法各有其特点，两种以上组分的击发药混合大多采用干混法。而对两种组分的混合起爆药，采用混合结晶法较好，它可以提高混合过程的安全性；所得混合物易均匀，每次投料量亦可增多。但这个方法在使用上也受到一定的限制。例如，混合组分中的某一组分在反应系统中能够分解或形成新的化合物，则不能用这种方法混合。

第十二章 针 刺 药

§ 12-1 针刺药的概述

当火帽或雷管其输入激发源来自针刺作用时，我们称这种火工品为针刺火帽或针刺雷管。引信碰击目标时，靠针刺作用刺发火帽，引起雷管爆轰。地雷或反坦克雷等，也是多用针刺火帽作为激发源。这些火工品的上层，一般是必须装入对针刺敏感的针刺药。目前国际上和国内都是用混合针刺药，尚未发现有单一的针刺药。

由于针刺药的特性是受到一定的针刺作用能发火，且有足够的点火能力和猛度以引起单质起爆药爆轰。因此，对针刺药的要求如同击发药一样，应具有适合的针刺感度，足够的点火能力，适当的猛度。但是，由于针刺药装在引信火帽或引信雷管中，故膛内安定性（主要是发射时受高加速作用）和化学安定性（受热，与容器金属构件的相容性）也是很重要的。对其爆发后固体炽热残渣或对炮管腐蚀性一般无特殊要求。许多击发药均可作为针刺药用。例如，无腐蚀无雷汞击发药或含雷汞击发药，均可作为针刺药。但一般的针刺药不一定能用作击发药。

§ 12-2 针刺药的组成

针刺药与击发药的组成很相似。主要由起爆药，可燃剂和氧化剂，有时要加入钝化剂或敏化剂等机械混合制成。常用的雷汞、氮化铅和三硝基间苯二酚铅等作为起爆药组份，敏感剂是四氮烯，可燃剂则多用硫化锑、硫氰化铅、硅粉、硅铁粉或铝、镁粉等。氧化剂一般是硝酸钡、硝酸铅，氯酸钾等。氮化铅起爆药作用时间短、猛度大、点火能力不强，容易破坏传火对象。因此，针刺药中常混入四氮烯以增强针刺感度外，常常需要混入一定比例的三硝基间苯二酚铅或双铅盐，以增强点火能力。

氮化铅、雷汞和三硝基间苯二酚铅在一定的针刺能量下能发火。例如， $E=50 \times 20$ 克·厘米的针刺能量下，三硝基间苯二酚铅能发火。在 $E=50 \times 15$ 克·厘米的能量下，氮化铅能发火。含有 5% 四氮烯和 95% 的氮化铅的混合药，当 $E=50 \times 20$ 克·厘米时能 100% 发火。为了保证发火可靠，加入少量四氮烯是非常必要的。针刺药的针刺感度主要取决于四氮烯的含量，猛度的大小取决于氮化铅或雷汞的含量。三硝基间苯二酚铅的作用主要是影响火焰长度，但含量过多，也会影响一定的猛度。其它如氧化剂以及粘合剂等的作用，与在击发药中的作用相同。

针刺药的化学质量，应该包括配比的准确程度、百分含量、各组分之间的配伍性。因此，最好用差热分析 (DTA) 或真空安定性分析法鉴定其相容性。

针刺药可分为两类：含雷汞类和不含雷汞类。含有雷汞的针刺药根据雷汞含量又可分为三种，不含雷汞的针刺药归纳为二种，所以针刺药可分为五种：即含雷汞 15%；25%；50%。含氮化铅的针刺药和不含雷汞或氮化铅的针刺药等，参看表 12-2。

现将美军三种较典型的针刺药配方列于表 12-1 以供参考。

表12-1 美军典型针刺药

型 号	组 成 分 含 量 (%)					
	四氮烯	碱式斯蒂芬酸铅	氮化铅	硫化锑	硝酸钡	铝 粉
NOL-130	5	40	20	15	20	
NOL-60	5	60		10	25	
PA101	5	53		10	22	10

NOL-130 是美海军用的比较广泛的针刺药。使用碱式斯蒂芬酸铅,其流散性能较(正)斯蒂芬酸铅好。我国针刺药的品种较多,其中有代表性的配方及性能如表 12-2 所示。

表12-2 针刺药及其针刺感度

序 号	组 分 (%)								针 刺 感 度		
	雷汞	氯酸钾	硫化锑	硝酸钡	氮化铅	斯蒂芬酸铅	四氮烯	过氯酸钾	锤重 (克)	上 限 (厘米)	下 限 (厘米)
1	15	25	45	15					100	7	0.5
2	15	25	45	15					200	4	0.5
3	25	37.5	37.5						200	4.5	0.5
4	25	37.5	37.5						100	6	0.5
5	50	25	25						100	6	0.5
6	50	25	25						200	3	0.5
7			41	18	9	27	5		100	7	0.5
8			37		8	15	5	35	100	8	0.5
9			24	20		51	5		—	—	—
10					96		4		—	—	—

近年来,我国也有采用结晶氮化铅与四氮烯的机械混合物,作为敏感的针刺药,发火能量在 12×8 克·厘米。同时,也发展了含羧甲基纤维素氮化铅与四氮烯共沉淀的针刺药。它是一种氮化铅包复在四氮烯晶体外部的共沉淀混合物。其发火能量可达到要求。这种针刺药比之机械混合物要好。

第五篇 复盐类起爆药

近十几年来文献资料报导了多种复盐类起爆药。所谓复盐又称重盐是由两种或两种以上的简单盐类所组成的晶体化合物。复盐类起爆药的特性是既具有类似氯化铅的威力性能,又具有斯蒂芬酸铅的火焰敏感性,或具有其它某些方面的双重特性。因此,这类起爆药引起人们的极大重视。关于复盐类起爆药的典型例子已在第九章做过介绍。本篇将重点介绍包结化合物起爆药和络合物起爆药。

第十三章 包结化合物起爆药

§ 13-1 包结化合物起爆药的概述

五十年代前后,在无机和有机化学的领域内,出现了一门叫做包结化合物也称做包合化合物。它被应用于分离化学性质相近而几何构型不同的物质及催化的工业过程。而它们在化学理论研究中更为重要。在起爆药中也不断发现了不少具有双重感度性能的包结化合物起爆药。

从现有文献资料介绍,较早报导具有包结化合物形式的起爆药是1921年提出的迭氮化铅与若干种硝基酚类的复盐。但大量报导则是五十年代以后。

包结化合物是指某种类型的单个或多个分子,包结于(或包合于)另一种类型的分子所构成的晶格(结晶质点的点阵结构)或晶格中孔穴而形成的一类化合物。

人们为什么要把起爆药制成为一种类型的分子,包结于另一种类型的分子构成的晶体点阵中,而成为包结化合物呢?随着武器品种的发展,给起爆药提出了很多不同的要求。可是单质起爆药又受到了本身的限制。即一种起爆药具有一定的理化和爆炸性能,另一种起爆药具有另一种理化和爆炸性能。也就是说,按其使用要求,各有其长处和短处。到目前为止,尚未发现有一种起爆药是十分完备的。因此,为了满足武器发展对起爆药的要求,在使用时就要采用混合的方法,将几种起爆药机械的混合以取长补短。或者象在复合火焰雷管中装药的方法,先装入对火焰不敏感而起爆力大的氯化铅,然后在氯化铅的上面再装入少量对火焰敏感的三硝基间苯二酚铅,以弥补氯化铅的不足。象这样的解决方法或机械的混合方法,势必引起一系列的问题。如均匀性,工艺变得复杂,操作更增加不安全因素等等,特别是均匀性不好,对爆炸性能也有不同程度的影响。

包结化合物起爆药在很大程度上为解决这个问题提供了条件。按其晶体构型来说,可以认为基本上克服了机械混合或两次装药带来的缺点。当然包结化合物也有其本质上的一些弱点。但这种在均相溶液中共同沉淀出来的晶体总是较机械混合的,在使用性能上更为

优越。

包结化合物的出现和发展, 预计将会给起爆药的发展增加了新的研究途径和方向。

§ 13-2 包结化合物的特性及分类

包结化合物, 这一名词是在二十世纪四十年代才出现于科学文献中。它一出现就以其种种特殊的现象, 引起人们的很大兴趣。尽管目前对于这类化合物的研究还只是初步积累材料的阶段, 但是已经可以明显地看出它在理论上的重要意义。而在实际应用上则更有其广泛而独特的用途。

1953年F. 克莱末 (Cramer), 发表了有关包结化合物的论文, 提出包结化合物是一种单一类型的化合物, 它是一种分子将另一种分子立体的包围于自身之中, 被包围的分子一旦被包围于牢固的晶格之中, 就不再离开其位置, 虽然在这种包围中被包围分子没有与构成网状晶格的分子直接结合 (通常在被包围分子与网状晶体分子之间不存在任何键), 但是构成包结化合物的一对化合物 (或分子) 间是以晶格孔穴之间的包结 (或包藏) 的形式, 而形成的一类化合物。这类化合物的形成, 既不决定于化学亲合力而结合, 也不决定于基团之间的选择力而结合, 而是以结晶的空间点阵结构关系相结合。当然, 形成包结化合物时, 分子间的作用力或化学亲合力也是有的, 但主要的是化合物组分的立体构型。因此, 可以认为, 包结化合物是多个完整的分子, 彼此是按空间关系相结合的化合物。而其中原来每种分子的价键结构保持不变。简而言之, 即是将一种类型的一个分子或多个分子, 包藏于由另一种类型的分子所构成的孔穴或晶格之中, 而形成的新的化合物称为包结化合物。

1964年莱·曼得柯尔 (Lyon, Mandelcorn) 著的“非化学计算比化合物”一书中, 提出包结化合物的含义, 即包结化合物的组成和结构, 最好是把它当作一种或几种组分的几何点阵来考虑。这些组分可以是分子、原子或离子。更为形象地将构成包结化合物的一对化合物解释为, “宿主与寄生”类型分子化合物。这种“宿主-寄生”类型分子化合物的组成中, 有一个成分是“宿主”结构 (或称载体), 它提供能使“寄生”分子留宿的空间或孔穴, 对“寄生”分子的大小和形状有一定限制, 它必须适应孔穴的大小和形状。

由此不难看出, 形成包结化合物必须具备两个先决条件: (1) 网状晶格或分子必须具有足够大的孔穴, 如果一种分子嵌入另一种分子时, 则必须有象分子那样大小的孔穴。分子晶格中的孔穴不必预先存在, 可以在加成反应或形成包结化合物反应过程中同时形成; (2) 被嵌入分子的大小应与孔穴相适应。因此, 立体构型具有决定性的意义, 立体关系的适应在这里起着化学反应性能的作用。

应该指出, 现在对包结化合物的认识仍是很肤浅的, 有关包结化合物的理论仍未系统化, 还有很多现象没有得到解析。诸如, 包结化合物的形成问题以及形成真正包结化合物的鉴定问题, 有时甚至要测定有机分子化合物的结构都是非常困难的。

包结化合物可以在两个或两个以上组分混合之后形成, 而尤易在饱和或过饱和溶液中, 混合组分可以在共沉淀过程中形成。甚至有时在简单的粉碎作用中, 或者是当将一种物质凝结在另一种物质上时, 也可能获得包结化合物。然而, 真正与包结化合物有关证据的获得, 也是很不容易的。

研究包结化合物的方法, 要求采用特殊的, 在某些场合与一般有机物质的研究方法有

着显著不同的方法。除了用化学方法外,物理方法的利用有着重要的意义。 α -射线衍射分析方法在其中居有首要的地位。这个方法在今天仍是能够精确地测定微小分子或晶格的立体结构,并且能正确地证明晶格孔穴存在的唯一方法。

其次,研究包结化合物,也可以采用吸收光谱法,来探讨被包围于孔穴中物质的性质。

应当指出,在包结化合物起爆药这门新的领域中,对这类新起爆药的研究,除应用 α -射线衍射分析外,在很大程度上尚需借助于起爆药的爆炸性能试验来鉴别。

根据上述包结化合物的特征,可以将包结化合物分成下列三类:

(1) 晶格包结化合物,这类化合物其孔穴不必预先存在,可以在形成晶格时产生孔穴。按照孔穴的形状,可分为隧道型和笼型两种。

(2) 分子包结化合物。

(3) 由高分子物质生成的包结化合物。现分述如下:

1. 晶格包结化合物,就是指在结晶过程中形成的包结化合物。这种包结化合物分为隧道形包结和笼形包结。我们这里简单介绍笼形包结化合物。

笼型包结化合物:根据H. M. 鲍维尔的工作,认为笼型化合物是一种特殊型式的分子化合物。其中一个组分形成一个笼以包围另一个组分。

如图13-1为正常的笼型化合物(左)及拉长了的孔穴(右)的图形。图13-1中表示笼形网状结构。在这样大的网状结构存在着孔穴,其中完全能够包藏较小的分子。网圈防止了它们的逸出。在这种结构中,被包围分子被限制在确定的地方,因而电子云密度集中于笼子的中心处。

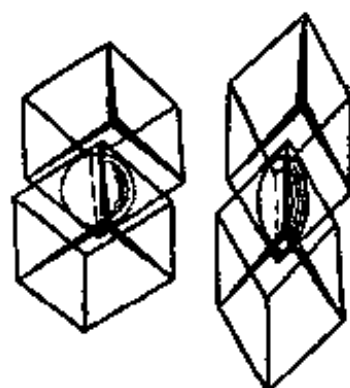


图13-1 正常的笼形化合物(左)及拉长了的孔穴(右)的图形

晶格包结化合物的特征,是在溶解时分解成为组成成分,在溶解的同时,包围晶格也就破坏了。

2. 分子包结化合物,在单个分子内含有孔穴的物质,能以形成包结化合物的载体,如环糊精属于这一类化合物。实验发现,糊精的晶胞可以包围外来分子达30% (重量)。这表明外来分子能够被安置在已经存在的孔穴之中。可以把相当大的环内的空隙看作是孔穴。所以,可以认为糊精的环状结构中,孔穴是预先存在的,这里所指的不是晶格间的而是分子结构内的孔穴,因此被包围的分子数量可以是很大的。这种环状糊精结构即使在溶解时仍保持其孔穴,即在溶液中仍旧能够保持住外来分子。因此,这种包结分子很安定,即使在沸水中解离了,冷却后又有可能恢复原状。

3. 高分子物质的包结化合物,大家知道,大多数的高分子化合物都具有膨胀性。在溶剂中高分子物质被溶胀成胶团。在溶胀的胶团中,有可能被包围进其它物质。这种型式的化合物叫高分子物质的包结化合物。形成这类化合物中,比较明显地是纤维素。纤维素能被碱剧烈地溶胀。而在溶剂中溶胀的纤维素,其分子中可能包围其它物质。根据实验分析,在纤维素中能包藏烃类。大概6个纤维素分子可引进一个环己烷分子。可以解释为烷分子是被包围于纤维素的纤维质分子之间。在许多高分子物质中都可碰到这类包围现象。应当指出,高分子物质的这类包围现象,并非都是真正的包结化合物,有的可能是局部的加成物。

§ 13-3 包结化合物的生成条件及其生成过程

通常制备包结化合物是采用多种分子化合物的共沉淀方法。例如, 要将 A 组分与 B 组分包结, 其中一个组分作为沉淀的载体, 其沉淀时将另一组分嵌入这种载体中。沉淀的过程是复杂的, 我们这里所说的共沉淀法是指当沉淀发生时, 其它杂质的影响比较少的情況下均匀共沉淀的过程。

共沉淀形成包结化合物时, 一般是以嵌入载体或包复和离子取代的形式出现。归纳起来, 在满足下述三个条件时, 有可能形成包结化合物或类似包结化合物的二元化合物的复盐。

(1) 晶格或分子必须具有孔穴, 且被嵌入载体的分子大小应与孔穴相适应。

(2) 在离子晶体中, 两种类质同晶的物质, 晶格类型要相近或相同, 离子半径相差不应超过 25%。离子取代前后其离子总电价不变, 离子与基团间的键与极化性要相同。

(3) 将一种物质的晶在另一种物质的溶液中包复成长, 即采用所谓包复沉淀法, 亦有可能生成包结化合物或类似包结化合物的二元化合物的复盐。

不满足上述条件的共沉淀过程中, 往往能形成晶体间的吸附, 特别是在有粘性的晶形控制剂的共沉淀过程, 这时一组分并不是被嵌入另一组分的晶格构造中, 而是吸附在另一组分的晶体表面。

包结化合物的共沉淀过程, 基本上亦遵循一般晶核生成和晶体成长过程的普遍规律。有关晶核生成和晶体成长的基本原理, 参看本书第二篇有关内容。

§ 13-4 包结化合物起爆药的实例

纵然目前对包结化合物的知识仍处在积累材料阶段, 但是, 在实践中人们已经把这类化合物应用在起爆药领域, 提出了一系列具有良好起爆性能或在某些方面具有特殊性能的包结化合物或二元化合物的复盐起爆药, 归纳起来主要有如下几种。

一、苦味酸铅与氯化铅的包结化合物起爆药

苦味酸炸药与氯化铅在一定条件下, 包结成一种化合物, 这种化合物具有氯化铅与苦味酸的某些特性, 是一种新起爆药。 α -射线及爆炸性能的研究证明, 这种包结化合物起爆药是以碱式苦味酸铅为主晶结构 (作为载体), 大量氯化铅被嵌入主晶点阵结构中, 而不改变主晶的物理状态。但是又经证明, 氯化铅分子的被嵌入, 有一定的界限。4 分子的主晶碱式苦味酸铅, 最多只能嵌入 13 个分子氯化铅, 过多则可在显微镜下观察出有游离未结合的氯化铅结晶, 这样就保留氯化铅所具有的危险性。其最好的比例是 11 个分子氯化铅对 4 个分子碱式苦味酸铅的包结化合物, 这样能很好的满足主晶点阵结构, 而避免游离的氯化铅结晶。

据报导此种碱式苦味酸铅与氯化铅的包结化合物起爆药, 具有制造容易, 性能稳定, 与铜接触不生成危险的氯化铜。起爆能力比糊精氯化铅大, 静电感度比聚乙烯醇氯化铅、羧甲基纤维素氯化铅低, 同时它对火焰比较敏感, 在雷管中可以不用对火焰敏感的斯蒂芬酸铅。

属于碱式苦味酸铅与氯化铅包结化合物起爆药的品种可以有很多种, 兹举以下三例以示其制备方法及有关性能比较:

〔例 1〕〔4(碱式苦味酸铅·丙酸铅·硝酸铅·氯化铅)·11 氯化铅〕:

在 60~70°C 和不断搅拌下, 将氢氧化钠和丙酸钠的水溶液加入到苦味酸钠水溶液中。在 5 分钟以上时间中加入硝酸铅水溶液, 于 60~70°C 加热 10 分钟, 在 5 分钟以上时间内加入氯化钠水溶液。在不断搅拌下于 60~70°C 加热 15 分钟, 过滤、洗涤和干燥。

当硝酸铅加入以后, 生成碱式苦味酸铅的三重盐结晶——(碱式苦味酸铅·丙酸铅·硝酸铅)。此结晶悬浮于溶液中。

氯化钠加入后, 上述三重盐结晶溶解, 生成含有氯化铅的四重盐 (碱式苦味酸铅·丙酸铅·硝酸铅·氯化铅), 同时继续生成大量的氯化铅, 这些氯化铅被嵌入四重盐的结晶点阵结构中, 最后生成〔4(碱式苦味酸铅·丙酸铅·硝酸铅·氯化铅)·11 氯化铅〕。

〔例 2〕〔4(碱式苦味酸铅·醋酸铅·硝酸铅·氯化铅)·11 氯化铅〕:

溶液号数	溶解物	数量(克)	溶于
I	苦味酸	9.2	300毫升H ₂ O
II	氢氧化钠	4.0	50毫升H ₂ O
	醋酸钠	6.0	
III	硝酸铅	50.0	150毫升H ₂ O
IV	氯化钠	9.75	100毫升H ₂ O

在 60~70°C 和不断搅拌下, 将 II 加入 I 中, 在 5 分钟以上时间内加入 III。在 60~70°C 加热 10 分钟, 在 5 分钟以上时间中加入 IV, 在不断搅拌下于 60~70°C 加热 15 分钟。过滤、洗涤和干燥。

〔例 3〕〔3(碱式苦味酸铅·醋酸铅·氯化铅)·11 氯化铅〕:

溶液号数	溶解物	数量(克)	溶于
I	苦味酸	9.2	300毫升H ₂ O
II	氢氧化钠	4.5	50毫升H ₂ O
III	醋酸铅	6.0	150毫升H ₂ O
IV	氯化钠	9.75	100毫升H ₂ O

在 60~70°C 和不断搅拌下, 将 II 加入到 I 中, 在 5 分钟以上的时间内加入 III, 在 60~70°C 加热 10 分钟。在 5 分钟以上的时间中加入 IV。不断搅拌下在 60~70°C 加热 15 分钟, 过滤、洗涤和干燥。

上述三例起爆药性能的比较:

猛 炸 药	糊精氯化铅 (克)	RD-1333氯化铅 (克)	例 1 (克)	例 2 (克)	例 3 (克)
RDX	0.35	0.25	0.25	0.25	0.25
特屈儿	0.35	0.25	0.25	0.25	0.25
奥克托金	1.05	0.65	0.85	0.75	0.75
泰安	0.35	0.25	0.25	0.25	0.25

说明: 表中数量是使 0.90 克猛炸药完全起爆所需起爆药的最小数量, 实验是在直径 0.21 英寸, 长 0.70 英寸的黄铜帽中进行。

碱式苦味酸铅与氯化铅包结化合物起爆药的其它品种性能比较, 列于表 13-1 以供参考。

二、苦味酸铅与其它铅盐的包结化合物起爆药

苦味酸与其它铅盐（作为加合盐）如乙酸铅、次磷酸铅、氨基硝酸铅、氯酸铅、氯化铅、甲酸铅以及丙酸铅等混合。以硝酸铅作为共沉淀剂，可生成碱式苦味酸铅的包结化合物。随反应条件及情况的不同而生成一碱式、二碱式、三碱式化合物的三重盐或四重盐。这些化合物都具有起爆性。1965年英国专利提出，将这种生成的重盐化合物作为弹药的底火、雷管、传火管以及电点火管用的起爆药。这种起爆药的主要特点是使用安全，可用以代替斯蒂芬酸铅，既保证有足够的感度，又保有良好的起爆效果。

属于苦味酸铅与其它铅盐共沉淀生成的包结化合物，其品种比较多，现举其中几例说明它们的制备方法和主要性能。下列所举产品中，所谓一碱式即包含1分子 $Pb(OH)_2$ ；二碱式即2分子 $Pb(OH)_2$ ；三碱式即3分子 $Pb(OH)_2$ 。三重盐即以苦味酸铅为主晶结构（或载体）嵌入三种铅盐的化合物；四重盐即嵌入四种铅盐的化合物。

表13-1 碱式苦味酸铅与氯化铅包结化合物的品种、性能与常用起爆药性能的比较

名 称	爆发点 (°C)	晶 形	静电感度 (伏/微微法)		冲击感度 (50%爆 炸时落 高,英寸)	极限起爆药量 (克)			
			0/5发火	5/5发火		黑索金	特屈儿	奥克托金	泰安
4(碱式苦味酸铅·醋酸铅·氯化铅) ·6氯化铅	280	黄, 平行六面体	1500/300	2000/300	4.50	—	—	—	—
4(碱式苦味酸铅·醋酸铅·氯化铅) ·11氯化铅	285	黄, 平行六面体	1500/300	2000/300	2.07	0.25	0.25	0.75	0.25
4(碱式苦味酸铅·丙酸铅·氯化铅) ·11氯化铅	269	黄, 平行六面体	—	—	3.50	—	—	—	—
4(碱式苦味酸铅·异丁烯酸铅·氯化 铅)·11氯化铅	275	黄, 针状	4000/300	5000/300	2.04	—	—	—	—
4(碱式苦味酸铅·丁酸铅·氯化铅) ·11氯化铅	285	黄, 针状	2000/300	2500/300	2.19	—	—	—	—
4(碱式苦味酸铅·醋酸铅·硝酸铅 ·氯化铅)·11氯化铅	275	黄, 平行六面体	1500/300	2000/300	2.42	0.25	0.25	0.85	0.25
4(碱式苦味酸铅·丙酸铅·硝酸铅 ·氯化铅)·11氯化铅	275	黄, 平行六面体	1500/300	2000/300	1.19	0.25	0.25	0.75	0.25
4(碱式苦味酸铅·异丁烯酸铅·硝酸 铅·氯化铅)·11氯化铅	295	黄, 平行六面体	1500/300	2000/300	2.65	—	—	—	—
4(碱式苦味酸铅·丁酸铅·硝酸铅 ·氯化铅)·11氯化铅	295	黄, 平行六面体	6000/300	7000/300	1.60	—	—	—	—
糊精氯化铅	383	—	7000/300	8000/(300 (1/5))	8.08	0.35	0.35	1.05	0.35
RD-1333氯化铅	383	—	20/300	100/300	2.08	0.25	0.25	0.65	0.25
中性斯蒂芬酸铅	320	—	100/300	—	—	—	—	—	—

〔例1〕 一碱式苦味酸铅·硝酸铅·醋酸铅三重盐。

这种化合物的成分可用如下实验式表示：



它是一种黄色规则的不透明六边形厚片状结晶，对撞击及摩擦不敏感，假密度为1.5克/毫升；爆发点温度为283°C，对静电比较钝感，如用电容为300微微法，充电为6000伏的脉冲放电冲击时不爆炸。产品含水分25%时，用8*雷管引爆亦不爆炸，它是一种良好的起爆药。

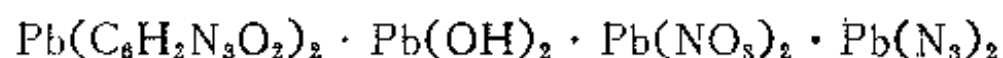
其制备方法为：

将23克苦味酸和14.5克醋酸钠（水合物）溶解于250毫升水中，升温到50~55°C，在搅拌情况下，将溶于8.5~9.5克氢氧化钠的50毫升溶液加入上述溶液中，5分钟将溶有110克硝酸铅的300毫升溶液慢慢加入上述溶液中，约15分钟加完，此时即析出黄色沉淀，再继续搅拌30分钟，反应终止时溶液的pH值约4.5~5，将产品过滤，用水洗涤，在

50℃下烘干, 得产品 64 克。

〔例 2〕 一碱式苦味酸铅·硝酸铅·迭氮化铅三重盐

该化合物的成分用如下实验式表示:



是一种较为敏感的起爆药, 具有黄色细长条形薄片状结晶, 爆发点温度 278℃。充电电容为 300 微微法, 充电电压为 4000 伏脉冲放电时, 产品不爆炸。其制备方法如下:

将 23 克苦味酸加到 250 毫升水中, 另将 7 克迭氮化钠和 8.5~9.5 克氢氧化钠加到 50 毫升水中, 将上述两种溶液混合, 并升温 70~75℃, 然后将溶有 110 克硝酸铅的 300 毫升水溶液加到上述混合液中, 即析出黄色沉淀物, 恒温继续搅拌 30 分钟, 即过滤、洗涤、烘干, 得产品约为 60 克。

按照同样的方法, 亦可以制备其它铅盐的三重盐如:

一碱式苦味酸铅·硝酸铅·次磷酸铅三重盐: 其试验式为:



按照同样的方法, 在不同的反应条件下, 亦可以制备出一碱式苦味酸铅与其它铅盐组成的四重盐、二碱式苦味酸铅与其它铅盐组成的三重盐和四重盐以及三碱式苦味酸铅与其它铅盐组成三重盐和四重盐。它们的主要性能列于表 13-2。

表 13-2 一、二、三、四重盐组成的盐类其主要性能

例	碱式苦味酸单元	沉淀剂	附 加 盐	起爆药性能	颜色和结晶形状
三重盐	一碱式苦味酸	硝酸铅	醋酸铅		
—A	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	良好的、敏感的	黄色六边形厚片状
—B	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 次磷酸铅	良好的、敏感的	黄色六边形厚片状
—C	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{CN}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2$ 胺基胍硝酸铅	中等的、敏感的	黄色, 无定形
—D	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ 氯酸铅	良好的、敏感的	黄色, 无定形
—E	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 氮化铅	良好的、敏感的	黄色细长薄片状
—F	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2$ 甲酸铅	良好的、敏感的	黄色长方形薄片状
—G	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ 丙酸铅	良好的、敏感的	黄色六边形薄片
四重盐	一碱式苦味酸铅		醋酸铅·次磷酸铅		
—H	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2} \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	良好的、敏感的	黄色长平行四边形
—I	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\frac{1}{2} \text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \frac{1}{2} [\text{Pb}(\text{N}_3)_2]_2$	良好的、敏感的	黄色薄片状
三重盐	二碱式苦味酸铅	硝酸铅	醋酸铅		
二A	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	良好的、敏感的	黄色细六边形薄片状
二B	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	敏感的	黄色薄片状
四重盐	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	良好的、很敏感的	黄色薄片状
三重盐	三碱式苦味酸铅	硝酸铅	醋酸铅		
三A	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$3\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	中等的、敏感的	黄色细长平行四边形
三B	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$3\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	良好的、敏感的	黄色细微平行四边形
四重盐	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$1 \frac{1}{2} \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 1 \frac{1}{2} \text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	中等的、很敏感的	黄色针状

§ 13-5 斯蒂芬酸铅与斯蒂芬酸钾的复盐起爆药

为了改善斯蒂芬酸铅在雷管中的感度，曾有资料介绍，将斯蒂芬酸钾嵌入斯蒂芬酸铅的晶格结构中，使其形成二元化合物的复盐。因 K^+ 离子半径为 $1.33 \text{ \AA}$ ， Pb^{++} 离子半径为 $1.32 \text{ \AA}$ 。因此，在共沉淀时有可能形成钾-铅斯蒂芬酸复盐。参看本书第五章 § 5-2 同质多晶与类质同晶。

具体制备方法是，将 $4.0 \text{ 克 } KHCO_3$ 慢慢加入到边搅拌的 4.9 克 斯蒂芬酸溶于 60 毫升 水的悬浮溶液中，加入 KNO_3 2 克 ，充分搅拌加热到 75°C ，然后，往溶液中加入 12.5% 乙酸铅水溶液， 10 分钟 加完，再用 $1N$ 乙酸 15 毫升 慢慢滴入，滴后继续搅拌 2 分钟 ，此时即析出红色结晶物。倾析母液用稀醋酸、水、丙酮、乙醇洗涤，烘干得产品 5.0 克 ，得率为 58% 。

产品为红色结晶，不溶于水，比重为 2.37 ，对冲击不敏感，在 130°C 脱水后，比重增至 2.55 ，同时冲击感度增加，而对火焰有良好的敏感性。

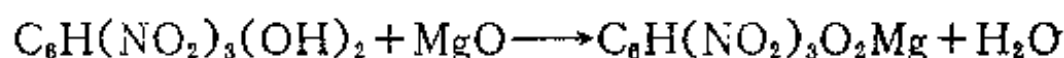
又如，斯蒂芬酸铅与斯蒂芬酸钡亦同样可生成二元化合物复盐起爆药，它具有良好的点火性，可用作延期药。

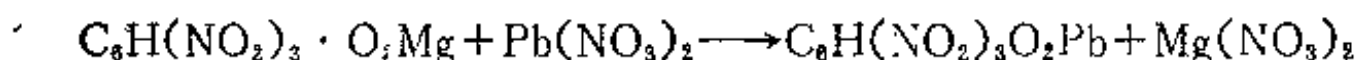
§ 13-6 氮化铅与硝基间苯二酚类“共晶”起爆药

氮化铅与以下化合物通过共同沉淀或分级沉淀的方法，可以生成共晶（即共同沉淀的结晶体）起爆药。如氮化铅可以与硝基化合物、一硝基酚、二硝基酚和三硝基酚以及二硝基间苯二酚、三硝基间苯二酚等的铅盐生成共结晶起爆药。这种共结晶起爆药，经试验表明，它即有氮化铅良好起爆能力又具有硝基酚类的良好火焰感度。用这种共晶起爆药装炮弹火焰雷管，可以代替糊精氮化铅与沥青斯蒂芬酸铅两种起爆，为简化炮弹火焰雷管的装药工艺、为炮弹火焰雷管的小型化创造了条件。在这一类共晶起爆药中，值得注意的是，氮化铅与三硝基间苯二酚铅，通过共沉淀方法，制得的共晶起爆药简称D·S共晶起爆药，对改善氮化铅的爆炸性能收到良好的效果。同时为起爆药的发展提供了新的途径。

大家知道，氮化铅起爆药的爆轰成长期快，起爆威力大，具有良好的耐压性和安定性，是目前几种常用起爆药中性能优良的起爆药。但氮化铅的火焰感度低，在装配炮弹火焰雷管中，需将火焰感度较好的斯蒂芬酸铅覆在氮化铅上，以弥补氮化铅火焰感度低的缺点。这种复合装药工艺即复杂又不安全，质量也不易保证。为了简化工艺保证安全、质量，促进雷管小型、可靠、安全发展。近年来采用氮化铅与斯蒂芬酸铅的原料，同时进行化合，共同沉淀的方法，制得氮化铅-斯蒂芬酸铅二元化合物的共晶起爆药。这种新起爆药经试验证明，物化性能良好、耐压性高、静电感度低、威力与火焰感度兼备，同时简化雷管装配工艺，为小雷管的装药提供了良好的药剂。

氮化铅-斯蒂芬酸铅二元化合物共晶起爆药的反应过程与结晶过程的机理，可以描绘如下：





一般认为,生成氮化铅的反应属于离子反应,反应速度极快,而生成斯蒂芬酸铅的反应属于有机反应,反应速度较慢。为使反应生成共沉淀结晶产物。可利用结晶过程的基本原理,即晶核的生成与晶体成长的机理,通过加料方法使其先生成斯蒂芬酸铅晶核,然后使氮化铅与斯蒂芬酸铅同时在斯蒂芬酸铅晶核上共同成长,最终生成共沉淀的结晶产物。

为了控制反应速度以及控制共沉淀产物的晶形,使用某些晶形或反应控制剂,则是完全必要的。晶形或反应控制剂在氮化铅与斯蒂芬酸铅反应过程和结晶过程中,能起到使共沉淀结晶产物形成聚晶的一种“媒介”。

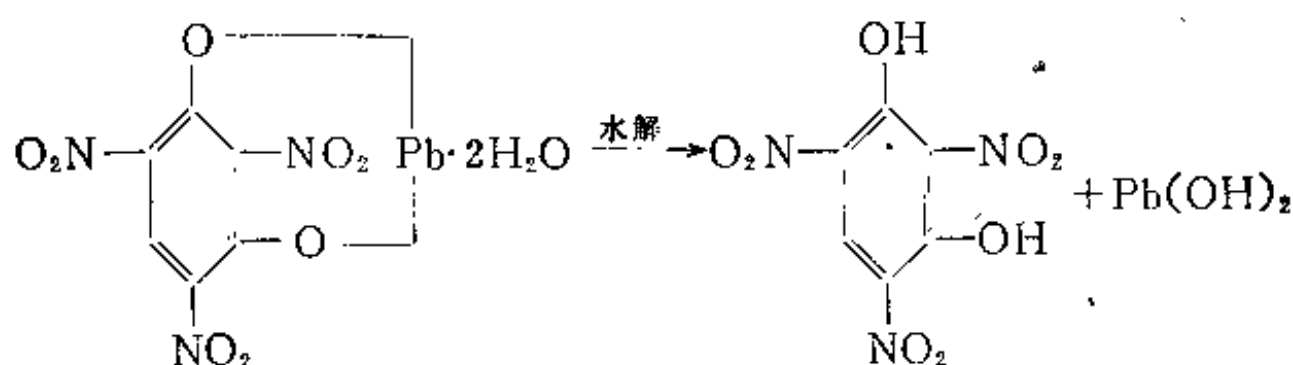
控制剂不仅能起到控制氮化铅与斯蒂芬酸铅共沉淀结晶产物聚合密实,颗粒大小均匀,假密度大,流散性能良好。同时,尚可进一步改善产品的某些性能参数。例如,在共沉淀过程中,加入羧甲基纤维素的钠盐水溶液,利用其溶胀后生成的网状结构,将部分的氮化铅和斯蒂芬酸铅包复起来。同时,网状结构本身的毛细作用,可以吸附 Pb^{++} 、 N_3^- 和斯蒂芬酸等离子,产生网内反应或胶束内反应。被包复在网状胶体内的氮化铅与斯蒂芬酸铅,就能借助于网状结构的“媒介”作用,生成二元化合物的共沉淀结晶。这种共结晶体的晶形,可以呈圆球状颗粒,无突出的棱角,大小均匀,具有良好的流散性能。在爆炸性能方面,具有不低于氮化铅的耐压性和起爆威力。其火焰感度接近于斯蒂芬酸铅要比沥青钝化斯蒂芬酸铅好等优越性能。

氮化铅与斯蒂芬酸铅二元化合物共晶起爆药之所以具有上述良好的爆炸性能,可以解析如下:

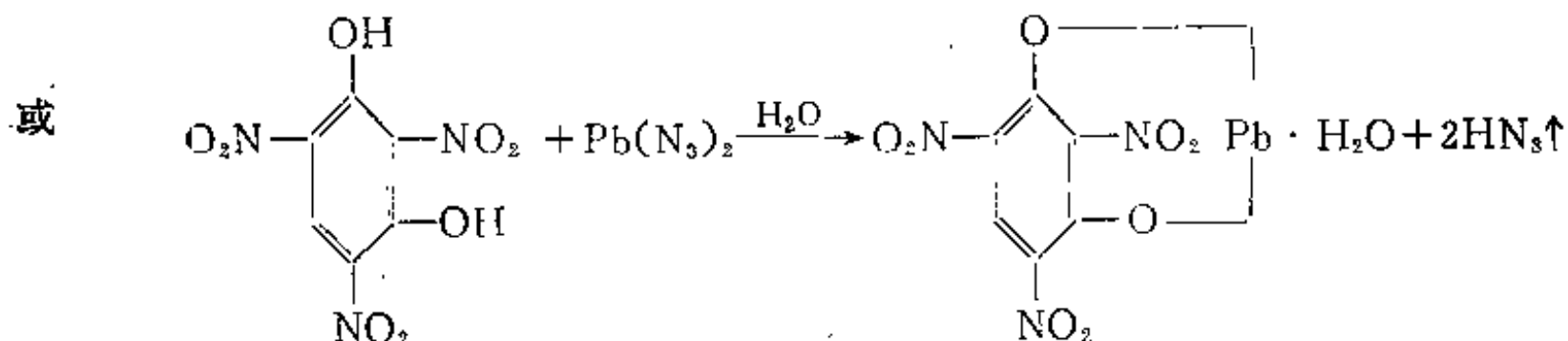
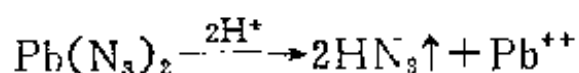
由于氮化铅与斯蒂芬酸铅二元化合物共晶起爆药,是在化合反应共沉淀过程中,相互包复形成的共结晶体。它具有类似包结化合物起爆药的性质,即保持原有组分的价键结构。在外界能量的作用下,爆轰成长期较慢的斯蒂芬酸铅,可借助于氮化铅快速的爆轰成长力量,使斯蒂芬酸铅的爆轰成长期缩短或加快。因此,氮化铅与斯蒂芬酸铅二元化合物的共晶起爆药具有不低于氮化铅的起爆力。试验证明,以羧甲基纤维素为控制剂的氮化铅与斯蒂芬酸铅二元化合物共晶起爆药,对黑索金的极限药量为0.02克,接近于纯度较高氮化铅的极限药量。同时,用 GSI-1 型高速摄影测得上述共晶起爆药的爆速在相同的密度下稍高于氮化铅的爆速。

关于具有优良的火焰感度问题,同样可以认为,由于氮化铅与斯蒂芬酸铅相互包复形成的共结晶体,其包复在结晶表面的斯蒂芬酸铅,可以直接与火焰接触。同时,在共晶体每一个晶粒上氮化铅与斯蒂芬酸铅中间没有任何缝隙,即传给晶体颗粒上的火焰能量没有损失或很少损失。因此,在共晶体表面上,被点燃的斯蒂芬酸铅能很好的带动对火焰不甚敏感的氮化铅。只要能点燃起爆斯蒂芬酸铅的火焰能量,即能使共结晶体点燃起爆。试验证明,以羧甲基纤维素为控制剂的氮化铅与斯蒂芬酸铅的二元化合物共晶起爆药具有接近于斯蒂芬酸铅的火焰感度。

应当指出,以控制剂为媒介,制备氮化铅与斯蒂芬酸铅共晶起爆药,在流散性和爆炸性能方面虽有上述一些优点,但它亦存在某些缺点。诸如,吸湿安定性问题。一般认为,氮化铅与斯蒂芬酸铅形成共沉淀的结晶体,在高温高湿条件下,存在有吸湿减量,即斯蒂芬酸铅水解促使氮化铅分解的趋势。其反应可描述如下:



水解后的斯蒂芬酸增加介质的酸性，促使氯化铅在酸性介质条件下的分解放出 $\text{HN}_3\uparrow$ 。



因此，可以认为斯蒂芬酸铅吸湿水解，促使氯化铅分解，造成减量的现象。试验证明，吸湿增量和吸湿减量的多少，速度的快慢是和所用控制剂的性质和数量有直接关系。良好的控制剂，能够在化合共沉淀过程中，参与结晶体的内部或包复在结晶体的表面，形成类似保护“膜”的作用。即能起到保护晶体、防止斯蒂芬酸铅水解对氯化铅的破坏，或是使之分解的比较少，而很快趋于平衡。

由此可见，控制剂的选择，对控制氯化铅与斯蒂芬酸铅的反应速度、在结晶过程中的晶核生成与晶体成长和晶体的形状、在保证爆炸性能参数以及理化性质的安定性等各方面，都有着重要的影响。因此，选择优良的控制剂乃是发展该类共晶起爆药的重要课题。

可以认为，能够满足上述要求的控制剂有很多种。如羧甲基纤维素的钠盐、酒石酸盐类（酒石酸钠，酒石酸氢钾、酒石酸钾钠）等。有时也可以将它们混合使用如酒石酸钠-羧甲基纤维素等。

羧甲基纤维素难溶于水，通常用它的钠盐即羧甲基纤维素钠。它是白色粉末状，分子式是 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_n \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COONa}$ 。易溶于水而成粘性溶液，故常用作粘合剂。它的理化性质安定，与氯化铅和斯蒂芬酸铅有较好的相容性。它的用量在0.2~0.8%时，即能起到较强的控制作用。

酒石酸盐类对氯化铅-斯蒂芬酸铅的共结晶体也有较强的控制作用。常用的酒石酸钠分子式是 $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，白色的结晶和酒石酸氢钾分子式是 $[\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ 。它们的用量一般在0.04%，就能起到明显也控制结晶的作用。

有时为了改善 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2-\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{O}_2\text{Pb}$ 起爆药的某些性能参数，尚可在化合共沉淀过程中，加入其它的控制剂和添加剂。例如，在化合共沉淀过程中加入二硝基间苯二酚钠，不仅有利于控制结晶，而且还有利于提高火焰感度。由于二硝基间苯二酚钠 $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{ONa})_2]$ 能溶于水，在化合共沉淀过程中能与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 生成2,4-二硝基间苯二酚铅，其起爆力和斯蒂芬酸铅相近。但机械感度、热感度及火焰感度较斯蒂芬酸铅好。实验表明，用酒石酸钠和二硝基间苯二酚钠混合控制 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2-\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2 \cdot \text{Pb}$ 共晶起爆药，其性能安定，起爆力和火焰感度兼备。

又如, 为了改善 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\cdot\text{O}_2\text{Pb}$ 起爆药的摩擦感度, 可以在化合共沉淀过程中加入具有润滑作用的二硫化钼悬浮溶液, 使其包复在结晶之中。由此得到的含二硫化钼的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$ 起爆药, 不仅具有良好威力和火焰感度, 而且可以降低摩擦感度, 对减少压药过程因起爆药粘附在压机冲头, 而引起的爆炸事故以及减小静电聚集现象等都有良好的效果。

关于几种不同控制剂的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$ 共晶起爆药的制备工艺简述如下:

1. 以羧甲基纤维素为控制剂的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\cdot\text{Pb}$ 起爆药的制备工艺:

(1) 料液配比列表如下:

名 称	组 分	浓 度 (%)	用 量 (毫升①)		pH	备 注
			65/35	60/40		
基本液	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8	2900	2800	2~4	过量 10~20%
提前液	斯蒂芬酸镁	3.5~4	285	320	4~6	pH = 3~4
混合液	氮化钠	9~10	550	520	7~12	混合后加水稀释 至3600毫升, pH = 6~7
	斯蒂芬酸镁	3.5~4	740	860	4~6	
	羧甲基纤维素钠	0.2	200	200		

① 投料量以200克计, 65/35、60/40系指氮化铅与斯蒂芬酸铅的理论配比量。

(2) 制备工艺: 按上表配比好料液后, 先将基本液全部加入化合器中, 开动搅拌, 并加热升温至 $30\sim 35^\circ\text{C}$, 将提前液在1分钟左右内加入。搅拌1~2分钟, 再将混合液慢慢滴加入化合器中, 加料时间大约在25~35分钟, 继续搅拌5分钟, 出料水洗三次, 酒精浸洗脱水。然后倒入药盘进行干燥即得桔红色圆形颗粒晶体。得率为85%左右。

2. 以酒石酸钠、羧甲基纤维素为控制剂的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}$ 起爆药的制备工艺:

(1) 料液配比列表如下:

名 称	组 分	浓 度 (%)	用 量 (毫升)		pH	备 注
			65/35	60/40		
基本液	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8	2900	2800	2~4	过 量 10~20%
提前液	斯蒂芬酸镁	3.5~4	285	320	4~6	pH = 3~4
	羧甲基纤维素钠	0.2	30	30		
混合液	NaN_3	9~10	550	520	7~12	混合后加水稀释 至3600毫升 pH = 6~7
	斯蒂芬酸镁	3.5~4	740	860	4~6	
	羧甲基纤维素钠	0.2	30	30		
	酒石酸钠	5	28	28		

(2) 制备工艺: 反应温度为 $35\sim 40^\circ\text{C}$, 其它条件同上例。

3. 酒-羧加二硫化钼为控制剂的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\cdot\text{Pb}$ 共晶起爆的制备工艺:

(1) 料液配比列表如下:

名 称	组 分	浓 度 (%)	用 量 (毫升)		pH	备 注
			65/35	60/40		
基本液	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8	2900	2800	2~4	过 量 10~20%
提前液	斯蒂芬酸镁	3.5~4	285	320	4~6	pH = 3~4
	羧甲基纤维素钠	0.2	30	30		
添加剂	二硫化钼	0.2	150	150		提前液加入 2 分 钟后加入
混合液	NaN_3	9~10	55	520	7~12	混合后加水稀释 至3600毫升 pH = 6~7
	斯蒂芬酸镁	3.5~4	740	860	4~6	
	羧甲基纤维素钠	0.2	30	30		
	酒石酸钠	5	28	28	6~7	

(2) 制备工艺: 按上表配好料液后, 先将基本液加入化合器中, 加热搅拌使温度升至 40~45°C, 将提前液在 1 分钟内全部加入, 搅拌 2 分钟后, 将二硫化钼悬浮液加入化合器内, 再搅拌 1 分钟, 开始滴加混合液, 加料时间保持在 30~35 分钟加完, 继续搅拌 5 分钟, 出料抽滤, 水洗三次, 酒精浸洗, 倒入药盘进行干燥, 即得橙棕色圆球状颗粒, 无外留二硫化钼黑色颗粒, 得率在 85% 以上。

4. 酒石酸钠-二硝基间苯二酚钠为控制剂的 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\cdot\text{Pb}$ 起爆药的制备工艺:

(1) 料液配比列表如下:

名 称	组 分	浓 度 (%)	用 量 (毫升)		pH	备 注
			65/35			
基本液	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	8	2900		2~4	过 量 10~20%
提前液	斯蒂芬酸镁	3.5~4	250		4~6	
	二硝基间苯二酚钠	3	20		7~8	
混合液	NaN_3	9~10	550		7~12	混合后加水稀释至 3600毫升, pH = 6~7
	斯蒂芬酸镁	3.5~4	740		4~6	
	二硝基间苯二酚钠	3	20		7~8	
	酒石酸钠	5	28		6~7	

(2) 制备工艺: 化合器中先加入基本液, 搅拌升温至 45~50°C, 加提前液 1~3 分钟后加入混合液, 先慢加 10 分钟后可加快料液速度, 约 30 分钟加完。化合温度保持 45~50°C, 加完料后继续搅拌 5 分钟, 出料水洗等同前。

除了氯化铅与三硝基间苯二酚铅在共沉淀过程中, 生成二元化合物共晶起爆药。氯化

铅也可以与其它硝基间苯二酚类化合物生成共晶起爆药。据西德资料介绍,由氮化铅与少量的 2,4-二硝基间苯二酚铅,在化合共沉淀过程中,制成一种对静电及摩擦不敏感的二元化合物共晶起爆药。它是一种红色粒状产品,火焰感度良好。

制造方法是用硝酸铅、氮化钠、二硝基间苯二酚钠(由 2,4-二硝基间苯二酚和氢氧化钠反应制得)。在化合过程共沉淀生成 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2\text{-PbDNR}$ 共晶起爆药。反应温度为 $55\sim 75^\circ\text{C}$ 。2,4-二硝基间苯二酚铅的含量至少占 10%。在反应现象全部显出时,加入约 0.01~0.025% 的糊精,以改进其性能。这种产品可以用于装填炮弹雷管,以减少多次装填三硝基间苯二酚铅与氮化铅的复杂性。同时又可以避免三硝基间苯二酚铅对静电敏感而造成的危险。

又如,1972 年西德专利介绍,利用分级沉淀的方法,在氮化铅晶体表面包复 2,4,6-三硝基间苯二酚铅,然后用二硫化铝作润滑剂而形成一种对摩擦不敏感,但对火焰敏感的共晶起爆药。其方法是:在第一级反应器中加入 200 升 0.8% 的明胶水溶液及 20 升 40% 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液,然后加入 20 升的 15% NaN_3 、0.06% 的酒石酸钾钠 $[\text{K}, \text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及 0.12% 的氢氧化钠配成的混合液。制得氮化铅后,移至第二级反应器与 14 升 6.0% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 14 升 5.0% 的三硝基间苯二酚钠溶液混合,使生成的三硝基间苯二酚铅覆盖在氮化铅晶体的表面。最后移到第三级反应器,用 6 升 1% 二硫化铝的水悬浮液与上述包复有三硝基间苯二酚铅的氮化铅混合。即可获得摩擦不敏感,对小于 3000 伏静电放电不敏感,而对火焰敏感的共晶起爆药。

第十四章 络合物起爆药

§ 14-1 络合物起爆药的概述

有些络合物具有爆炸性可用作起爆药。最初发现有起爆药性质的络合物是雷银和雷金，我们在第十章中已提到过这类物质，它们与火焰接触，受撞击或摩擦即能产生剧烈爆炸。

贵重金属及其盐类，如银、金、铂盐或氧化银与氨或肼作用生成的络盐，都有起爆性。除此以外，其它的金属如镉、钴、铬、铜、铁、汞、锰、镍及锌等，与氨和肼或其他络阴离子作用时，形成具有配位键的络盐化合物，也具有爆炸性。但是，由于反应条件、反应物的浓度、酸碱度等不同所制成的产品的组分常常有变化，加之科学研究工作也少，所以这类络盐起爆药到目前为止尚未得到广泛使用。

为什么有些络盐化合物具有爆炸性或起爆性？对于这一问题，尚未有比较完善的理论来解析。我们可以根据实践经验以及有关络合物的理论，作一点肤浅的推测。具有爆炸性的络合物，从其化学结构来观察，总是包含一种可以氧化的阴离子，如亚硝酸根 NO_2^- 、硝酸根 NO_3^- 、氯酸根 ClO_3^- 、过氯酸根 ClO_4^- 、富氧基团等；另外还包含一种可以燃烧的物质，如氨、肼、羟胺、有机胺等。这样我们就可以预计到，在络盐中同时存在强氧化剂与可燃剂，使化合物中潜在易引起爆炸变化和燃烧的可能性。络合物起爆药的分子缔合力比较弱，但比包结化合物强属库仑引力。这种分子间化合物，处于一种介安状态。当受到一定程度的外因作用时即引起内因变化，发生爆炸或燃烧。

在水溶液和极性溶剂中具有四圆环、五圆环、六圆环的络合物（内络盐）是比较稳定的。三圆环络合物是不稳定的。一般说来，富氧或富氮组分的络合物它们的热稳定性相当低。影响络合物的稳定性的因素很多，很大程度上与络离子中的中心离子的电荷、半径以及其极化性有关。而且和在络核外离子的性质有关，在下面将作简单讨论。

据某些研究者指出，同是一种类型的络合物，其配位体数目不同时，爆炸性能也不同。例如，氨络迭氮化物，三氨络迭氮化物对撞击十分敏感，而四氨络迭氮化物、五氨络迭氮化物和六氨迭氮化物则对撞击很不敏感。

四十年代布勃诺夫指出这些络合物具有很强的起爆性能，但由于安定性不佳，未广泛使用。它们是：

氯酸铜的氨合物 $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

过氯酸铜氨合物 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$

氯酸镉肼合物 $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$

氯酸镍肼合物 $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$

过氯酸镉肼合物 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

过氯酸镍肼合物 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Ni}(\text{ClO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

其后又有不少研究结果以及文献报导，在本节里我们将综合起来选择主要的加以叙述。

络盐起爆药配位式的通式有两种：



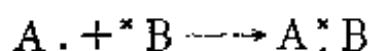
M为金属离子(有价数); A系配位体; b系配位数。前式X系外界离子; c系其个数。后式X和c分别表示配位体及数; Y则代表外界离子。我们以下介绍的主要是这两种型式的络盐起爆药。比较复杂的如三硝基间苯二酚与胍镍络合成的三硝基间苯二酚胍镍, 只提到过尚无详细试验资料。

根据试验, 氯酸根、硝酸根、亚硝酸根和过氯酸根的爆炸潜能顺序如下:



尽管络盐起爆药目前多半仍未广泛使用, 但是由于络合物为数极多, 远非所谓简单化合物可比。因此, 从络合物中广泛研究和寻找起爆药, 对扩大起爆药、延期药、点火药的研究领域, 在理论上和实际上都会有重要的意义。

上面我们已应用了络合物的一些术语, 在本节中我们将较为详细地叙述有关络合物的概念。大家知道, 由原子形成的化合物的原子间有一种力, 这种力有人称为缔合力, 也有称为化学力或结合力, 其意义是相同的。一般是用化学键这个名词来标记这种力, 键能大小即这种力大小。从原子的电子构层来分析, 带有正电荷的阳离子与带有负电荷的阴离子借库仑力互相吸引而形成离子键。离子键合的化合物称为离子化合物, 很多简单化合物如无机物就是这种化合物, 是我们比较熟悉的一种。如果原子结构中有未成对的电子, 当这样两个原子靠近时, 在共同的轨道中旋转, 两个原子发生键合。此时, 其共有电子对是由两个原子各供给一个电子而形成的, 称为共价键。这种键合的化合物称共价化合物。许多有机物属于这种类型。表示的方法是:



但是, 在化合物中除上述二种键外, 还有一种配位键(也称配价键)。配位键的形成是两个原子互相靠近时, 其中一个原子有电子对, 而另一个原子有空的电子轨道, 具有电子对的原子在一定条件下, 有与其它原子(质点)共同使用这对电子的倾向, 而具有空的电子轨道的原子则有接受这对电子共同使用的可能。因此, 当互相靠近时, 前者贡献出电子对与后者共用, 结果形成配位键。配位键在共有电子对方面是与共价键相同, 不同之点是其电子对来源于一个原子。输出电子对的叫做电子对给予体或称配位体, 接受电子对的叫做电子对接受体。这种键合的化合物称为配位化合物。配位键用“ $\rightarrow$ ”符号表示, 箭头指向是接受体。

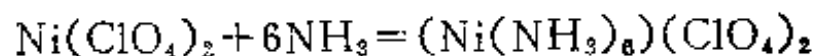
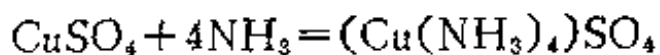


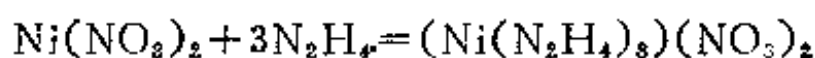
络合物是配位化合物中最主要的一种。

一、络合物的简单定义

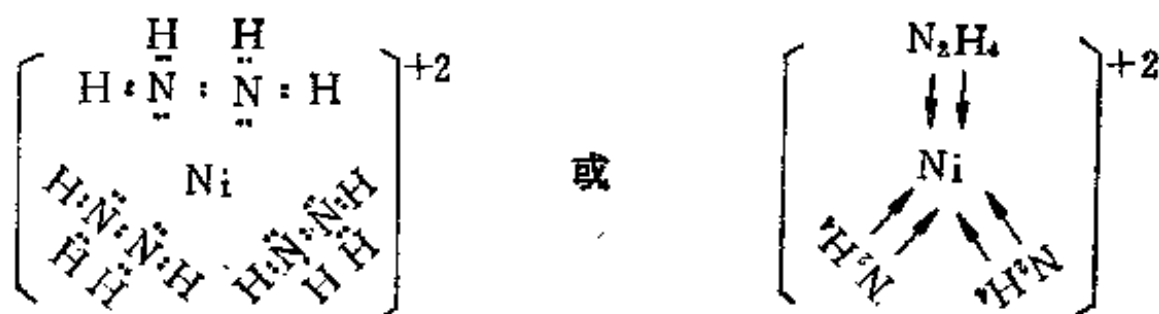
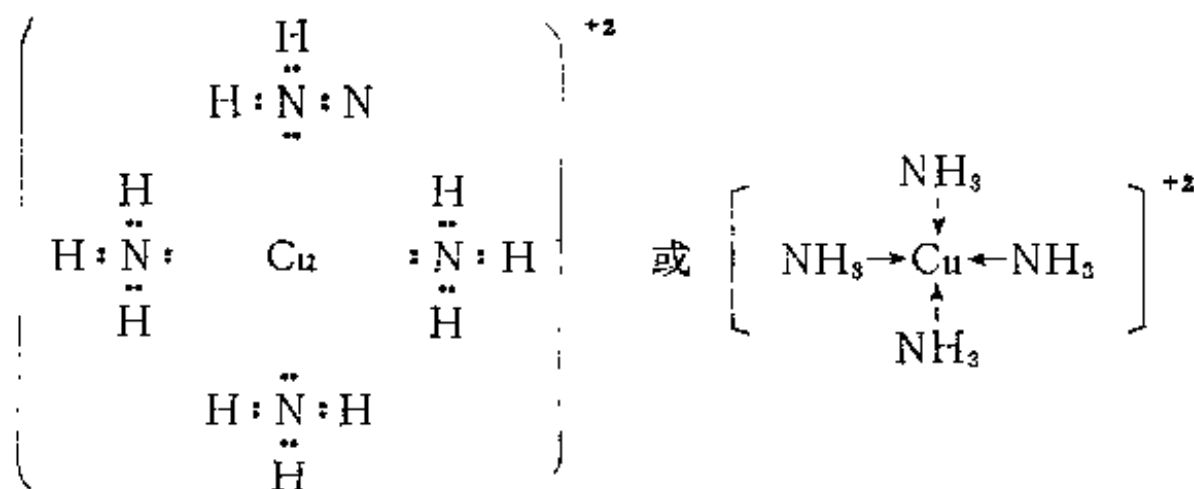
络合物的研究工作已有近百年, 研究的范围也很广, 迄今为止要给予一个很确切定义是比较困难的。我们只能从一个方面来叙述其简单的定义。两个或两个以上的, 可以独立存在的分子、离子或者其中之一是金属原子相互作用时, 它们之间只有电子对的共用, 并没有电子得失情况下形成的配位化合物, 我们称这种化合物为络合物。

例如:





用配位表示的例子:



二、络合物的络离子、配位体、配位数以及配位键

化合物的所有质点都是三向度的, 组成这些实体的分子、离子和原子, 决定于他们在三维空间中的伸展度。这种空间结构理论在络合物领域中获得特殊的发展。最早, 人们认为络合物只是碱和酸的加合产物, 用经典的原子价理论来解析。但是在络合物领域中后来逐步集聚了不少新的事实, 出现不少矛盾, 有些就离开了化学结构的理论。现代应用了立体化学结构, 主价力和副价力以及配位理论从而比较满意地解析了各种现象, 并建立了近代络合物理论。

主价和副价以及配位理论是维尔纳提出的。主价即相当于普通的原子价, 由于主价力的作用使原子或根, 例如 Na、Ba、 NO_3 、 SO_4 等彼此互相结合, 生成初级化合物的分子。但是这种说法并不能说明络合物结构。维尔纳就引入副价这个概念来补充和扩展原子价概念。按维尔纳的解释, 副价即配位。副价力就是那些能把分别的能独立存在的分子间互相结合的力。副价力就是配位键。这样就和配位理论联系起来了。

络合物中有络离子, 络离子是一种比较复杂的离子, 能存在于晶体, 也能存在于溶液中。例如, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 中有铜氨络离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, 因此可以把 $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ 写成 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 中有镍氨络离子 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$, 可以把 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 写成 $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)(\text{ClO}_4)_2$; 同样 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$ 可以写成 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)(\text{NO}_3)_2$, 其中 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3^{+2}$ 称为镍胍络离子等等。

外面括号内的符号表示一个络离子，又称络合物内界， ClO_4^- 、 NO_3^- 等根称为络合物外界。络离子中有一个中心离子，一般叫做络合物形成体，多半是金属离子，具有空的电子轨道，是良好的电子对接受体。络合物形成体把某些中性分子或离子引向它的周围而结合在一起，形成络离子。这些被结合的中性分子或离子叫做络合物的配位体。中性分子配位体如 NH_3 ， H_2O ，胺，醇，醚等。离子配位体指阴离子，如 Cl^- ， F^- ， CN^- 等，它们的特点是电子对输出者。

络离子的电荷是由各组分的电荷决定的，络离子的价数是形成体和配位体电荷的代数和。例如，铜氨络离子由 +2 价的铜离子和 4 个中性分子氨（电荷为零）组成，因此这个络离子的总电荷数为 +2，写成 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}$ 。

配位体中含有未键合电子对的原子，如氨中的氮原子，胍中的氮原子，氰根中的碳原子，氯化物中的氯离子，均能供给电子对，称为配位原子。

络离子中形成体与配位体间的化学键是配位键。金属离子能接受几对电子而形成几个配位键，与形成体相结合的配位体数目叫做该形成体的配位数。各种金属离子，一般说来其配位数是特征常数，如 Cu^{+2} 的配位数为 4； Ni^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 、 Co^{+2} 、 Co^{+3} 、 Mn^{+2} 、 Mn^{+3} 、 Cr^{+2} 、 Cr^{+3} 等的配位数为 6；贵金属 Pt^{+2} 、 Au^{+3} 和 Zn^{+2} 、 Cd^{+2} 、 Hg^{+2} 等配位数也是 4； Ag^+ 、 Cu^+ 、 Au^+ 的配位数为 2，3 或 4； Ti^{+4} 、 Zr^{+4} 等配位数为 8。

络合物配位键有方向性。金属离子常居于各个配位键的中心，所以称为中心离子。当金属离子配位数为 4 时，四个配位原子居于正四面体的四个顶点或居于正方形的四个顶角上。当金属离子配位数为 6 时，六个配位原子位于八面体的六个顶点上。换言之，配位数为 4 时，立体构型有两种排列，即四面体或正方形；配位数为 6 时，则只有一种空间构型，即八面体型。见图 14-1。

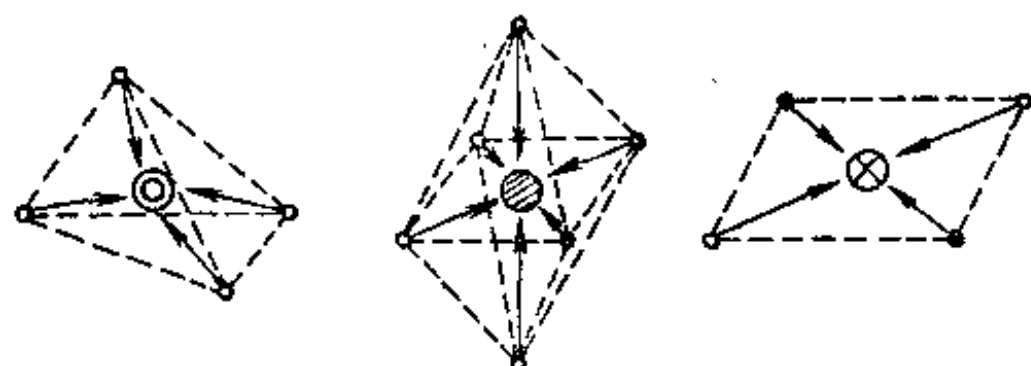


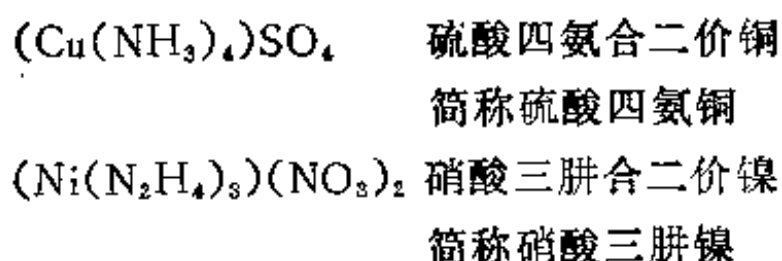
图14-1 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 的结构
 $\odot$ —Ni, $\diamond$ —Co, $\bullet$ — NH_3 , $\otimes$ —Pt, $\circ$ —Cl。

三、络合物的命名

按以下顺序依次命名络合物

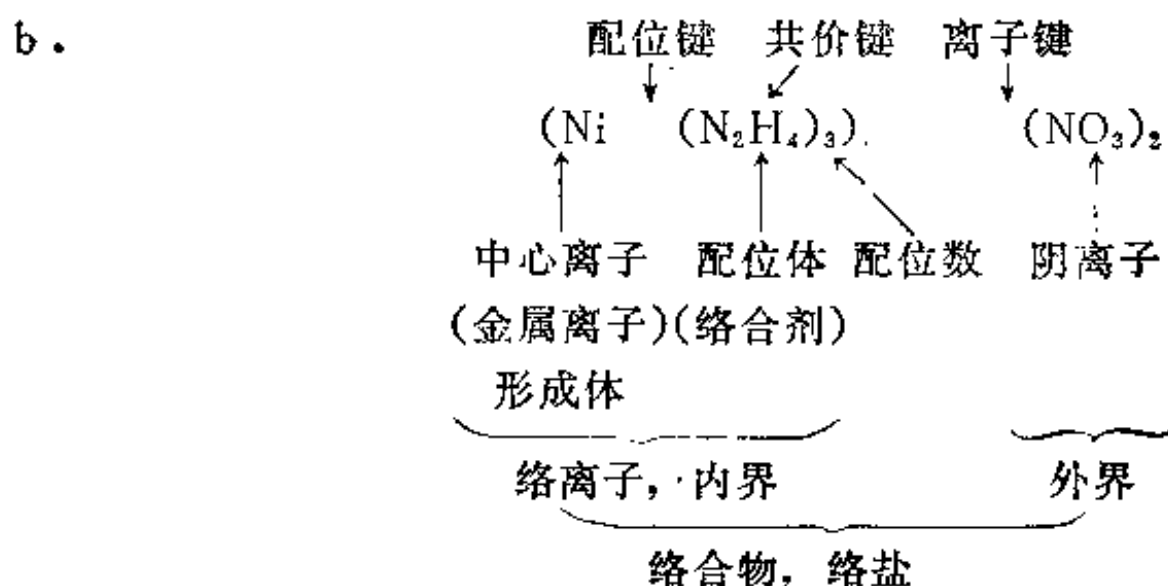
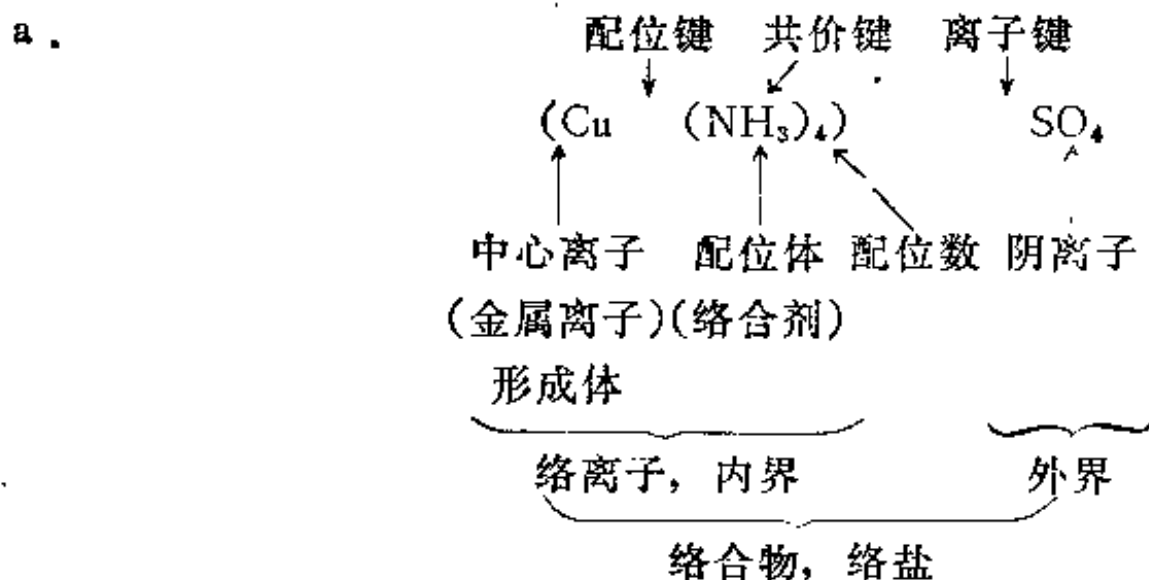
阴离子外界 → 阴离子配位体 → 中性分子配位体 → 合 → 形成体原子的价数 → 中心离子。
 合字表示配位体与形成体加合的关系。用数字表明配位体的数目。

例如：

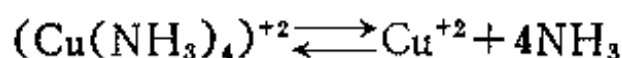


四、络合物的特性

络合物的主要特性是在水溶液和极性溶剂中的稳定性。以 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ 和 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)(\text{NO}_3)_2$ 为例说明络合物的结构。



络盐的外界离子很易电离, 如 a 例中在水溶液或极性溶剂中很易离解为 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}$ 和 SO_4^{2-} 。络离子则相当稳定, 不易电离。但是应该指出, 这只是相对的, 络离子也有一定程度的离解作用, 是一个可逆过程:



可用质量作用定律来表示其平衡关系:

$$\frac{(\text{Cu}^{+2}) \cdot (\text{NH}_3)^4}{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}} = K_{\text{不}}^{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}}$$

式中 $K_{\text{不}}^{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}}$ 称为 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{+2}$ 络离子的不稳定常数, 或者是络合物不稳定常数。 $K_{\text{不}}$ 值越大, 表示在溶液中形成体和配位体的浓度越大, 说明络离子解离大, 不稳定。其它络离子也可以用同样方法来表示, 下式是一个通式:

假设在水溶液中游离的金属离子浓度为 (M) , 游离的(未络合的)络合剂浓度为 (Y) , 则络合物不稳定常数 $K_{\text{不}}$ 是:

$$K_{\text{不}}^{(MY)} = \frac{(M) \cdot (Y)}{(MY)} \quad (1)$$

这个不稳定常数 K 反映了络离子的很重要特征, 可用实验方法测出然后运算求得。

(1) 式的倒数, 即:

$$K_{(MY)} = \frac{1}{K_{\text{不}}^{(MY)}} = \frac{(M) \cdot (Y)}{(MY)} \quad (2)$$

$K_{(MY)}$ 称为络合物稳定常数, 或称为络合物的形成常数。此数愈大, 表示形成的络合物愈稳定。

影响络合物稳定常数的因素很多。我们仅能从以下几个方面来讨论其影响因素。

中心离子的影响：络合物中心离子的电荷、体积及电子结构对络合物的稳定性有极大的影响。通常是中心离子的体积和电子结构近似时，如其电荷愈高，则形成的络合物愈稳定。反之，则不稳定。

由中心离子的电子结构来看，如外层电子具有惰性元素的电子结构，如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Ba^{+2} 和 Al^{+3} 等与氧易形成配位键，与氮形成很弱的络合物。如外层电子具有 18 个电子（ d 轨道充满的）的电子结构，如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{+2} 、 Cd^{+2} 、 Hg^{+2} 等，易与氮原子配位，不易与氧配位。此外，如 Ni^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Co^{+2} 、 Co^{+3} 、 Fe^{+2} 、 Fe^{+3} 等离子外层 d 轨道电子较多，接近于这种类型，易与氮形成配位键。

酸度的影响：在 (2) 式络合物稳定常数公式中，列出了络合剂、金属离子和络合物三方面浓度的影响，这是很明显的。在没有其他络合剂存在时，酸度对形成络合物及其稳定性的影响可作定性的叙述。酸度过高，易发生络合剂酸效应，络合能力降低。酸度过低，某些金属易水解成碱性羟络合物，使游离金属离子浓度降低，络合能力降低。这种现象称为金属离子水解效应。

酸度对形成的络合物的影响，酸度高时 ($\text{pH} < 3$)，许多金属离子易生成酸式络合物，酸度低时 ($\text{pH} > 6$)，易生成碱式络合物，这两种络合物可以混合生成，使正络盐的浓度降低，络合能力增加。这种现象称为混合成络效应。

必须用实验方法找出某些金属离子的酸度效应，有些可从手册或有关书籍中查到。

配位的影响：络合物的配位键在结构上介于离子键和共价键之间。离子键键能较弱，易解离。共价键键能较强，常不易解离。一般说来，配位键只有微弱的解离或不解离。

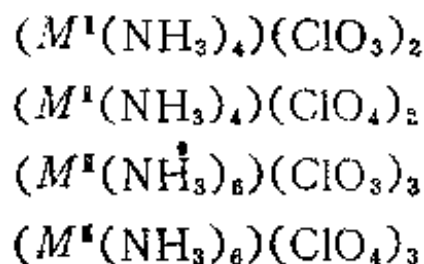
在简单络合物中，配位体中只有一个配位原子，一个配位体只能满足中心离子一个配位数，形成一对配位键。但是在许多有机络合剂中，常常出现几个配位原子，它们与中心离子配位时，形成多对配位键，满足中心离子配位数的需要。这种络合物称为内络合物，一般叫做螯合物，通常其稳定性较好。多个配位原子与中心离子相结合时，往往形成环状结构。根据有机化学中的环形张力理论，五圆环，六圆环是具有较理想的结构，五圆以下，张力较大。六圆以上，链长增加，稳定性都降低。

应当指出，上述影响因素虽然与稳定性常数有关。但是，在制备络合物时，如何控制络合物的形成，掌握反应条件等，均有相应的重要意义。

§ 14-2 几种络盐起爆药

一、氯酸盐和过氯酸盐的氨络合物起爆药

这类络盐起爆药的型式是：



式中 M 是金属离子， I 、 II 是价数。

根据试验，上述氨络盐中，氯酸四氨合二价铜 $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{ClO}_3)_2$ 具有起爆性，但

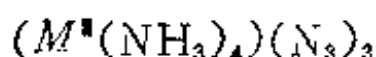
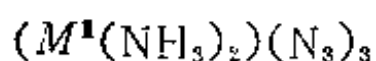
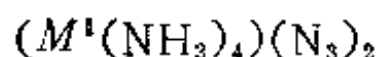
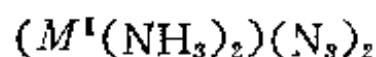
在空气中能迅速失氨，在潮湿空气中易水解。过氯酸与六氨合三价镍 $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_6)(\text{ClO}_4)_3$ ，在密度为 1.39 时，爆速达 5300 米/秒，是一种强起爆药。

氯酸二胍合二价镉 $(\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{ClO}_3)_2$ ，过氯酸二胍合二价镉 $(\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{ClO}_4)_2$ ，氯酸四胍合三价镍 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4)(\text{ClO}_3)_3$ ，和过氯酸四胍合三价镍 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4)(\text{ClO}_4)_3$ 中，过氯酸盐是碱式络盐，氯酸镉盐的点火温度为 125°C ，镍盐为 170°C 。所有这些络盐的撞击感度都比雷汞为敏感。

二、有机迭氮基团的氮络盐起爆药

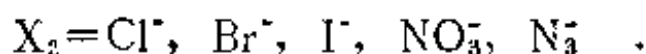
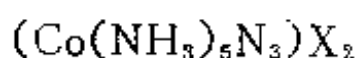
迭氮基团具有爆炸性，含有迭氮基团的氮络盐或称为氮络迭氮化物一般都具有起爆性。但是，这类爆炸配位化合物由于其结构类似某些有机迭氮化物，安定性不足。

这类化合物的通式是：

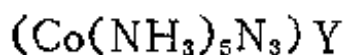


式中， M 是金属离子， I 、 II 是价数。已制成 Cd 、 Cr 、 Cu 、 Ni 等几种络盐。

另一种是在配位部中含有迭氮基团的钴氮络盐，其通式如下：



以及



试验证明，只有过氯酸盐才具有高的感度和起爆性。

三、二价金属硝酸盐的胍络盐起爆药

胍是富氮化合物，以水合胍为例，含氮量高达 50% 以上，胍化物是一种“燃料”。胍络盐是一种爆炸潜在能量较大的配位化合物。

根据资料，将 Mn 、 Zn 、 Cd 和 Co 的硝酸盐溶于水或乙醇溶液中，在搅拌的情况下，常温 (20°C) 慢慢加入到含有 40% 水合胍的乙醇溶液中反应，要保持胍过量 4~5%，反应完后，充分洗涤滤出的细晶体以除去过量的胍，烘干，制成以下几种具有不同爆炸和起爆性能的爆炸化合物。

这类爆炸化合物一般说来是不敏感，目前尚未实用。

二价金属硝酸盐的胍络盐

化 学 式, 名 称	晶 体	点 火 温 度 ($^\circ\text{C}$)	撞 击 感 度
$(\text{Mn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{NO}_3)_2$ 硝酸二胍锰	六角形黄褐色粉末	150	不敏度
$(\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{NO}_3)_2$ 硝酸二胍锌	六角形白色粉末	310 点火后有绿色火花	10 公斤落锤 3 米落高爆
$(\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{NO}_3)_2$ 硝酸二胍镉	白色粉状晶体	236~245 爆燃	10 公斤落锤 1.5 米落高爆
$(\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2)(\text{NO}_3)_2$ 硝酸二胍钴	褐色无定形粉末	200~211 时迅速分解	2 公斤落锤 1.7 米落高爆

四、硝酸三胍合二价镍

二价金属硝酸盐的胍络盐中，只有这种产品研究得最多。

硝酸三胍合二价镍简称硝酸三胍镍，有人更简单的称它为硝酸胍镍，实验式是 $\text{NiH}_{12}\text{N}_6\text{O}_6$ ，配位式为 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)(\text{NO}_3)_2$ ，是一种玫瑰淡紫色粉末晶体。

$(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)^{+2}$ 的配位结构已在上面讨论过。 Ni^{+2} 是具有配位数为 6 的金属离子，唯一的空间结构型是八面体。配位体 $(\text{N}_2\text{H}_4)_3$ 中，每一分子胍含有二个配位氮原子，可以输出二对电子与金属离子共用，因此三个配位体共输出六对电子对，形成六个配位键。其立体结构如图 14-2。

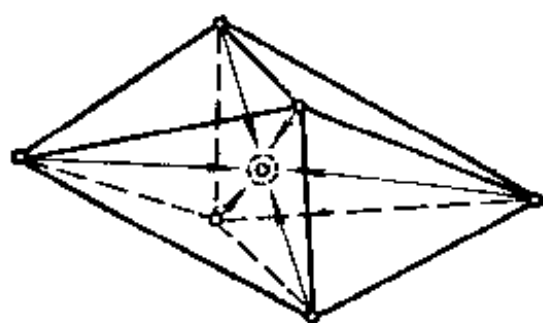
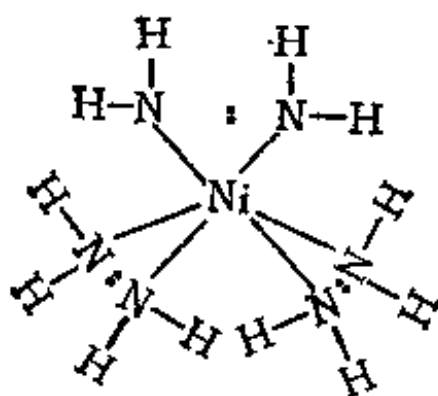
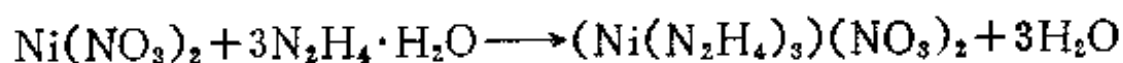


图14-2 $(\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)^{+2}$ 结构
 $\odot - \text{Ni}$, $\circ - \text{N}_2\text{H}_4$

Ni 离子居于八面体中心，六个顶角分别为六个氮原子占据， $\text{NH}_2 - \text{Ni} - \text{NH}_2$ 组成三圆环结构具有爆炸和起爆性。



制备方法是水合胍与硝酸镍反应即得硝酸胍镍。



美国是用浓溶液常温反应，即硝酸镍 30%，水合胍 40%，当量化合。这样浓的反应料液，制成的产品是粉状的淡紫色细晶，流散性不好。估计产品中仍含有未完全化合的水合胍。因此，在贮存时由于暴露于空气中，未完全化合的水合胍和氧化剂以及易燃杂质之间发生自发的分解反应，会引起意外爆炸事故。

如果采用稀溶液加热反应，镍溶液为 5~10%，水合胍 10~15%，当量计算用量，50~70℃反应，制得的产品大大改善了其流散性。因为前者的溶液 pH 在 1~3，后者 pH 在 9~11，两种料液混合后，几乎是在中性情况下反应，这种方法得率约 80%。

硝酸胍镍是球状聚晶，假密度达 1.0 克/毫升。爆发点为 260~270℃。装药压力高达 1000 公斤/厘米² 时仍不压死，比雷汞和二硝基重氮酚好。

极限起爆药量的试验结果是:

硝酸胥镍极限起爆药量

猛 炸 药 (0.5克, 压力800公斤/厘米 ²)	极 限 起 爆 药 量 (克)
黑 索 金	0.17
泰 安	0.13

雷汞对黑索金的极限起爆药量为 0.2 克, 硝酸胥镍的起爆力比雷汞为佳。

撞击和摩擦感度都比雷汞低, 火焰感度略低于雷汞。

硝酸胥镍不溶于乙醇及丙酮, 在水中的溶解度如下表:

硝酸胥镍在水中溶解度

湿 度 (°C)	溶 解 度 (克/100毫升水)
28~30	0.047
40	0.074
70	0.231

硝酸胥镍对紫铜、铝、铁和钢片等均不起化学作用。

硝酸胥镍在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 长期加热下很安定, 吸湿量很小, 对 x -射线辐照不发生变化。

这种产品比雷汞具有更多的优点, 因此有可能代替具有较大毒性和原料奇缺的雷汞。

以上讨论的是属于简单类型络合物的有关理论和知识。络盐起爆药例子中除硝酸胥镍外, 其他, 虽然由于种种原因未被广泛使用, 但是由于络合物的领域很广, 随着络合物领域工作的开展, 预计络盐起爆药也将会得到更为有成效的研究与发展。

第十五章 其它起爆药

上述各章我们主要讲了五种常用起爆药和常用击发药、针刺药等，它们已经逐步形成系列，在理论和工艺上都渐趋成熟。包结化合物和络合物起爆药的历史不长，四唑类复盐起爆药近十多年来有较多文献资料介绍。这些化合物我们在上几章中也分别叙述过。本章收集了不在上述各章之列的许多新出现、新研究和一些早已研究过的起爆药，择其主要的加以介绍。

研究本章提到的起爆药，有其重要意义。例如，有些产品虽然早已被研究过，但由于历史和技术水平的局限性，是否研究的比较透彻；有些产品是在某种新的理论和认识基础上发展的，对探索新起爆药有所裨益。

起爆药的发展业已证明，要想在起爆药和扩爆药，甚至高级炸药之间划一条明确的界线是不易的。一些迭氮化物和硝基酚类铅盐起爆药已用作高能推进剂的一个组分。起爆药与短延期药、高能点火药等更是不易分家。各国对起爆药的研究，包括常规产品的改性和新产品的探索均有广泛的兴趣。因此，希望通过对本章起爆药的研究，能在起爆药的化学理论和工艺方面有所提高。

§ 15-1 乙炔化合物起爆药

这类起爆药的特征是含有一 $C \equiv C$ 键。乙炔的重金属如银、汞、铜的衍生物具有强烈爆炸性。乙炔也是一种爆炸物。乙炔的分子式为 $H-C \equiv C-H$ 。在一定的压力和温度条件下，如气体压缩力小于3公斤/厘米²时，乙炔不会发生爆炸。当压力为2.05公斤/厘米²，温度高达510°C时，乙炔就能爆轰。在常温下，绝热压缩到170公斤/厘米²时，乙炔就能爆炸。将乙炔装在直径为0.5英寸的管子中，可测出它的压力与爆速变化。

当压力为8个大气压时，爆速为 1877 ± 7 米/秒，当压力为3~6个大气压时，爆速为1848米/秒。

乙炔是一种吸热化合物，生成热 $-\Delta H_f = -54.9 \sim -61.4$ 千卡/克分子。爆热为1870千卡/克分子，爆炸气体体积为50立升/公斤。爆温为2700°C。乙炔可以固化，固化乙炔密度为0.64克/毫升时，用8*雷管起爆，爆速为2500米/秒，铅铸膨胀为300毫升。由此可见，乙炔的爆炸性可与黑火药相比拟。

乙炔化合物起爆药目前只发现乙炔铜、乙炔亚铜和乙炔银有实用。乙炔银和乙炔亚铜是一种较好的起爆药，乙炔铜是混合引燃药中的一种燃烧组分。现分述如下：

一、乙炔亚铜及乙炔铜

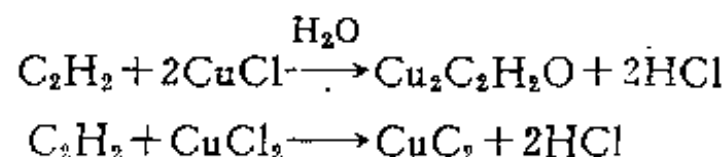
乙炔流过重金属盐水溶液（在酸性或碱性介质中）时，生成乙炔重金属衍生物。根据这个原理，将乙炔通过氯化亚铜的氨水溶液制得乙炔亚铜。它是一种赤褐色或棕红色的粉末。不溶于水及有机溶剂中。乙炔亚铜、乙炔铜以及乙炔银都是络盐化合物。

研究证明，制成的乙炔亚铜产品是含有一个结晶水，其分子式为 $Cu_2C_2 \cdot H_2O$ ，若置硫

酸溶液上或用氯化钙干燥后,即成无水物。在室温时乙炔亚铜很安定,起爆温度为120~123°C。在保存时发生过爆炸,据推测可能是乙炔亚铜被氧化,分解成不安定的二乙炔铜($\text{Cu}\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{Cu}$)所致。

乙炔亚铜在盐酸中加热即分解,在氰化钾溶液中分解析出乙炔。乙炔亚铜的耐压性不好,压力为50公斤/厘米²时,点火温度达250°C也不爆炸,但用电引爆则极易爆炸。

乙炔铜的制法和乙炔亚铜相同,原料换成氯化铜:



乙炔铜是一种黑色或棕色粉末,在空气中加热到50~70°C时即爆炸,对撞击和摩擦都比乙炔亚铜敏感。乙炔铜是引燃药的主要组分,与电火花或灼热桥丝接触即发火。

二、乙炔银

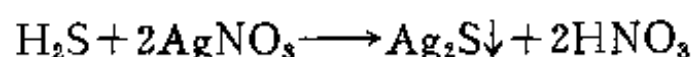
乙炔银是乙炔与银盐溶液作用, Ag^+ 离子取代乙炔中 H^+ 离子而制得。

早在十九世纪中叶即发现乙炔银,当时只用作照相技术的感光剂。二十世纪四十年代,才有人比较系统地研究它的爆炸性能,发现它是一种较好的起爆药。根据我们研究的结果,说明按制造时反应溶液介质的不同,制出乙炔银的分子式也不同。从氨水介质中沉淀出的乙炔银,一般是具有分子式为 C_2Ag_2 的碱性乙炔银;从硝酸溶液介质中制成的是酸性乙炔银,包含 x 分子的 AgNO_3 , 分子式为 $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot x\text{AgNO}_3$, 随银离子浓度的不同, $x=1\sim6$ 。含有一个分子 AgNO_3 的乙炔银,起爆性并不比雷汞和迭氮化铅差。其它组分的乙炔银,包括碱性乙炔银,起爆性都比较差。

1. 制备方法

(1) 精制乙炔气体

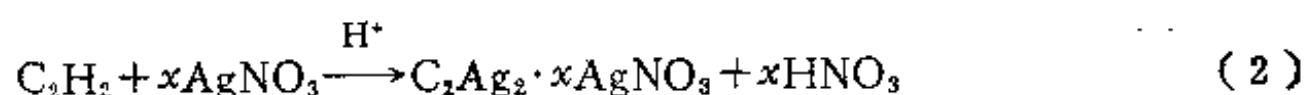
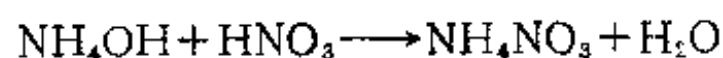
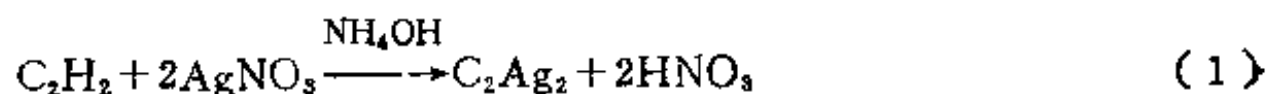
电石与水作用发生的乙炔气体常带有氨、硫化氢、磷化氢、砷化氢等。这些杂质会影响乙炔与银盐溶液的反应,生成非爆炸性杂质。如 H_2S 与银离子作用生成黑色硫化银。



因此,应设法除去这些杂质。根据 H_2S , PH_3 、 AsH_3 是强还原剂,在常温时有能被氧化的性质,可采用化学方法净化乙炔气体。使乙炔气体顺序缓慢通过洗液(7.5克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于15毫升 H_2O 再加135毫升浓 H_2SO_4); HgCl_2 溶于浓 HCl 的溶液;20%的 NaOH 溶液最后通过蒸馏水洗涤进行精制。经精制的乙炔气与银盐作用可制得纯度较高的白色乙炔银。

(2) 化合

碱性乙炔银是在氨水溶液介质中反应制成的。酸性乙炔银是在酸性介质中制得的。它们的反应如下:



反应式(1)中,氨水的浓度对产品的性能影响很大,同样反应式(2)中的 H^+ 浓度的

高低对产品性能也有影响。表15-1是经研究过的结果。

表15-1 不同生产方法所得乙炔银的敏感性

乙炔银 类 型	制 造 条 件	摩 擦 摆			撞 击 500克 锤落高 (厘米)	发火点 (°C)
		荷 重 (公斤)	振 摆 落 高 (厘米)	达 到 爆 炸 振 动 次 数		
A	将乙炔通入5克 AgNO_3 中性溶液中制得的棉絮状胶体物	1.0	33.0	12	43	225
B	将乙炔通入5克 AgNO_3 溶于200毫升水及5.3毫升浓氨水溶液中反应	1.0	33.0	4	15	177
C	将乙炔通入5克 AgNO_3 溶于200毫升水及20毫升浓氨水溶液中反应	1.0	12.5	2	66	171
D	将乙炔通入5克 AgNO_3 溶于200毫升水及5毫升浓硝酸中反应	1.2	50.0	8	79	200
E	将乙炔通入5克 AgNO_3 溶于200毫升水及25毫升浓硝酸中反应	2.0	50.0	16	64	200

由此可见，絮状胶体型的乙炔银，摩擦感度低。E型系在酸性较强的介质中反应而成，即酸性乙炔银，摩擦及冲击感度较低，B、C型都是在碱性或接近碱性的介质中反应，产品的机械感度都较高。

国外资料大多采用气-液相反应制造乙炔银。它有一定缺点，例如，在制造碱性乙炔银时，气-液相反应，易成絮状物，不易分离，产品纯度低，得率不高。在制造酸性乙炔银时，反应时间长达一个小时，产品质量不稳定，流散性不好，得率最高只有90%。我国研究者采用液相化合方法。兹分述如下：

先将净化后的乙炔用水吸收制成饱和乙炔水溶液。称取10克工业纯的硝酸银溶于150~170毫升水中，加入50~60毫升浓氨水。然后，将饱和乙炔水溶液与银氨溶液反应，即得碱性乙炔银。硝酸银溶液与氨水生成银氨络合物，随后溶解成为清澈的银氨溶液，为了避免生成絮状结块状晶团，要用乙炔饱和溶液800~1000毫升，注意加入速度，并用搅拌器搅拌，在室温下反应约半小时即可得微粉红色的晶体。经水洗、乙醇及乙醚洗涤、晾干，在40°C下烘干。此方法得率达90%，产品质量较好。

制备酸性乙炔银的方法是，首先将10克硝酸银溶解于30毫升水中，滤去杂质，将此种含硝酸银33%的溶液装入分液漏斗中。另外，在玻璃烧杯中盛100毫升蒸馏水，加入6毫升比重为1.42的浓硝酸，置水浴上加热到90°C，将乙炔气慢慢导入此酸溶液中，待吸收到一定情况后（一般约5~10分钟），即停止导入，一边搅拌吸收有乙炔的硝酸水溶液，一面慢慢滴加上述配制好的硝酸银溶液，即产生白色胶状物，其后转变为细晶，反应约半小时即可完成。这种方法得率高达98%，反应时间减少一半，质量和流散性均较良好。

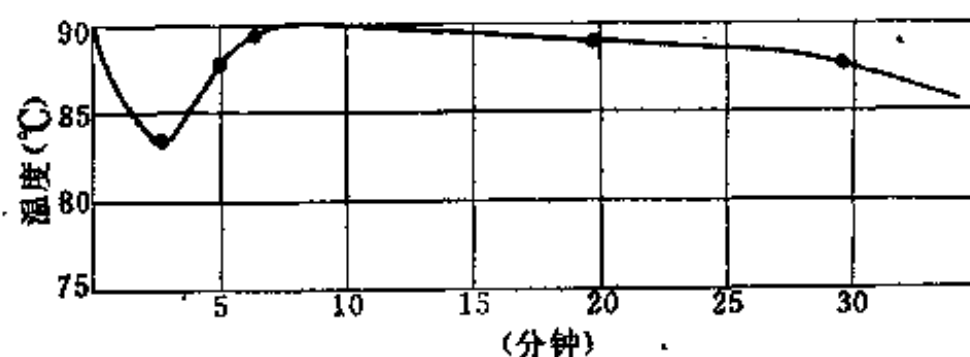


图15-1 酸性乙炔银反应时间与温度关系

反应时间及温度关系曲线如图15-1所示。从图中可以看出，导入乙炔的最初5分钟内温度下降，然后再上升，滴加硝酸银溶液后，温度保持相对稳定。20分钟晶体即完全析出。

制成的酸性乙炔银，经过分析证明含有一分子的 AgNO_3 ，其分子式为 $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ ，这种起爆药的起爆温度为 226°C (1 秒)，爆发威力比乙炔亚铜大得多，生成热为 $-\Delta H_f = -87.15$ 千卡/克分子。在饱和水蒸汽下经30昼夜吸湿量为 $0.05 \sim 0.08\%$ ，比雷汞稍大。它与雷汞、糊精迭氮化铅、四氮烯、二硝基重氮酚、氯酸钾以及斯蒂芬酸铅等不论在干燥或潮湿状态下均不起化学作用，与铜及铁等也无作用。

2. 乙炔银的热安定性

采取减压法测定酸和碱性乙炔银的热安定性，试验温度为 96.5°C ，加热时间为 $420 \sim 480$ 分钟。从图 15-2 中曲线可以看出，它们与白雷汞相比，有以下的顺序：

碱性乙炔银 < 酸性乙炔银 < 白雷汞

3. 乙炔银的爆炸性能

酸性乙炔银的爆炸分解反应式：



它的爆热约为 $400 \sim 450$ 千卡/公斤，计算出爆温为 5740°C ，爆速为 3460 米/秒 (3.46 克/厘米³)。

(1) 撞击感度

将乙炔银装于步枪弹火帽壳中，药量 0.02 克，压力 600 公斤/厘米²，与雷汞对比时，因雷汞易压死，故压雷汞的压力为 100 公斤/厘米²。对比结果见表 15-2。

(2) 摩擦感度

用振子摩擦摆测定其感度。对比结果见表 15-3。

表 15-2 撞击感度数据

药 种	锤重(克)	爆发上限落高(厘米)
白雷汞	655	19.5
酸性乙炔银	1000	50
碱性乙炔银	500	17

说明，酸性乙炔银比雷汞要钝感，勤务处理时比较安全，但碱性乙炔银比雷汞敏感。

表 15-3 摩擦感度数据

药 种	试 验 条 件	
	荷重(克)	起爆时垂直落高(厘米)
白雷汞	250	60
酸性乙炔银	3000	60
碱性乙炔银	350	15

对比结果同样说明酸性乙炔银比雷汞钝感，但碱性乙炔银比雷汞敏感。

(3) 火焰感度

碱性乙炔银对火焰不敏感。酸性乙炔银的火焰感度比结晶斯蒂芬酸铅差与二硝基重氮酚相当。根据实验，结晶斯蒂芬酸铅及二硝基重氮酚的火焰感度分别为 54 厘米和 17 厘米。酸性乙炔银为 18 厘米。

(4) 极限起爆药量

酸性乙炔银的极限起爆药量比白雷汞和 DDNP 要好。表 15-4 是将起爆药装在 8^* 铜雷管

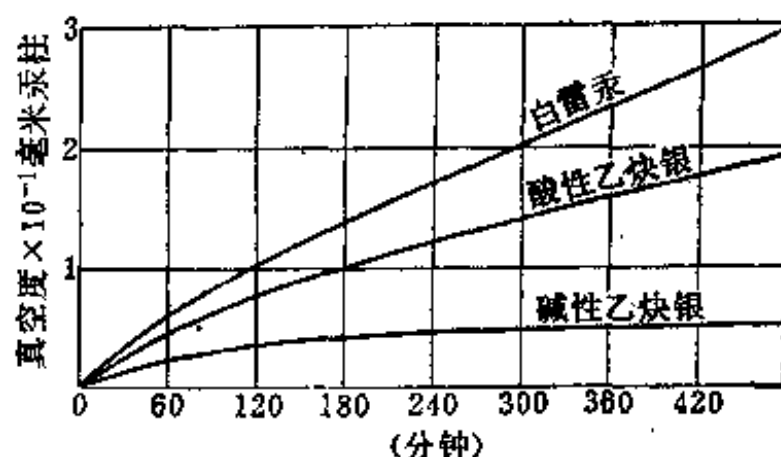


图 15-2 乙炔银的热安定性曲线

中测得的结果。方法是, 0.7 克筛选过的泰安以 700 公斤/厘米² 压力为第一装药, 点平 0.2 克泰安, 用 225 公斤/厘米² 压力将起爆药压在铜加强帽内, 然后合装。用导火索起爆。

表15-4 极限起爆药量

起爆药	起爆0.9克泰安所需起爆药量(克)
白雷汞	0.17
DDNP	0.06
酸性乙炔银	0.021~0.022

碱性乙炔银的爆炸威力比雷汞弱, 且稍微碰撞即易引起爆炸, 不宜单独作为起爆药用。

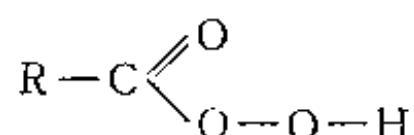
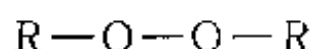
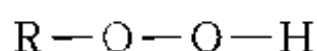
综上所述, 酸性乙炔银是比较好的一种起爆药, 国外已有使用。近年来, 我国科学工

作者进一步证实, 乙炔银具有良好的光敏起爆感度, 可以作为大面积光敏起爆元件的起爆剂。

§ 15-2 有机过氧化物起爆药

过氧化物具有起爆性, 点火后能速燃转变为爆轰, 有些对撞击和摩擦具有较高的感度。长期以来这类化合物虽引起注意, 但是有实际意义的只是有机过氧化物类。

有机过氧化物是过氧化氢中—O—O—过氧基与之相接的一个或两个氢原子为一价基团或二价基团所取代而成的衍生物。例如:



有机过氧化物含有富氧基团, 是强力的爆炸物, 对加热或机械作用均敏感, 如结构中增加过氧基的数量更能提高其爆炸性能。

试验证明, 并非所有的有机过氧化物都具有起爆药的性能。一般是过氧化物中氢原子为复杂基团取代时, 要降低其爆炸性。例如甲基过氧化氢 $CH_3-O-O-H$ 和乙酰过氧化

氢 $CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-OH \end{array}$ 极易爆炸, 威力很大。但乙基过氧化氢 $CH_3-CH_2-O-O-H$, 丙

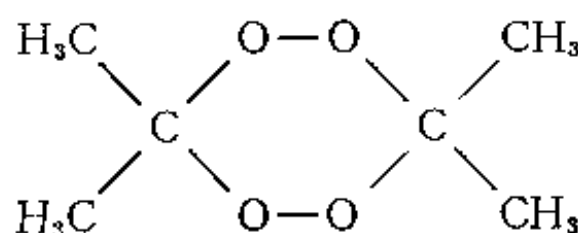
酰过氧化氢 $CH_3-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-OH \end{array}$, 丁酰过氧化氢 $CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-OH \end{array}$ 只有

轻度爆发, 局部碳化。

有机过氧化物通常是将过氧化氢或其钠、钡盐与有机物作用而制得。下述其中主要的几种:

一、丙酮过氧化物

丙酮过氧化物又称为过氧化丙酮。分子式为 $((CH_3)_2COO)_2$, 其结构式是:



是一种白色细晶体, 爆发温度约 180°C。这种化合物在常温时有较大蒸汽压, 易挥发, 90

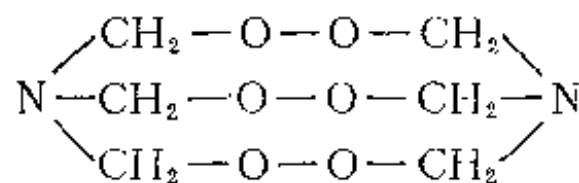
~95.5°C熔化。过氧化丙酮对撞击和摩擦都很敏感，但压装药时安全。过氧化丙酮的爆速接近斯蒂芬酸铅，密度为1.6克/毫升时，爆速为5190米/秒。德国专利曾建议采用0.3克过氧化丙酮和1克梯恩梯装填雷管。

制取过氧化丙酮的方法是：在硫酸介质中，将过氧化钾作用于丙酮，即得过氧化丙酮。也有将浓盐酸加入到丙酮与浓过氧化氢混合液中以制取过氧化丙酮。此法比较方便，得率也很高。

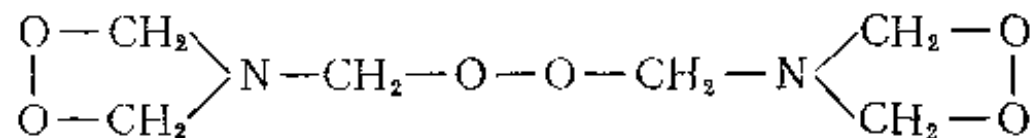
二、六次甲基二胺过氧化物

这是一种比较重要的有机过氧化物，简称为HMTD。结构式有以下两种提法：

第一种：



第二种：



由于这种化合物含有次甲基胺和过氧基团，所以第一种结构较接近实际。

HMTD属斜方晶系，白色细结晶。制备HMTD的方法有几种，操作简单易于掌握的方法是：将50克硫酸铵加热溶于50克30%过氧化氢中，将溶液过滤，然后在55°C时与40%的甲醛溶液化合，即得白色细晶体，过滤，水洗，经过烘干，即得产品。HMTD的各种理化及爆炸性能结果如下：

1. 在水及有机溶剂中溶解度

HMTD微溶于水及有机溶剂中，其溶解度(常温下)见表15-5。

表15-5 HMTD 在水及
有机溶剂中溶解度

溶 剂	溶解度 (克/100克溶剂)
水	0.01
乙醇	0.01
乙醚	0.017
丙酮	0.033
三氯甲烷	0.064

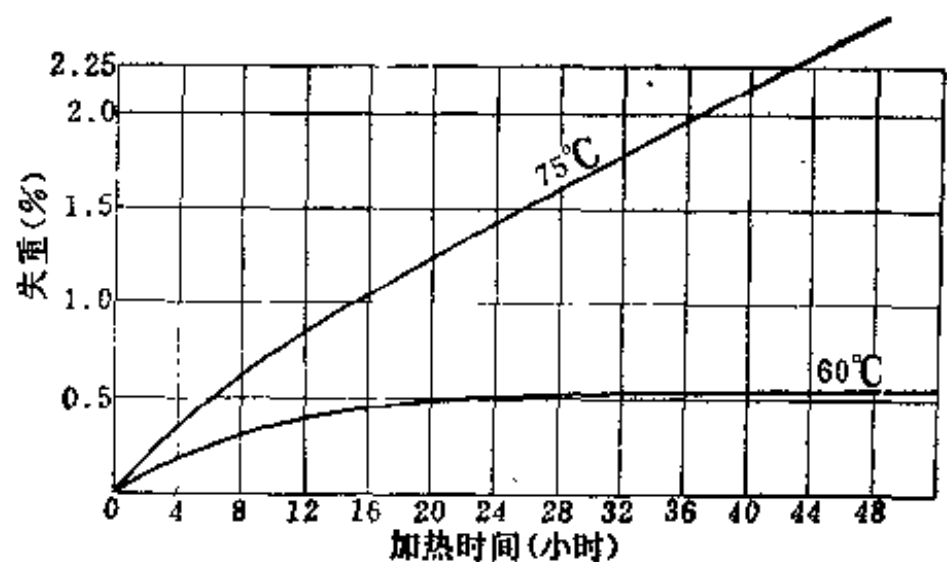
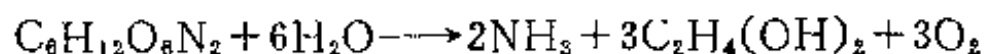


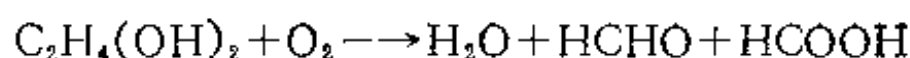
图15-3 HMTD的热分解曲线

2. HMTD 的热分解

HMTD 高于室温时，即挥发，75°C分解比较显著，100°C时经24小时全部分解。其热分解曲线如图15-3。

3. HMTD 在水中及在沸水中均分解，在酸或碱性介质中也会分解。其分解式如下：





HMTD 在一般情况下不吸湿，对金属不起作用。

4. HMTD 的爆炸性能

HMTD 的撞击感度和极限起爆药量值见表15-6及表15-7。

表15-6 HMTD 撞击感度

药 种	2 公斤落锤，落高 (下限)
雷汞	2.5公分
HMTD	2 公分

表15-7 HMTD 极限起爆药量

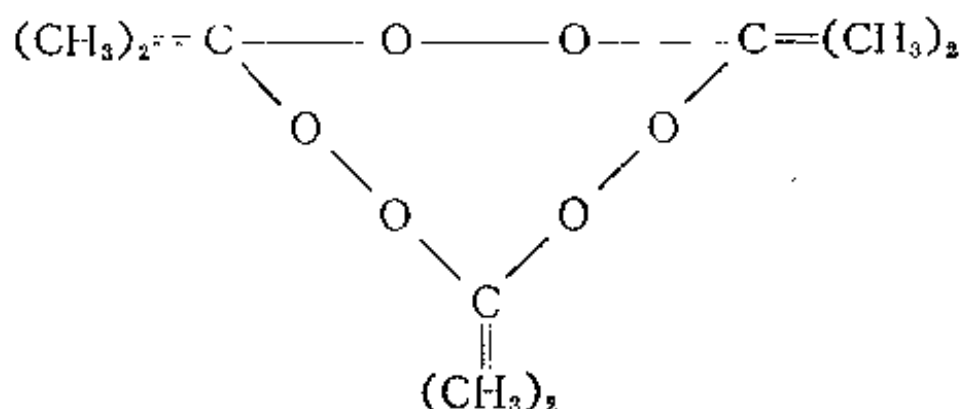
起爆药	0.5克梯恩梯	0.5克特屈儿	0.5克苦味酸
雷汞	0.26克	0.24克	0.21克
HMTD	0.08克	0.05克	0.05克

HMTD 爆发点为149°C。装在直径为 5.5 毫米管中密度为0.88克/厘米³时，爆速为4510米/秒。HMTD 的比重为1.57，假密度为0.66，能耐压到 730 公斤/厘米²，点火时易爆轰。

从爆炸性能来看，HMTD 优于雷汞，但其主要缺点是安定性较差，仍待进一步研究。

三、过氧化三环丙酮

分子式为 $(\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_6)_3$ ，结构式为：



是一种白色细结晶，从结构式看来是环化了的三分于丙酮过氧化物。100°C 左右即挥发，有丙酮气味。在 100°C 以上慢慢加热，逐渐挥发熔化，熔点不明显。爆发点约 280°C。加热到 250°C 时，过氧化三环丙酮就会出现分解，甚至出现燃烧和爆轰。

过氧化三环丙酮的起爆力比雷汞好，但比迭氮化铅为差，如表15-8所示。

表15-8 过氧化三环丙酮极限起爆药量

起 爆 药	对 0.5 克特屈儿	对 0.5 克梯恩梯
雷汞	0.24克	0.26克
迭氮化铅	0.025克	0.09克
过氧化三环丙酮	0.09克	0.18克

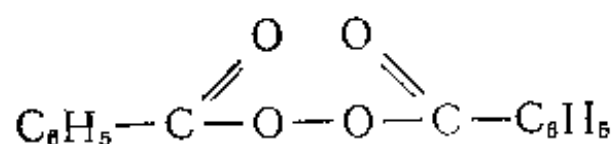
有资料记载过氧化三环丙酮可耐压1000公斤/厘米²，此时装药密度为1.20克/厘米³。

过氧化三环丙酮的制备方法如下：

在烧杯中将 8 克丙酮与16克30%的过氧化氢相混合，烧杯外用冰水冷却，在继续冷却和良好搅拌下慢慢加入19克浓盐酸，这样操作要注意温度上升，环化作用完后，即析出白色结晶。过滤，用冰水洗涤到中性，所得产品系粗制品，在丙酮中重结晶，即得纯品。

四、过氧化二苯酰

分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ ，结构式为：



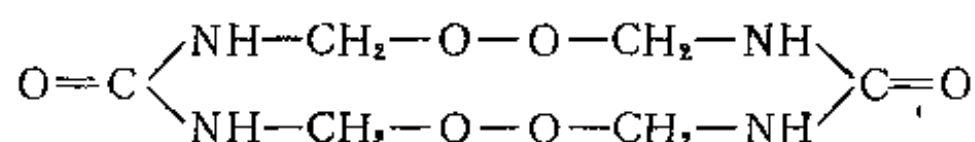
从结构看来，这是一种苯酰的过氧化物，熔点为106~108°C，英国专利曾建议用作起爆药，但其性能比过氧化丙酮还差，安定性更坏，无实用价值。

制备方法是：将 100 克 10% 的过氧化氢与当量的氯化苯酰及氢氧化钠反应，一边搅拌，即析出沉淀物，同时发散出氯化苯酰的特殊气味，完全析出沉淀后，过滤，即得粗产品。

可以用热酒精进行精制。用三氯甲烷溶解，然后加入甲醇重结晶方法得到较纯的产品。

五、四次甲基二过氧化二脲

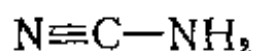
分子式为 $(C_3H_6O_3)_2$ ，结构式为：



将过氧化氢和硝酸在尿素水溶液及甲醛中作用即得这种产品。美国专利建议用作起爆药，这种产品对机械感度较敏感，安定性也不好。

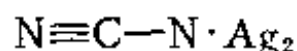
§ 15-3 氰氨及硝基氰氨盐起爆药

氰氨具有不饱和的三价键，也是一种爆炸物，其结构式为

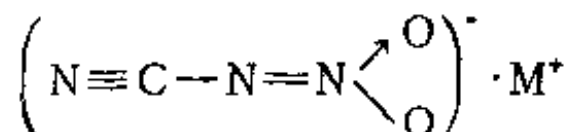


五十年代有人将氰氨化钙与硝酸银复分解，制成有起爆性能的氰氨银，其后才引起人们对这种化合物的注意。

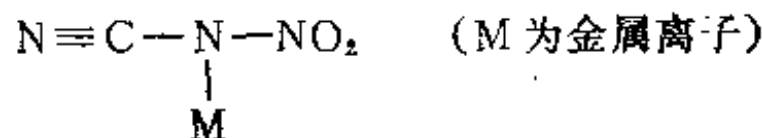
氨基中两个氢原子为两个银原子所取代，即得氰氨银。



它比氰氨更为稳定，但发现在 $150 \sim 360^\circ\text{C}$ 之间即发生晶体慢分解。研究得比较多而有意义的是硝基氰氨盐，这是用硝基取代氰氨的氨基中一个氢，获得了更高的爆炸性。又用金属离子取代另一个氢，使其具有起爆药的一般特征。其结构式如下：



或



硝基氰氨盐的制备法，以 N-烷基-N-亚硝基-N'-硝基胍为原料，在 $0^\circ\text{C} \sim$ 常温下与氢氧化钠溶液水解制成硝基氰氨钠盐，然后将钠离子与钾或其他金属离子互换，制成这类起爆药。

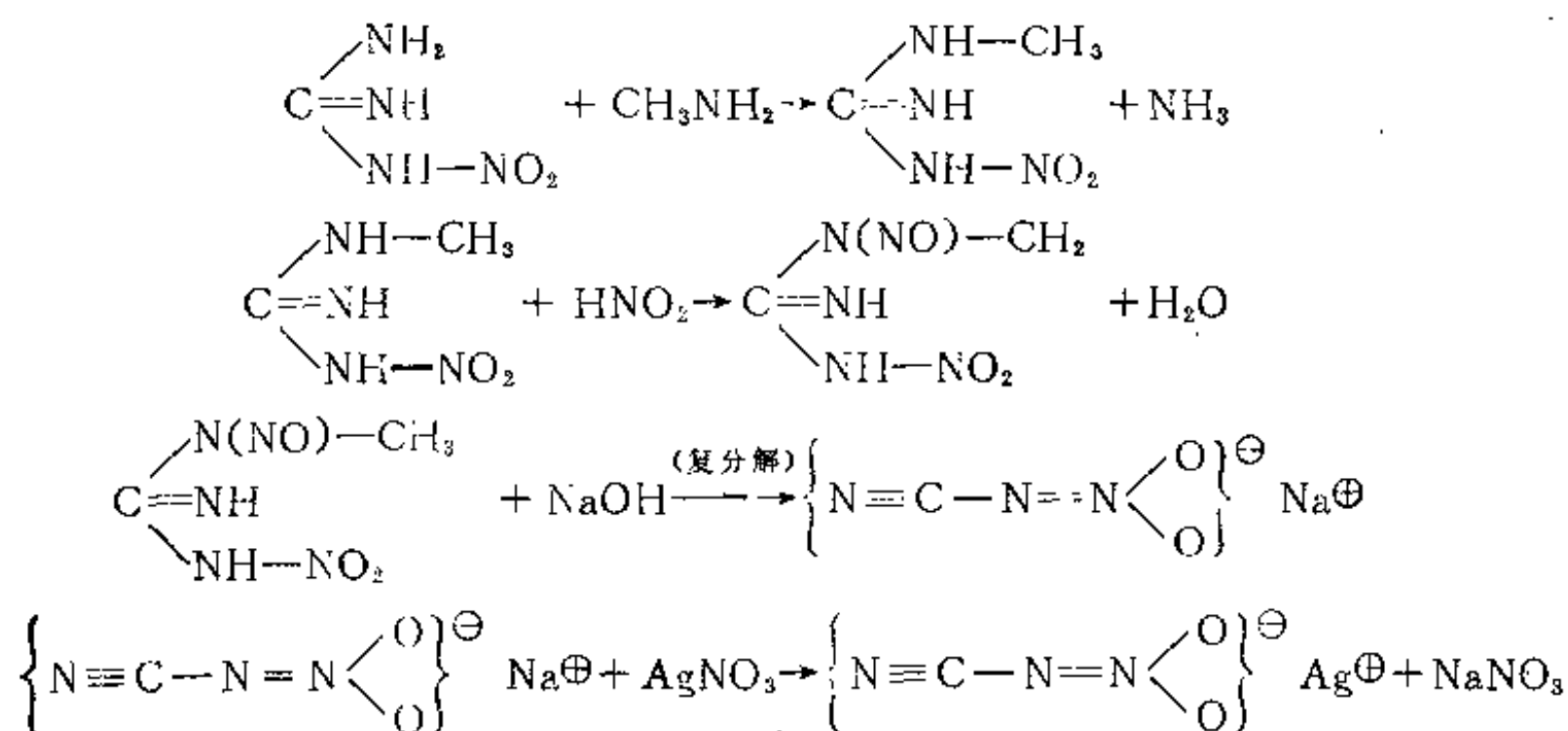
其后有人制成十四种硝基氨盐，它们是硝基氰氨铵、镉、钙、钴、铜、锂、钠、铈、铈、锡、铅、钾、钡及银。其爆炸性不相同，发现硝基氰氨铵、镉、钙、钴、铜、锂、钠、铈和铈盐不具有撞击起爆性。钾盐虽能引爆，但感度太差。锡和铅盐在干燥状态时对撞击很敏感，但易吸湿，吸湿后感度大降。只有银和钡盐具有起爆性，现将它们的爆炸性与有关起爆药对比数据列于表 15-9。

从表 15-9 中看出，硝基氰氨银及钡盐的撞击感度与 80 雷汞/20 氯酸钾的爆粉相近，起爆力也相似，但比迭氮化铅/斯蒂芬酸铅(80/20)混合物为弱。

表15-9 硝基胍盐起爆药爆炸性对比

起 爆 药	5 公斤落锤下限 (厘米)	起爆1.25克特屈儿需用极限起爆药量 (克)	碎 砂 试 验 (碎沙克/每克试样)
AgN-NO ₂ -CN	6	0.45	91
BaN-NO ₂ -CN	8	0.50	80
雷汞/氯酸钾爆粉(80/20)	5	0.40	83
DDNP/氯酸钾爆粉(75/25)		0.25	103
PbN ₆ /斯蒂芬酸铅(80/20)		0.15	110
PbN ₆		0.25	97
斯蒂芬酸铅		1.50	—

近年来有人改进制备方法, 用比较便宜易得的硝基胍为原料, 按下式制成硝基胍银, 并研究了它的理化及爆炸性能。



硝基胍银的起爆温度是 210°C(1 秒)。活化能 $E = 22.1 \text{ 千卡/克分子}$ 。在水中溶解度如表 15-10 所示。

表15-10 硝基胍银在水中溶解度

t (°C)	10.8	21.1	31.0	41.0	50.0	61.0	71.0	83.0
溶解度(克/100克水)	0.0071	0.0111	0.0177	0.0208	0.0307	0.0446	0.06870	1.030

硝基胍银微溶于乙醇、乙醚及丙酮等溶剂。硝基胍银的撞击感度比二硝基重氮酚为钝感, 但摩擦感度比斯蒂芬酸铅为敏感。当密度为 0.8 克/厘米³ 时, 硝基胍银的爆速为 3060 米/秒。当密度为 2.5 克/厘米³ 时, 爆速为 4490 米/秒。但密度增大到 3.6 克/厘米³ 时, 爆速下降到 4360 米/秒。

§ 15-4 氮的卤化物、硫化物、硒化物以及迭氮二硫化碳类起爆药

这类起爆药的特点是具有活泼的反应基如氯、氟、氮等, 一般来说它们的负生成热值比较大, 是极易爆炸的物质。属于这类的起爆药主要有以下几种产品:

三氯化氮 三碘化氮 三氧氟化氮 硫化氮
 硒化氮 迭氮二硫化碳

一、氮的卤化物类

研究氮的卤化物在理论上有意义，因为它的爆炸基团有一定的特殊性，因此仍待进一步研究其所以能引起爆炸的原因。

1. 三氯化氮

三氯化氮的分子式为 NCl_3 。它是一种深绿色的油质液体爆炸物，具有强烈的气味，比重为 1.65。这种化合物富氯，比较活泼，生成热为 -54.7 千卡/克分子，受轻微撞击即发生爆炸。凡能被三氯化氮所氯化的物质与它相接触时都能发生爆炸，与磷、砷、硒、各种树脂、油脂和有机物相接触时也可能发生爆炸，甚至它的蒸汽在 93°C 时也会发生爆炸。最早发现这种物质的研究工作者在研究这种物质时受了伤。

将氯气作用于浓的氯化铵的水溶液，即制成三氯化氮：



2. 三碘化氮

制出的三碘化氮的分子式是 NI_3 ，但有可能存在另外两种： NH_2I 和 NHI_2 。

将稀铵盐溶液处理碘或碘化钾水溶液，可制成三碘化氮。



干燥的三碘化氮受极小的振动（甚至风吹动时）即能爆炸，爆炸分解为氮和碘。三碘化氮极易分解，分解时能析出大量热，但爆炸时的有效功很小。

3. 三氧氟化氮

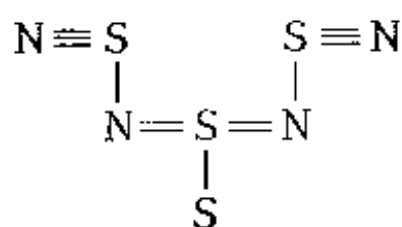
分子式为 NO_2F ，结构式为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{O} - \text{F} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$

将氟通入硝酸溶液中，即可制成三氧氟化氮，由于此物极易爆炸，在制造时要将氟气混入干燥空气中，以每小时 3 升的速度经过一端装有铂的镍管，进入流速为每小时 1 升的 3 当量的硝酸溶液中，反应器应以涂有用蜂蜡、树脂和氧化铁制成的密封油的金属盖子盖严。在反应器中生成气态三氧氟化氮，由反应器的出口导出后直接导入液氧冷却的容器中使它凝固为白色晶体，其熔点为 -175°C ，液态时沸点 -42°C 。强烈撞击或加热到 200°C 以上时，三氧氟化氮即爆炸，与乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂作用时，也能爆炸，但与金属如铜、黄铜、钢、铁等不起作用。

以上几种卤化物的特点是极易爆炸，有效功微小，都有毒性，都能刺激呼吸器官，引起头痛。氯化物为液体，碘化物为固体，而氟化物为气体，在理论上特别其起爆基团的结构方面有值得深入研究的价值。

二、硫化氮

这种化合物是由四分子硫和四分子氮所组成，其最可能的结构是：



其分子式为 N_4S_4 。制备方法是：将 1 份硫化氯溶于 8~10 份二硫化碳中，边冷却边通入预

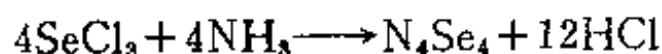
先与空气混合好的气态氨，开始形成黑棕色沉淀，随后溶解，然后再生成颜色为橙黄色的带有氯化铵气味的溶液，反应时间约四小时，将溶液过滤，将滤液蒸发至干，析出的晶体再用沸腾的二硫化碳或苯抽取以除去游离硫，不溶物为粗制硫化氮。将粗制品再用 CS_2 重结晶，即得纯品，得率为理论值的20%。其反应式是：



N_4S_4 系一种弱起爆药，爆炸加速度比雷汞小得多，极限起爆药量比雷汞大得多。但其撞击和摩擦感度比雷汞低得多。另外，硫化氮可以混入其它起爆药促进加速度。如，往硫化氮晶体中加入一小粒氮化铅，可以大大提高其爆炸加速度，如往硫化氮中加入0.05克斯蒂芬酸铅，可以显著提高其极限起爆力，如起爆梯恩梯只需0.15克硫化氮，比雷汞好与迭氮化汞相当。这种产品比重为2.22，生成热为-138.8千卡/克分子，起爆温度207°C。

三、硒化氮

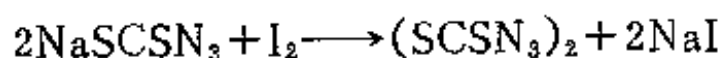
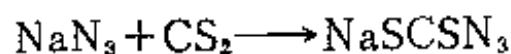
这种化合物的分子式是 N_4Se_4 。将氨作用于氯化硒，即制成硒化氮，是一种橙红色无定形爆炸物。



起爆温度为230°C，生成热为-169.2千卡/克分子，其有效功比硫化氮大得多。

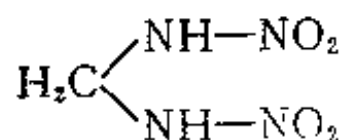
四、迭氮二硫化碳

分子式为 $(\text{SCSN}_3)_2$ 。将迭氮化钠与二硫化碳反应，可制成迭氮二硫化碳。此种化合物具有强烈爆炸性，是一种起爆药，当加热高于40°C时或受机械与摩擦作用时非常敏感，而且发生猛烈爆炸。制备时反应式如下：



§ 15-5 硝胺盐起爆药

硝胺的结构式是：

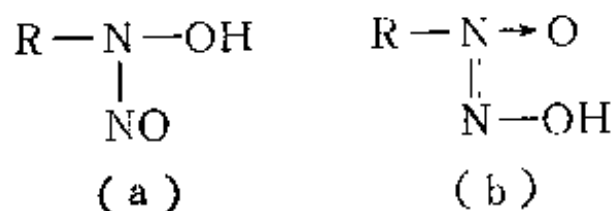


现在已知其银盐和铅盐具有爆炸性，其起爆温度和撞击感度见表15-11。

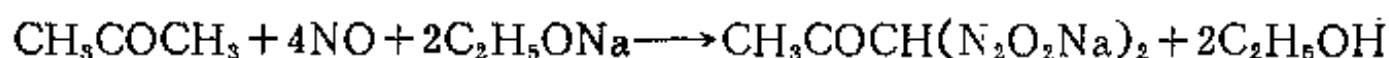
表15-11 银盐和铅盐的爆炸性能

起 爆 药	起 爆 温 度 (°C)	2 公斤落锤50%爆炸时落高 (厘米)
银盐	195	10
铅盐	213	12

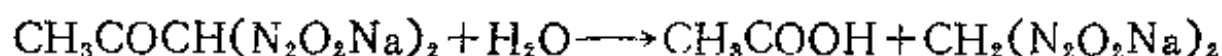
甲撑-异硝胺盐可用作起爆药。其分子式为 $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$ ，结构式有两种互变体为：



制备方法是利用丙酮和氧化氮在乙醇钠的存在下制得甲撑-异硝酸钠盐：



水解后制得甲撑-异硝酸钠：



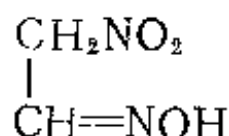
将甲撑-异硝酸钠在水溶液中与金属盐溶液作用，生成金属盐。

现在已知道铊盐具有起爆性，其分子式为 $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{Tl})_2$ 。

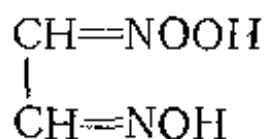
这种产品的起爆基团尚待进一步研究。

§ 15-6 中棕酸盐起爆药

中棕酸是一种硝基丙酮肟，其结构式为：



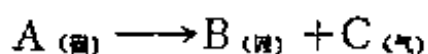
酸式变型结构是：



中棕酸本身是弱爆炸物，铅铸膨胀是 240 毫升。这种物质的制备法为：将氢氧化钠在高温下作用于硝基甲烷，但其某些重金属盐才具有起爆性。

§ 15-7 草 酸 盐

草酸盐中草酸银具有起爆性，这组起爆药仍未实用，但由于草酸盐分解时遵循这样的方程式：



如同迭氮化物分解一样，因此从理论观点来看是很有意义的。

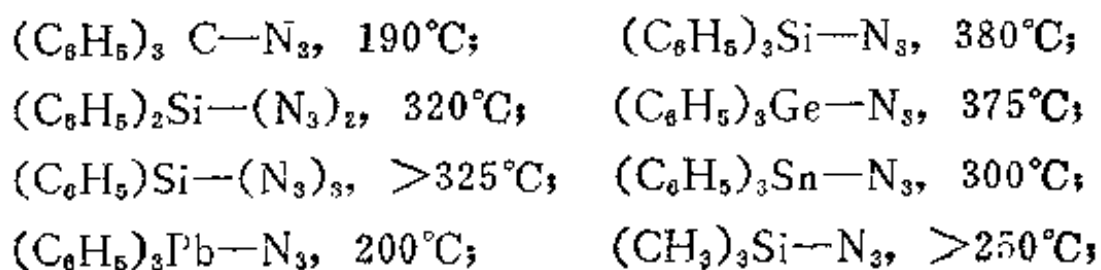
对草酸银来说，已证实分解时只有金属银和二氧化碳， α -射线测定出有金属银。草酸汞热分解时生成金属汞和草酸亚汞等。

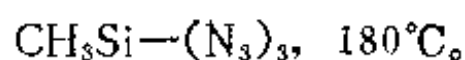
§ 15-8 耐热起爆药及点火药

现代空间武器技术以及火箭技术的迅速发展，更进一步要求炸药及火工品起爆药等要有高热安定性。常用的起爆药由于其结构的特征，往往不能受高热考验。许多国家都在探索耐热起爆药，现选择其中几种进行介绍。

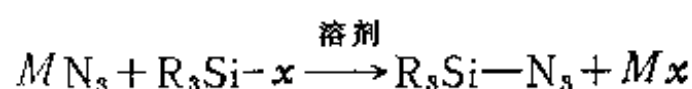
一、含硅、锗、锡、铅、磷、碲的有机迭氮化物

六十年代中期，有人提出这类爆炸物，经过试验发现这些化合物的热安定性很高，其主要原因可能是有大的键能 $d\pi-p\pi$ 键为中心。他们列举了产品及分解温度如下：





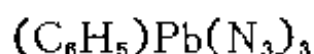
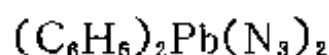
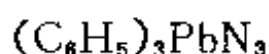
这些化合物的制备方法, 可用下式表示:



式中 $M = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}$ 等。

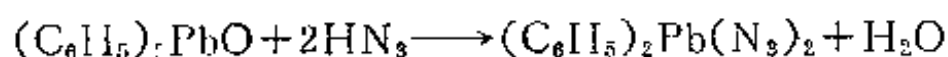
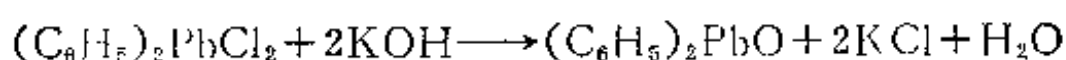
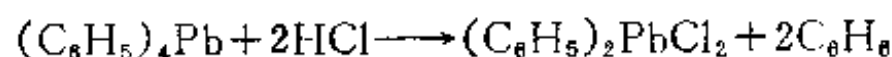
二、苯基迭氮化铅(IV)

已报导过这类化合物有下列三种:



证明这是现代最安定的迭氮化铅类化合物。但 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbN}_3$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Pb}(\text{N}_3)_3$ 不具有爆炸性, 前者十分易点火, 点火时产生亮黄色火焰且析出金属铅。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 是一种爆炸物, 在加热 $190 \sim 200^\circ\text{C}$ 时能爆炸, 产生强烈爆炸声。这种产品的制备法反应式如下:



应该指出, 这种产品目前只有理论上的意义, 仍待进一步实践研究。

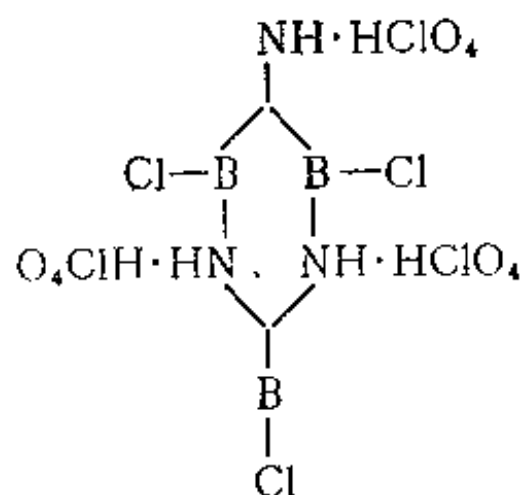
有些起爆药爆发点较高, 均可作为耐热起爆药用, 如氮化铅的爆发点大于 300°C , 在 250°C 左右开始出现较强烈分解。因此, 可以做为 200°C 以内的耐热起爆药。羧甲基纤维素氮化铅的耐热性稍高一些。四唑类以及四唑双铅盐等均具有耐热性能。

§ 15-9 含硼及氟起爆药

含硼化合物爆热较高, 对静电感应能力小, 含氟化合物的潜能较大, 对机械作用敏感。六十年代以来, 文献上出现含硼及含氟起爆药、点火药和延期药。含硼及含氟猛炸药已经是工业生产的产品了, 但含硼和含氟起爆药仍在研究阶段。

一、B-三氯硼唑三氢过氯酸盐

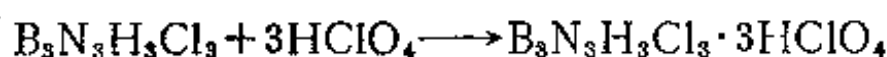
它是一种无结晶水的过氯酸盐, 其结构式是:



式中 $\text{N}:\text{ClO}_4:\text{Cl}:\text{B} = 1:1:1:1$

它是一种黄褐色粉状物, 对剧烈的物理冲击敏感, 但热至 50°C 时不爆炸, 故可用于雷管或其他撞击起爆装置中。其制备方法是通过无水高氯酸与 B-三氯硼唑在 $-75 \sim +25^\circ\text{C}$ 中反应

几小时后生成的。

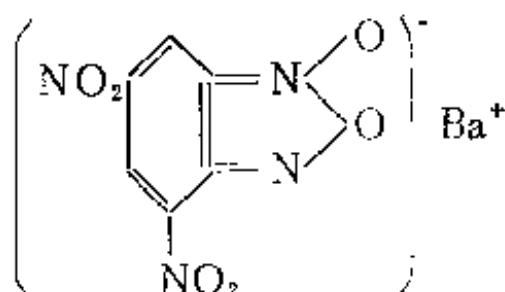


二、多迭氮基氟代苯

六氟代苯与迭氮化钠在二甲亚砆中反应，制得多迭氮基氟代苯，是一种结晶体，对撞击和摩擦均不敏感，但加热到150℃时爆炸。它是一种高氮化合物，主要用作推进剂的成分，可用作无壳枪弹可燃撞击底火中的起爆组分。

§ 15-10 二硝基苯并呋咱1-氧基金属盐起爆药

这是一种具有硝基、呋咱结构的苯环化合物，其起爆基团与我们以上论述过各种基团均不相同，但特点是含氮和含氧量高，其起爆性能与呋咱的环状氮氧结构有关。据1969年法国报导的一种称为4,6-二硝基苯并呋咱1-氧基钡，结构式是：



这是一种深红色结晶，颗粒大小为20~100微米，流散性好，可单独作起爆药，比斯蒂芬酸铅好。制备方法是：

5克4,6-二硝基苯并呋咱1-氧基钠溶于50毫升水中，在60℃时与氯化钡三水合物4克溶于5毫升水中溶液反应，反应后冷却溶液即获得3.9克深红色结晶沉淀物。它是一种比较好的起爆药，适合于空间火工品装药用。

第六篇 起爆药的理化分析与安全技术

第十六章 常用起爆药的理化分析

在起爆药的科学研究和生产过程中, 理化分析占有重要地位。它不仅可以检验原材料、半成品与成品的质量是否符合要求, 进行生产控制, 而且为新产品试制, 改进工艺过程, 提高产品质量提供技术数据。因此, 人们常把理化分析称做“科研与生产的眼睛”。

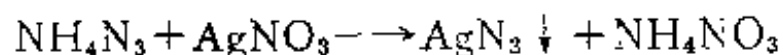
在起爆药的理化分析中, 常采用化学分析和仪器分析的方法, 对欲测定试样进行定量分析。由于仪器分析具有操作简单、分析速度快、特别是在测定微量杂质方面较化学分析准确度高等优点, 最适宜于科研和生产的定量分析。因此, 随着科学技术的发展, 仪器分析将发挥越来越大的作用。本章将着重叙述几种常用起爆药的化学分析以及有关的仪器分析。

§ 16-1 氮化铅的纯度分析

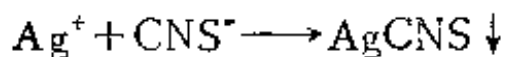
氮化铅是迭氮酸的铅盐。氮化铅纯度的定量分析是以测定迭氮根含量换算成氮化铅的纯度。迭氮根含量的测定主要有容量沉淀法和气体容量法。也有人利用极谱法测定迭氮根含量。现介绍前两种分析方法。

一、容量沉淀法

容量沉淀法是以醋酸铵溶液溶解氮化铅试样, 在中性溶液中, 加入过量的标准硝酸银溶液生成迭氮化银沉淀, 反应式为:



由于生成的 AgN_3 结晶小形成胶体沉淀, 以及银盐见光易于分解的原因。所以沉淀连同母液在暗处静置一定时间, 增大 AgN_3 结晶, 减少沉淀对 Ag^+ 的吸附, 过滤于锥形瓶内。取出一定体积的滤液, 在适宜的酸度下, 加入指示剂铁铵矾 $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 溶液, 然后以 $0.1\text{N}\text{NH}_4\text{CNS}$ 标准溶液滴定, 其反应为:



由于在滴定过程中所生成的 AgCNS 吸附溶液中的 Ag^+ 离子, 所以在滴定整个过程都要剧烈摇动。当滴定到等当点附近时, 由于 Ag^+ 离子浓度迅速降低, CNS^- 离子浓度迅速增加, 于是过量的 CNS^- 离子与 Fe^{+++} 反应生成红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 。当溶液呈现明显的粉红色即为终点。

称取试样 $0.2 \sim 0.3$ 克 (精确至 0.0002 克), 放入 250 毫升容量瓶 (棕色) 中, 加入 10N 醋酸铵溶液 $10 \sim 15$ 毫升, 摇动使其溶解, 加入蒸馏水 100 毫升, 在不断摇动下逐滴加入 50 毫升 0.1N 的 AgNO_3 溶液, 以蒸馏水稀释至刻线, 盖上瓶塞, 仔细混匀后在暗处放置到澄清 (约一小时), 将溶液用干滤纸过滤到锥形瓶中, 用移液管吸取 100 毫升于另一锥形瓶中,

加入铁铵矾指示剂 2 毫升, 再加约 2~3 毫升浓硝酸至红色消失, 在强烈摇动下以 0.1N 的 NH_4CNS 溶液滴定至出现红色时即为终点。

氮化铅含量百分数(x_1)按下式计算:

$$x_1 = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2 \times 2.5) \times 0.1456 \times 100}{G}$$

式中 N_1 ——0.1N AgNO_3 溶液当量浓度;

V_1 ——0.1N AgNO_3 溶液加入量毫升数;

N_2 ——0.1N NH_4CNS 溶液当量浓度;

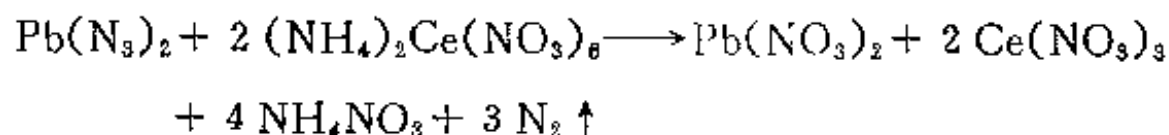
V_2 ——滴定消耗 NH_4CNS 溶液的毫升数;

0.1456 ——每毫克当量氮化铅的克数;

G ——试样重, 以克计。

二、气体容量法

该法基于氮化铅与硝酸铈铵(或硫酸铈铵)反应生成氮气。然后根据氮气体积来计算氮化铅的含量。反应为:



用量气管收集并测出产生气体的体积, 然后加以换算, 即可求得氮化铅含量。

我们知道在标准状况下(压力 760 毫米汞柱, 绝对温度 273°C) 1 克分子的气体占 22415 毫升体积。由上面方程式可知 1 克分子氮化铅生成 3 克分子的氮气。即 291.23 克氮化铅(1 克分子)在标准状况下占有体积:

$$22415 \times 3 = 67245 \text{ 毫升}$$

$$291.23 \text{ 克(1 克分子)氮化铅, 生成气体 } 67245 \text{ 毫升}$$

则:

$$x_0 = \frac{V_0 \times 291.23}{67245} \quad (1)$$

式中 V_0 ——由量气管中测出的氮气并换算成标准状况下体积;

x_0 ——产生 V_0 毫升氮气(标准状况下)的氮化铅克数。

则氮化铅的百分含量(x)等于:

$$x = \frac{x_0}{G} \times 100 = \frac{V_0 \times 291.23 \times 100}{67245 \times G} = 0.433116 V_0 \times 100 / G \quad (2)$$

式(2)中 V_0 是标准状况下氮气体积, 而实际测量体积不可能在标准状况下进行测量, 为此应按下式将在压力为 P_1 , 温度为 T_1 的氮气体积 V_1 换算成标准状况下体积 V_0 。

$$V_0 = \frac{P_1 \times V_1 \times T_0}{P_0 \times T_1} \quad (3)$$

式中 $T_0 = 273^\circ\text{C}$; $P_0 = 760$ 毫米汞柱;

$T_1 = 273 + t$; t = 温度计读数 $^\circ\text{C}$ 。

代入(3)式:

$$V_0 = \frac{P_1 \times V_1 \times 273}{760(273 + t)} = \frac{P_1}{760(273 + t)} \times V_1$$

$$= \frac{P_1}{760 \left(1 + \frac{t}{273} \right)} \times V_1 \quad (4)$$

令
$$\frac{P_1}{760 \left(1 + \frac{t}{273} \right)} = F$$

式中 $P_1 = P_{\text{表观}} - (\Delta P + P_{\text{H}_2\text{O}})$;

$P_{\text{表观}}$ ——气压计读数(毫米汞柱);

ΔP ——气压的温度修正值(即气压计黄铜标尺线膨胀系数增值,毫米汞柱);

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ——相应温度下的饱和水蒸汽压力(毫米汞柱)为了计算方便, $760 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$

项和 ΔP 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 均已列成表,可由表: 16-1; 16-2; 16-3 中直接查得数据计算出 F 。

将(4)式 V_0 值代入(2)式,氮化铅含量百分数(x)等于:

$$x \% = \frac{V_0}{22415 \times 3} \times 291.258 \div G \times 100$$

$$= 0.433116 V_0 \div G = 0.433116 V_1 F \div G$$

仪器装置如图 16-1 所示。

用万分之一天平称取 0.30~0.35 克氮化铅样品,放入试样管中,把盛样品的小管直立的放在盛有 15 毫升 30% 硝酸铈铵溶液的反应器中,将带有温度计的胶皮塞塞住反应器,使整个装置连通。注意不得破坏样品管的直立位置。

关闭三通,检查装置是否漏气。全套装置连接紧密后,把水准瓶下移一段距离,如量气管中的液面只在开始时稍有下降,以后即维持恒定,即说明装置不漏气。通上冷却水并打开三通旋塞使装置各部分与外界大气相通。自上而下移动水准瓶使水充满至量气管刻度零点处,并与水准瓶的液面保持在同一水平面上。当系统温度达到一个平衡温度时,关闭旋塞使装置与外界大气隔绝。

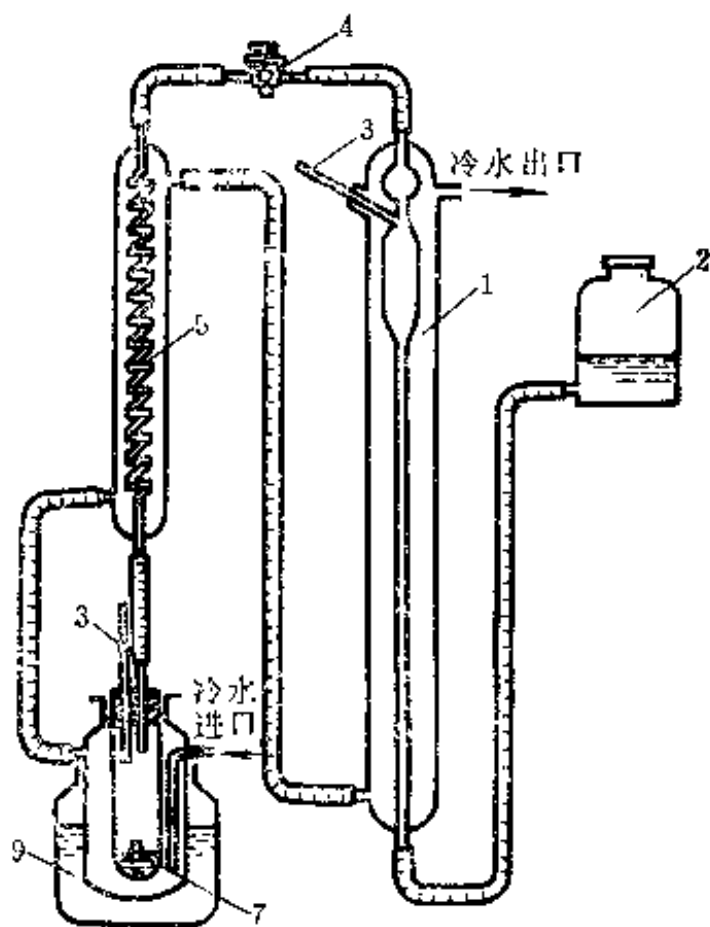


图16-1 氮化铅纯度分析装置

摇动反应器使其中样品管倒下成水平位置,当气体开始放出后降低水准瓶使它的液面稍低于量气管中的液面,使产生的气体徐徐进入量气管,不时摇动反应器帮助氮化铅分解完全,直至反应器中混合物不再产生气泡为止。使反应器内气体和量气管的温度、室温三者达到一致且稳定 5 分钟。使量气管和水准瓶内的液面相平,测出量气管内气体体积,记

表16-1 气压计中黄铜标尺线膨胀增值修正表(毫米汞柱)

毫米汞柱 °C	640	660	680	700	720	730	740	750	760	770	780
6	0.63	0.65	0.66	0.68	0.70	0.71	0.72	0.73	0.74	0.76	0.76
7	0.73	0.75	0.78	0.80	0.82	0.83	0.84	0.86	0.87	0.88	0.89
8	0.84	0.86	0.89	0.91	0.94	0.95	0.96	0.98	0.99	1.00	1.02
9	0.94	0.97	1.00	1.03	1.06	1.07	1.08	1.10	1.11	1.13	1.14
10	1.04	1.07	1.11	1.14	1.17	1.19	1.21	1.22	1.24	1.25	1.27
11	1.15	1.18	1.22	1.25	1.29	1.31	1.33	1.34	1.36	1.38	1.40
12	1.25	1.29	1.33	1.37	1.41	1.43	1.45	1.47	1.48	1.50	1.52
13	1.35	1.40	1.44	1.48	1.52	1.54	1.57	1.59	1.61	1.63	1.65
14	1.46	1.56	1.55	1.59	1.64	1.66	1.69	1.71	1.73	1.76	1.78
15	1.56	1.61	1.66	1.71	1.76	1.78	1.81	1.83	1.85	1.88	1.90
16	1.67	1.72	1.77	1.82	1.87	1.90	1.93	1.95	1.97	2.00	2.03
17	1.77	1.82	1.88	1.94	1.99	2.02	2.05	2.07	2.10	2.13	2.16
18	1.87	1.93	1.99	2.05	2.11	2.14	2.17	2.20	2.22	2.25	2.28
19	1.98	2.04	2.10	2.16	2.22	2.25	2.29	2.32	2.35	2.38	2.41
20	2.08	2.15	2.21	2.28	2.34	2.37	2.41	2.44	2.47	2.50	2.54
21	2.18	2.25	2.32	2.39	2.46	2.49	2.53	2.56	2.59	2.63	2.66
22	2.29	2.36	2.45	2.50	2.57	2.61	2.65	2.68	2.72	2.75	2.79
23	2.39	2.47	2.54	2.62	2.69	2.73	2.77	2.80	2.84	2.88	2.91
24	2.49	2.57	2.65	2.73	2.81	2.85	2.88	2.92	2.96	3.00	3.04
25	2.60	2.68	2.76	2.84	2.92	2.96	3.00	3.05	3.09	3.13	3.17
26	2.70	2.79	2.87	2.96	3.04	3.08	3.12	3.17	3.21	3.25	3.29
27	2.81	2.89	2.98	3.07	3.16	3.20	3.24	3.29	3.33	3.38	3.42
28	2.91	3.00	3.09	3.18	3.27	3.32	3.36	3.41	3.45	3.50	3.54
29	3.01	3.11	3.20	3.29	3.39	3.44	3.48	3.53	3.58	3.62	3.67
30	3.12	3.21	3.31	3.41	3.50	3.55	3.60	3.65	3.70	3.75	3.80
31	3.22	3.72	3.42	3.52	3.62	3.67	3.72	3.77	3.82	3.87	3.92
32	3.32	3.42	3.53	3.63	3.74	3.79	3.84	3.89	3.94	4.00	4.05
33	3.42	3.53	3.64	3.75	3.85	3.91	3.96	4.01	4.07	4.12	4.17
34	3.53	3.64	3.75	3.86	3.97	4.02	4.08	4.13	4.19	4.24	4.30

表16-2 不同温度下饱和水蒸汽压(毫米汞柱)

°C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
1	4.926	4.998	5.070	5.144	5.219
2	5.294	5.370	5.447	5.525	5.605
3	5.685	5.766	5.848	5.931	6.016
4	6.101	6.187	6.274	6.363	6.453
5	6.543	6.635	6.728	6.822	6.917
6	7.013	7.111	7.209	7.309	7.411
7	7.513	7.617	7.722	7.828	7.936
8	8.045	8.155	8.267	8.380	8.494
9	8.609	8.727	8.845	8.965	9.086
10	9.209	9.333	9.458	9.585	9.714
11	9.844	9.976	10.109	10.244	10.380
12	10.518	10.658	10.799	10.941	11.085
13	11.231	11.379	11.528	11.680	11.833
14	11.987	12.144	12.302	12.462	12.623
15	12.788	12.953	13.121	13.290	13.461
16	13.634	13.809	13.987	14.166	14.347
17	14.530	14.715	14.903	15.092	15.284
18	15.477	15.673	15.873	16.071	16.272
19	16.477	16.685	16.894	17.105	17.319
20	17.535	17.753	17.974	18.197	18.422

(续)

°C	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
21	18.650	18.880	19.113	19.349	19.587
22	19.827	20.070	20.316	20.565	20.815
23	21.008	21.324	21.583	21.845	22.110
24	22.377	22.648	22.912	23.198	23.476
25	23.765	24.039	24.326	24.617	24.912
26	25.209	25.509	25.812	26.117	26.426
27	26.739	27.055	27.374	27.696	28.021
28	28.349	28.680	29.015	29.354	29.697
29	30.043	30.392	30.765	31.102	31.461
30	31.824	32.191	32.561	32.934	33.312
31	33.695	34.082	34.471	34.864	35.261
32	35.663	36.068	36.477	36.891	37.308
33	37.729	38.155	38.584	39.018	39.459

表16-3 理想气体在不同压力、温度下膨胀系数换算表(即 $(1 + \alpha t)760$)

°C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
15	801.83	802.10	802.38	802.68	802.96	803.23	803.51	803.79	804.08	804.34
16	804.62	804.90	805.18	805.45	805.73	806.03	806.29	806.57	806.86	807.12
17	807.40	807.70	807.98	808.24	808.52	808.82	809.08	809.36	809.64	809.93
18	810.21	810.49	810.76	811.04	811.32	811.60	811.88	812.16	812.44	812.72
19	812.99	813.27	813.55	813.83	814.11	814.39	814.67	814.95	815.23	815.51
20	815.78	816.06	816.34	816.62	816.90	817.18	817.46	817.74	818.02	818.29
21	818.57	818.85	819.13	819.41	819.69	819.97	820.25	820.53	820.81	821.08
22	821.36	821.64	821.92	822.20	822.48	822.76	823.04	823.31	823.59	823.87
23	824.15	824.43	824.71	824.99	825.27	825.55	825.83	826.10	826.38	826.66
24	826.94	827.22	827.50	827.78	828.06	828.33	828.61	828.89	829.17	829.45
25	829.73	830.01	830.29	830.57	830.85	831.12	831.40	831.68	831.96	832.24
26	832.52	832.80	833.08	833.36	833.63	833.91	834.19	834.47	834.75	835.03
27	835.31	835.59	835.87	836.14	836.42	836.70	836.98	837.26	837.54	837.82
28	838.10	838.38	838.65	838.93	839.22	839.49	839.78	840.05	840.33	840.61
29	840.89	841.17	841.45	841.73	842.01	842.29	842.57	842.85	843.13	843.41
30	843.69	843.97	844.25	844.53	844.81	845.09	845.37	845.65	845.93	846.21
31	846.46	846.74	847.02	847.30	847.58	847.86	848.14	848.42	848.70	848.98
32	849.25	849.53	849.81	850.09	850.37	850.65	850.93	851.21	851.49	851.77
33	852.04	852.32	852.60	852.88	853.16	853.44	853.72	854.00	854.28	854.56
34	854.83	855.11	855.39	855.67	855.95	856.23	856.51	856.79	857.07	857.35
35	857.62	857.90	858.18	858.46	858.74	859.02	859.29	859.58	859.85	860.13
36	860.40	860.68	860.96	861.24	861.52	861.80	862.08	862.36	862.64	862.92
37	863.20	863.48	863.76	864.04	864.32	864.60	864.88	865.16	865.44	865.72
38	866.00	866.28	866.56	866.84	867.12	867.40	867.68	867.96	868.24	868.52

录温度。稍待 1~2 分钟再记录一次液面位置和温度，如两次数据相符说明数据准确。

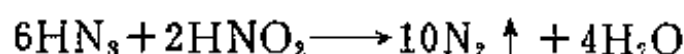
三、铅含量测定

铅含量测定的方法很多，可用电重量法、铬酸盐重量法、络合滴定、极谱法等，由于络合滴定法具有准、快、简、省的优点。故仅介绍络合滴定法。

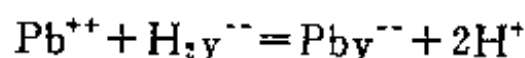
由于 Pb^{++} 与 EDTA 的稳定常数 $\log k_{MY} = 18.0$ ，故在碱性与弱酸性介质均可滴定。在碱性介质中如 $pH = 10$ ，以铬黑 T 为指示剂，可用 EDTA 滴定，但注意缓冲溶液 ($pH = 10$) 不宜早加，应在接近等当点时 (尚须 2~3 毫升 EDTA 溶液) 加入，否则将由于生成 $Pb(OH)_2$ 沉淀 ($Pb(OH)_2$ 约在 $pH = 6$ 时开始生成) 而无法滴定。滴定要在 $70 \sim 80^\circ C$ 热溶液进行，在弱酸性介质 ($pH = 5.5 \sim 6$) 以二甲酚橙为指示剂以 EDTA 滴定，较在碱性

溶液滴定方便得多。

以醋酸铵溶液溶解样品，由于 N_3^- 的水解作用生成 HN_3 而影响滴定终点，为此加入 NaNO_2 将 HN_3 氧化成 N_2 气。



加入 $\text{HAC}-\text{NaAC}$ 缓冲溶液，使溶液 pH 为 5~6，以二甲酚橙为指示剂 0.02M EDTA 滴定。



由于 Pb^{++} 与二甲酚橙络合物的稳定常数小于与 EDTA 络合物的稳定常数，故在滴定过程中与二甲酚橙形成络合物的 Pb^{++} ，将逐渐转入 EDTA 络合物中，在等当点时这种转变过程全部完成，而呈现指示剂的本色——黄色，即为滴定终点。

称取试样 0.1~0.15 克(精确至 0.0002 克)于 250 毫升锥形瓶内，加入 30% $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 溶液 10 毫升，待试样溶解完后，加入 NaNO_2 溶液 10 毫升，蒸馏水 50 毫升和 $\text{NaAC}-\text{HAC}$ 缓冲溶液 10 毫升二甲酚橙指示剂 3~4 滴，以 EDTA 标准溶液滴定呈红色，刚转变为黄色时即为终点。

铅含量百分数(x_2)按下式计算：

$$x_2 = \frac{M \times V \times 0.2072 \times 100}{G}$$

式中 M ——EDTA 标准溶液的当量浓度；

V ——消耗 EDTA 标准溶液的体积毫升；

0.02072——每毫克分子铅的克数；

G ——试样重，以克计。

§ 16-2 三硝基间苯二酚铅的纯度分析

三硝基间苯二酚铅是三硝基间苯二酚的铅盐，其含量的测定可以采用差示比色法测定三硝基间苯二酚阴离子的方法。也可以用 SnCl_2 还原法及极谱法测定三硝基间苯二酚阴离子或以络合滴定测定铅含量来换算三硝基间苯二酚铅的含量。差示比色法较之极谱法和还原法具有准确、快速、简便的优点。以下主要叙述采用光电分光光度计测定三硝基间苯二酚铅含量的光电比色分析方法。

一、光电比色法

1. 标准工作曲线的绘制

称取 0.14~0.16 克三硝基间苯二酚铅试样，于 250 毫升量瓶中，加入醋酸铵溶液 40 毫升摇至溶解，以蒸馏水稀释至刻线。取上述溶液若干毫升于量瓶内，以蒸馏水稀释至 50 毫升，配成如下浓度，50 毫升含三硝基间苯二酚铅的毫克数为：5.0 毫克、6.0 毫克、7.5 毫克、10.0 毫克、12.5 毫克、15.0 毫克、20 毫克。

用 72 型光电分光光度计在下述条件：灯丝电压 10 伏；波长 456 毫微；比色皿直径 100 毫米，以三硝基间苯二酚铅溶液浓度为 5.0 毫克/50 毫升为空白溶液，测定其它溶液的消光度。以消光度为纵坐标，以浓度为横坐标，作出浓度-消光度曲线。

2. 三硝基间苯二酚铅含量的测定

称取三硝基间苯二酚铅 0.2~0.25 克 (精确至 0.0002 克), 于 250 毫升量瓶中加入 20 毫升醋酸铵溶液, 摇至样品完全溶解以蒸馏水稀释至刻度。与制标准工作曲线相同条件, 测定该试样溶液的消光度, 从标准工作曲线上找出与消光度相对应的浓度。

三硝基间苯二酚铅的百分含量(x), 按下式计算:

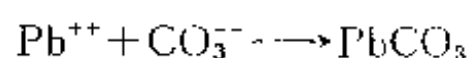
$$x = \frac{C \times 5 \times 100}{G \times 1000} = \frac{C}{2G}$$

式中 C ——与试样测得的消光度相对应的每 50 毫升溶液含三硝基间苯二酚铅毫克数(从标准工作曲线上查得);

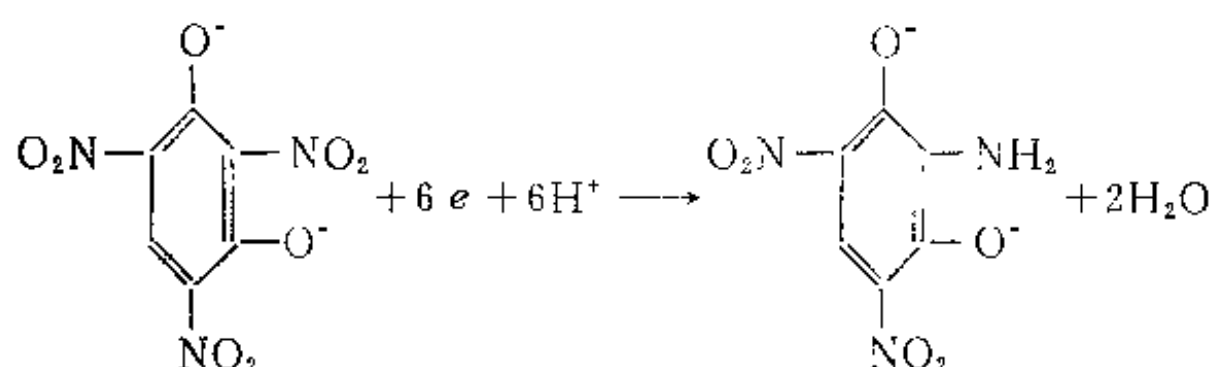
G ——样品重以克计。

二、极谱法

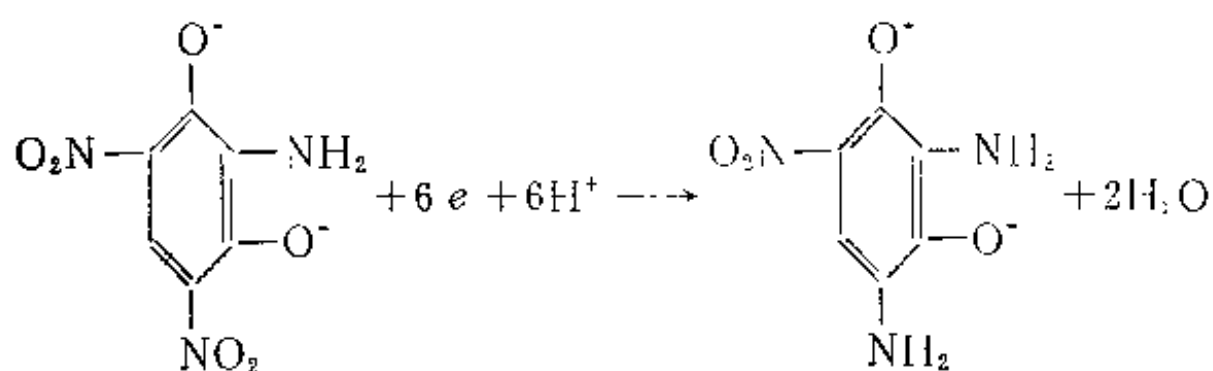
以醋酸铵溶液溶解试样, 因 Pb^{++} 是在滴汞电极还原, 其极谱波遮盖三硝基间苯二酚的还原波, 故加入碳酸钠, 使 Pb^{++} 沉淀并过滤除去。



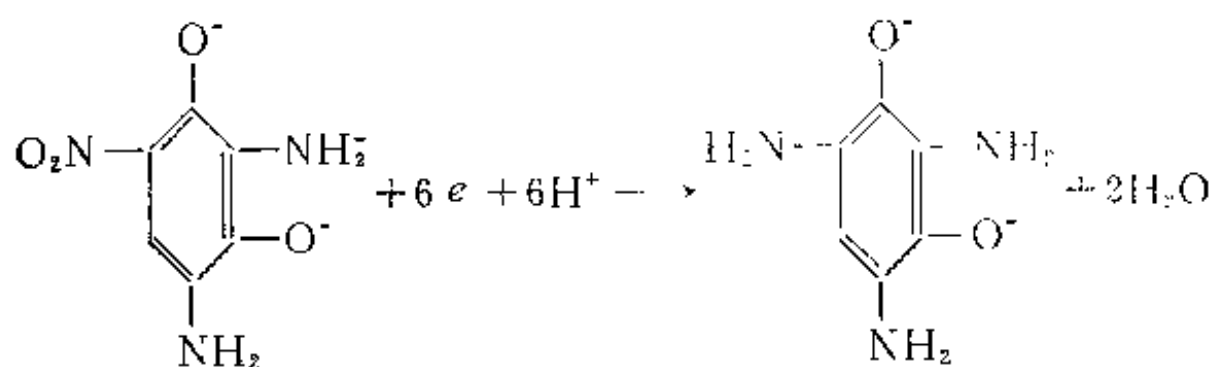
三硝基间苯二酚阴离子在滴汞电极分三步还原:



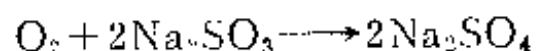
半波电位约为 -0.5 伏(对 S 、 C 、 E)。



半波电位约为 -0.9 伏(对 S 、 C 、 E)



极谱测定是在硼砂——无水亚硫酸钠底液中进行 ($pH=9.2$) 亚硫酸钠可以除去溶液中的氧。



同时作一已知含量的三硝基间苯二酚铅标准溶液。用比较法测定三硝基间苯二酚铅含

量。仅测定半波电位为 -0.5 伏(对 S 、 C 、 E)时的极谱图的波高。

称取试样 $0.2\sim 0.3$ 克(精确至 0.0002 克),于 250 毫升量瓶内,加入 10 毫升 50% 醋酸铵溶液不断摇动至试样完全溶解,加入 100 毫升蒸馏水 5 克无水碳酸钠,摇至碳酸钠完全溶解,再以水稀释至刻度,静止约半小时,以干燥滤纸过滤。取此滤液 10 毫升于 50 毫升量瓶中,加入 20 毫升底液,摇均匀,以蒸馏水稀释至刻线。

同时配制一个标准样,其操作方法与试样相同。

在外加电压为 $0\sim -2$ 伏,以 883 型的极谱仪划出极谱图。半波电位为 -0.5 伏(对饱和甘汞电极而言),测量波高。

三硝基间苯二酚铅百分含量 $\times$ 按下式计算:

$$x = \frac{h_1 \times m \times 100}{h_0 \times G}$$

式中 h_1 ——试样的波高,毫米;

h_0 ——标准的波高,毫米;

m ——标准样的三硝基间苯二酚铅重,以克计;

G ——试样重,以克计。

三、铅含量的测定

铅含量测定有电重量法、重铬酸盐重量法及络合滴定法等。由于络合滴定法比其它方法优越,故一般多采用络合滴定法测定三硝基间苯二酚铅中的铅含量,现分述如下:

1. 络合滴定法

称取 $0.1\sim 0.15$ 克(精确至 0.0002 克)经 $60\pm 2^\circ\text{C}$ 烘干后的试样,放入 250 毫升锥形瓶中,加入 4 毫升 $0.5M$ CH_3COOH 溶液和 30 毫升蒸馏水,在水浴上加热,在不断摇动下使样品溶解,然后加入 25 毫升 $1M$ 醋酸钠溶液,待溶液冷却后加入 4 滴二甲酚橙指示剂,以 $0.02MEDTA$ 溶液滴定到溶液由橙红色刚转变为黄色即为终点。

铅含量百分数(X_2)按下式计算:

$$X_2 = \frac{M \times V \times 0.2072 \times 100}{G}$$

式中 M ——EDTA标准溶液克分子浓度;

V ——消耗EDTA溶液的体积,以毫升计;

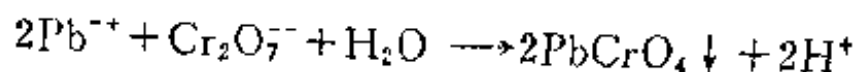
0.2072 ——每毫克分子铅的克数;

G ——试样重,以克计。

2. 重铬酸铅重量法

Pb^{++} 离子可沉淀为一系列难溶化合物,如 PbCrO_4 、 PbSO_4 、 PbCO_3 、 PbS 等。用重量法测定铅时,以沉淀为 PbCrO_4 为最好。因为 Pb^{++} 离子所形成的难溶化合物, PbCrO_4 溶度积较小($K_{sp}=1.77\times 10^{-14}$)。系结晶形沉淀易过滤,洗涤。 PbS 溶度积虽然很小($K_{sp}=3.4\times 10^{-28}$),但由于形成胶体沉淀,不易洗涤,过滤,所以一般不适于重量法测定 Pb^{++} 。

测定 Pb^{++} 离子,一般在弱酸性溶液,以重铬酸钾饱和溶液做沉淀剂,在沸腾情况下,逐滴加入沉淀剂,这样可以得到良好的 PbCrO_4 结晶。



由于 PbCrO_4 溶于强酸, 所以沉淀在 NaAC-HAC 缓冲体系中进行。称取 0.4~0.5 克 (精确至 0.0002 克) 结晶的斯蒂芬酸铅放入 250 毫升烧杯中, 加入 10 毫升 25% 醋酸, 30 毫升 25% 醋酸钠, 在水浴上加热溶解, 然后加入 100 毫升蒸馏水, 将溶液煮沸, 在不断用玻璃棒搅动下, 逐滴加入 10 毫升重铬酸钾饱和溶液, 再煮沸 1~2 分钟, 冷却到室温。用已恒量的 4 号滤杯过滤, 以倾泻法洗涤沉淀 5~6 次, 将烧杯中沉淀转移到滤杯内, 再以蒸馏水继续洗涤到滤液无黄色为止。带有沉淀的滤杯置于 105~110°C 下干燥 2 小时, 取出放在干燥器内冷却半小时, 称重。

铅含量百分数(x_2)按下式计算:

$$x_2 = G_1 \times 0.6411 \times 100 / G$$

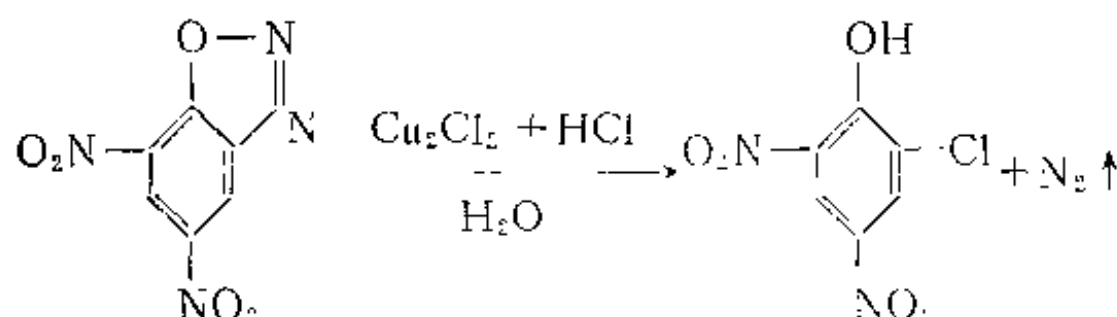
式中 G_1 ——铬酸铅重, 以克计;

G ——试样重, 以克计;

0.6411——Pb 的原子量与 PbCrO_4 分子量之比。

§ 16-3 二硝基重氮酚的氮量分析

二硝基重氮酚是硝基酚的衍生物, 其含量的测定可利用重氮化合物在氯化亚铜-盐酸 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{-HCl}$ 溶液中与水共煮沸, 使其分解时放出氮气, 通过测量氮气的气体体积换算成氮含量。测定装置如图 16-2 所示。



称取 0.20~0.25 克试样 (精确到 0.0002 克) 于分液漏斗 1 中, 将分液漏斗安装在盛有 20 毫升氯化亚铜-盐酸溶液和 80 毫升水之三角瓶 2 上。再往漏斗中注入 10 毫升冰醋酸, 摇动使试样溶解。然后将试样溶液摇动着注入三角瓶 2 中, 再用 30 毫升 1:1 的醋酸分 5~6 次洗涤, 用分液漏斗分离出的洗涤液仍注入三角瓶 2 中 (不可放尽)。将管 6 插入盛满蒸馏水并对准零点之氮量管 7 中, 用电炉加热。反应终止后读出气体体积数。同样按上述方法作一空白试验。并按下式计算二硝基重氮酚的氮含量:

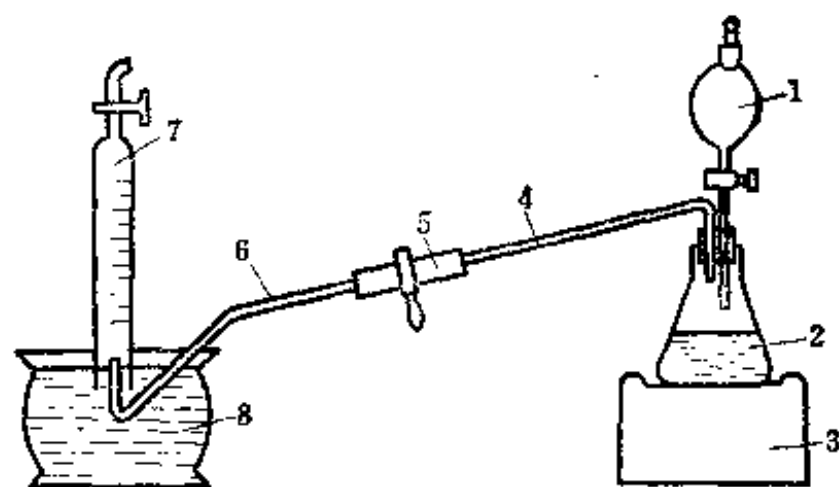


图 16-2 氮量测定仪

1—分液漏斗; 2—三角瓶; 3—电炉; 4—弯管;
5—皮管; 6—连接管; 7—氮量管; 8—水槽。

$$\begin{aligned} x &= \frac{(V_1 - V_0)(P_1 - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 28.01 \times 100 \times T}{V P (\bar{T} + t) \cdot \bar{G}} \\ &= \frac{(V_1 - V_0)(P_1 - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 0.04193}{(273 + t) \bar{G}} \end{aligned}$$

式中 x ——氮含量, 以%计;

P_1 ——测定时记录的大气压, 以毫米汞柱计;

P_{H_2O} —— $t^\circ\text{C}$ 时水之饱和蒸气压, 以毫米汞柱计;

V_1 ——读出的气体体积数, 以毫升计;

V_0 ——空白试验读出的气体体积数, 以毫升计;

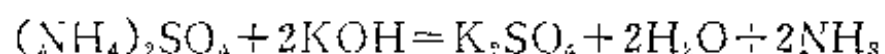
$$0.04493 = \frac{28.02 \times 273 \times 100}{22400 \times 760}$$

t ——读数时的温度($^\circ\text{C}$);

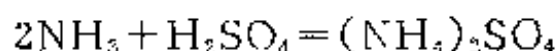
G ——试样重, 以克计。

§ 16-4 四氮烯的化学分析

四氮烯是不饱和四氨基或四唑基的衍生物。工业用四氮烯的含氮量应在 19~22.3%。氮含量的测定可根据四氮烯与浓硫酸作用生成硫酸铵。硫酸铵与强碱作用生成氨气。



加热将氨气蒸发出来, 用过量的已知浓度的标准硫酸溶液将氨吸收。



剩余硫酸以 0.1N NaOH 标准溶液滴定, 甲基红为指示剂至溶液由红色变为黄色即为终点。

称取约 3 克无水硫酸钠放入小烧杯中, 加入 20 毫升浓硫酸, 并加热促使其溶解, 然后冷却至室温。

称取 0.2~0.3 克试样 (精确到 0.0002 克), 放入茄形瓶中, 倒入上述配制好的硫酸钠-硫酸溶液。不断摇动使试样完全溶解, 将茄形瓶置于垫有石棉铁丝网的电炉上逐渐升高温度, 加热 1.5 小时, 然后, 冷却到室温。往 250 毫升锥形瓶中注入 50 毫升 0.1N 硫酸及三滴酚酞指示剂, 继续蒸馏 1.5 小时 (蒸馏出来的容积约为 100 毫升), 停止蒸馏后, 取下三角瓶, 用蒸馏水洗涤冷凝器, 然后, 用 0.1N 氢氧化钠标准溶液滴定, 当溶液刚刚呈现黄色时即为终点。

氮含量百分数 (x), 按下式计算:

$$x = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.014 \times 100}{G}$$

式中 N_1 —— H_2SO_4 溶液的当量浓度;

V_1 —— H_2SO_4 溶液的毫升数;

N_2 ——NaOH 溶液的当量数;

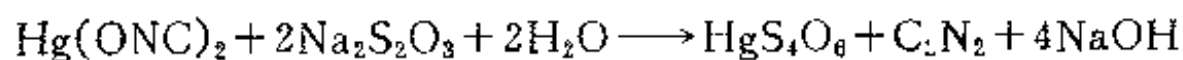
V_2 ——滴定用去氢氧化钠溶液的毫升数;

0.014 ——每毫克当量氮的克数;

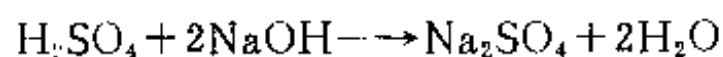
G ——试样重, 以克计。

§ 16-5 雷汞的化学分析

雷汞是雷酸的汞盐。雷汞含量的测定是以硫代硫酸钠溶液将雷汞分解, 反应如下;



生成的 NaOH 用 0.1N H_2SO_4 标准溶液滴定，以甲基橙做指示剂，当滴到溶液由黄色出现红色时即为终点。



称取 0.2~0.3 克试样（精确到 0.0002 克），放入 250 毫升锥形瓶中，以滴定管注入 50 毫升 20% 硫代硫酸钠溶液，边加边摇动，待试样完全溶解后，加 2 滴甲基橙指示剂，以 0.1N 标准硫酸溶液滴定到溶液呈粉红色为终点。同时进行一空白试验。

雷汞含量百分数 (x_1)，按下式计算：

$$x_1 = \frac{N \times (V_1 - V_2) \times 0.07116 \times 100}{G}$$

式中 N ——标准硫酸溶液的当量浓度；

V_1 ——滴定试样用去标准硫酸溶液的体积，以毫升计；

V_2 ——空白试验用去标准硫酸溶液的体积，以毫升计；

G ——试样重，以克计；

0.07116——每毫克当量雷汞的克数。

雷汞的定量测定除上述化学法外，还有仪器分析法如极谱法等。

第十七章 起爆药的安全技术

起爆药的生产过程由于所使用的原料、半成品以及制造出的成品大多是具有易燃，易爆，易腐蚀，易中毒的危险性。因此，客观存在着生产的不安全因素和危害人体健康的不良因素。并在一定条件下有发生事故的可能性。为此，必须在生产、运输、贮存，使用中采取一系列的安全措施，保证生产的安全，避免造成破坏和伤亡。

在生产过程中的不安全因素，可以归纳为如下几个方面：

(1) 在生产过程中化学反应条件控制不当，而发生的不安全因素。如反应温度、时间、配量、速度等。

(2) 生产过程中由于一些物理化学现象而发生的不安全因素。如摩擦、撞击、静电、雷电、放射性射线、腐蚀等。

(3) 由于生产过程劳动条件的不良而发生的不安全因素，如工房内散发有毒物质蒸汽、粉尘、高温、高湿等。

(4) 其它如厂房布置、工房结构、设备安装不当等等。

另外，由于忽视安全工作，思想麻痹，不遵守工艺规程，劳动纪律等也能在生产过程中发生不安全因素。

随着生产技术的不断进步，经验的不断积累和丰富，人们有条件而且有可能掌握和控制，在生产过程中存在的种种不安全因素，创造必要的安全设施，防护技术措施和组织措施，制止和克服不安全因素的发生和发展，或是将不安全因素转化为安全的适应人体健康的良好因素，从而达到在进行生产的同时，保证生产的安全、促进生产高速度的发展。

应当指出，搞好安全生产必须充分发动群众，依靠专职人员与群众相结合的方法。做到人人管生产，人人管安全。经常进行安全生产教育，同时必须结合必要的规章制度。

本章将针对起爆药生产不安全因素的特殊性，重点叙述如下几个方面的内容。

§ 17-1 工房建筑方面的安全要求

一、工房危险等级的分类

起爆药生产工房按其危险程度或能造成危害的大小可分为三类。即爆炸危险性的、起火危险性的和火灾危险性的。

有爆炸危险性的建筑物按爆炸发生的可能性及爆炸的危险性又分为A级和B级。

A级建筑物：指在正常生产条件下有可能发生爆炸者，且其爆炸作用是扩展的并带有摧毁性的危害。即爆炸时不但使工房及其基础遭到摧毁，且能使处在爆炸威力范围内的建筑物产生殉爆或损坏。因此，对A级建筑物，应尽量考虑一旦发生爆炸时其损坏及危害面，使其达到最小。故A级生产的建筑物均应设有土围墙，A级建筑物按其生产产品之性质，威力及敏感程度复分为A₁级及A₂级。

B级建筑物：建筑物中生产有爆炸性物品，但因采用某种措施如在防爆小室或防护装

置中进行,使其爆炸时不致严重危害本工房即不致有摧毁性的危害,对邻近工房亦影响很小或无影响,或因限制某些条件使爆炸物品爆炸可能降低,例如,在大量惰性介质中。

起火危险工房分为C级与D级。

C级:凡能发生自行燃烧的产品操作工房,在特定条件下也会引起爆燃。发生事故时工房本身受到破坏,对外界建筑物也有引起燃烧的影响。

D级:工房内的原料或产品,在空气中能够强烈燃烧,且燃烧仅局限于工房本身。

火灾危险级系指不属于上列各项之建筑物。对火灾危险建筑物的级别要求,应遵守国家颁发的《建筑设计防火规范》的规定。

有关火工生产危险性工房等级划分可参考表 17-1。

表17-1 火工生产危险性工房等级的划分

级 别	炸 药 制 造	起 爆 药、 火 工 品 制 造	黑药、导火索、导爆索制造
A ₁	黑索金、特屈儿、泰安、8321等猛炸药的硝化、干燥、筛选、混合、药柱装备及类似炸药药柱编批工房	黑索金干燥、筛分、雷汞和爆粉干燥、造粒、筛分	导爆索生产用黑索金或泰安等炸药准备工房
A ₂	梯恩梯粉碎、轮碾混药、装药、包装等工房	烟火剂预烘、干燥工房黑索金制造、起爆药同转库;雷管半成品周转库;硝酸炸药生产工房	黑火药生产三成分混合、筛选干燥等工房;导火索生产用黑火药粉准备工房
B		雷汞、DDNP真空干燥工房;氯化铅、三硝基间苯二酚铅、四氮烯的制造、干燥工房;击发药、针刺药、拉火药混合配制工房;(上述工房各危险工序均在防爆小室或防护装置内进行)注雷汞制造工房;三硝基间苯二酚铅制造工房;各种火帽、各种雷管、电雷管、各种电点火具装药装配、泄光筛选、检验包装工房(雷管、电雷管、火帽编批在单独工房内或在防爆小室或防护装置内进行);各种火、电底火、各种火帽传火具、发火管、装药装配工房。黑索金、特屈儿、泰安及其混合炸药准备工房;火工品试验站;延期药制造工房	
C		拉火管装配工房	
D		氯酸钾准备工房;硫化锑准备工房;氯化钠制造工房;起爆药烟火药的理化试验室	黑火药二成分混合工房;硝酸钾精制,干燥粉碎工房

二、安全距离

炸药爆炸后的危险性,对周围建筑物的威胁以及发生爆炸时的各种现象加以研讨,这些现象有爆轰波,空气冲击波、地震波及建筑物爆破时飞散的碎片等。根据上述现象,一般将爆炸后对周围建筑物的破坏严重程度可分为:

强力破坏:能摧毁砖石建筑物;

中等破坏:能摧毁建筑物的木质结构或玻璃窗被破坏;

轻微破坏:能掀起瓦片和粉碎玻璃、门窗变形。

安全距离系指在炸药爆炸时,由爆炸中心到不足以产生中等破坏后果而确定的最小距离。根据上述破坏等级的概念,可以认为,在爆炸周围区域内出现强力破坏和中等破坏的地区,称为危险地带。位于危险地带以外的区域称为安全地带。由爆炸中心到危险和安全地带交界处的距离即为安全距离。

各危险工房之间的安全距离,可依下式确定:

$$R = K \sqrt[n]{q}$$

式中 R ——最小安全距离 (米);

q ——炸药的重量 (公斤);

K ——安全系数;

n ——与药量和危险等级有关 (A 级 $n = 3$)。

生产工房间的安全系数 K 值, 可见下表:

建筑物的危险等级	双方均无土围墙	建筑物具有土围墙或防护物	
		单方有土围墙	双方均有土围墙
A_1 级工房	8	6	4.2
A_2 级工房	6.4	4.8	3.4

在建筑物墙上或屋盖上有轻型面的 B 级火炸药生产工房之间的安全距离为:

$$R = 2.5 \sqrt[3]{q} + 5$$

当仅在墙上有轻型面, 并且相互以轻型面相对的建筑物之间的安全距离为:

$$R = 3.8 \sqrt[3]{q} + 5$$

C 级建筑物之间的距离, 一般不计算而采用 35 米。

D 级生产工房之间的距离, 最小为 25 米。

具有火灾危险等级的工房之间的距离, 应按国家防火标准确定。

三、土围墙的结构

A 级生产工房应以防爆土围墙加以防护, 土围墙的构造如图 17-1、图 17-2 和组合式图 17-3 所示:

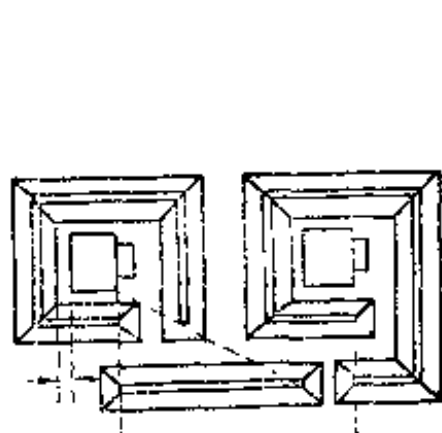


图17-1 上围墙的构造

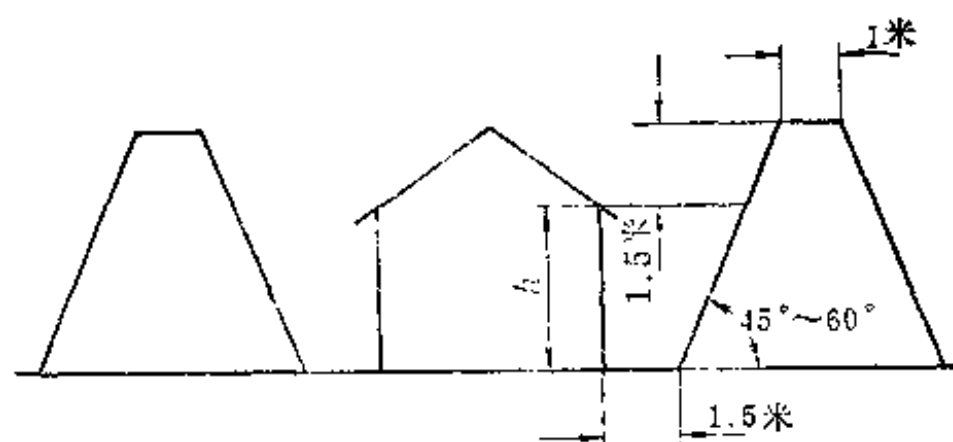


图17-2 上围防护墙

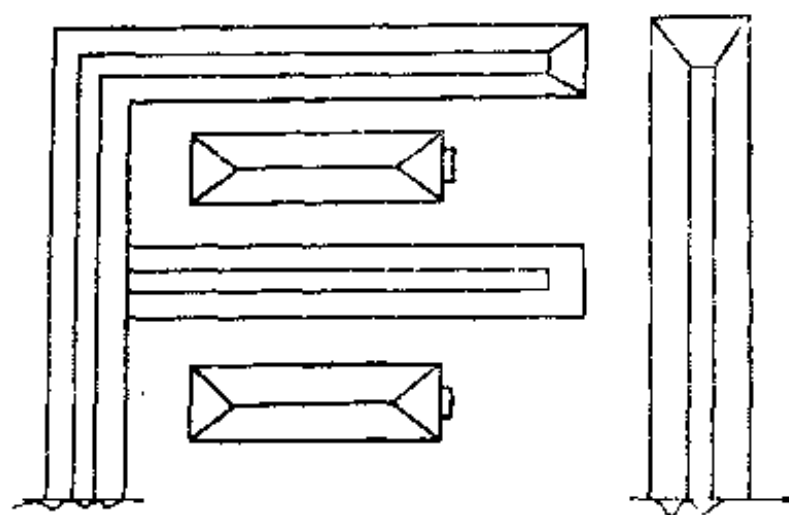


图17-3 组合式上围墙

土围墙的高度应与建筑物的屋檐等高。土围墙的宽度不得小于1米。可以在土围墙的内侧坡脚处，设立高度不大于1.5米的挡土墙。

四、防爆小室的结构

进行危险操作的防爆小室，可采用钢筋混凝土的防爆墙，其墙的厚度应根据药的性质和数量所产生的冲击能量进行设计确定。采用防爆墙时，其中一面应为轻质放爆面，以便放泄过高冲击能量。其结构如图17-4所示。

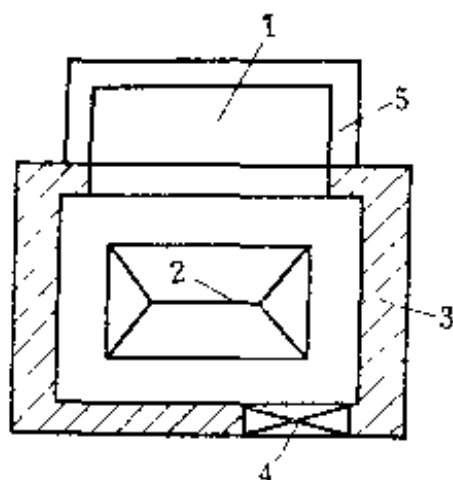


图17-4 防爆小室

1—防爆小院；2—机械设备；
3—防爆墙；4—防爆门。

§ 17-2 工房结构方面的安全要求

有爆炸危险性工房，一般都是采用木料、水泥、钢筋等结合物构成。一旦发生爆炸，非钢筋水泥结构的工房可能会全部摧毁，来自工房的压力波、冲击波和破片，会对邻近的工房造成相当大的损害。较厚的钢筋水泥结构虽然比较牢固，但总会给施工带来许多不利。

目前，国外已有采用新的方案。其基本原理是，一旦发生爆炸，工房内部所受的压力波将房顶摧毁，不致影响邻近有关设施。这种设计是用高强度钢卷成筒型。墙筒分内筒和外筒，内筒比外筒厚些，以获最佳的强度。两筒间有一间隔，中间充以砂粒。制成模型后，爆炸试验证明，工房内发生爆炸，墙壁完整无损，生产设备破坏形成的破片，有穿透内筒，为两层间的砂粒吸收，压力波也为砂粒吸收而衰减，外筒基本无损，房顶的木棚、砂与极少量的设备破片被垂直抛起。

这种新方案有许多优点，如确保安全，成本低于钢筋水泥结构，可做成预制件以及安全距离较短些。

其它方面的安全要求如：有爆炸危险性的工房的外形，应尽可能建成简单的矩形，工房一般应为单层建筑。

对于具有爆炸危险工房的屋盖，一般都应做成轻型屋盖。所谓轻型屋盖是单位面积重量不大于150公斤/米²。这种屋盖在爆炸时，可以做为薄弱环节以放泄爆波。

工房的墙壁应光滑平整，一般应刷防火漆，以便清洗。工房地面最好是不易发火的沥青地面。制造及加工对摩擦、冲击作用特别敏感的危险品时，其地面及通道应铺以橡皮，在有静电积聚影响安全生产时，地面应设置导电地板。

工房的门窗应一律向外开。窗台距地面高度不应超过0.75米(一般为0.63米)。门的

数量应以工房内任一点到门的距离小于 15 米, 且不少于两个出口。这些措施是为了操作人员在必要时, 能迅速离开危险区。

§ 17-3 静电的聚集与防静电措施

两个物体互相摩擦, 不仅能产生热量, 而且能产生静电。绝大多数的起爆药都是绝缘物质或称电介质, 当起爆药颗粒之间或与空气、不良导体相摩擦都会产生电荷, 电荷在不良导体表面上, 随摩擦时间的延长能够逐渐聚集, 而且容易形成高电压。这种高电压的静电, 当能量足够大时, 在适当条件下就会放电, 产生静电火花, 当静电火花的能量足够大时, 就能引燃、引爆起爆药。如果, 在静电火花附近有可燃气体, 如酒精、苯等易燃液体蒸汽, 极易点燃, 而引起事故。

在起爆药生产和加工过程中, 不可避免的会产生摩擦, 如倒药、筛药、混药、压药以及气流干燥等过程都会发生起爆药之间的摩擦或起爆药与其它物体之间的摩擦。干燥的起爆药从导药槽上滑下时, 产生静电达几百伏甚至数千伏, 筛下的药若用金属制品去接触时, 可以听到放电的噼啪声, 在夜间能看到蓝色放电火花。

由此可见, 静电是火炸药工厂发生事故的重要原因之一。因此, 在生产中必须采取有效措施及时导除静电聚集和防止静电火花, 杜绝因静电危害, 引起燃烧和爆炸后果。有关起爆药的静电感度, 已在前面各章有所论述, 本节将着重讨论消除静电危害的措施。

防止静电发生事故, 重要在于防止静电聚积和静电产生后及时地消除或泄漏, 使静电不致大量聚累而产生火花放电。

1. 增湿

用提高空气相对湿度消除静电危害, 目前仍是工业生产中比较普遍采取的一种方法。相对湿度高, 则带电体表面容易吸附或附着一定的水分, 从而降低其表面电阻系数, 有利于静电泄漏入大地, 关于相对湿度的范围, 则需依生产的具体情况而定, 一般在 60~80% 较为适宜。

2. 接地

工装设备的接地虽然不能完全消除静电的聚集, 但它仍是一项基本的措施。由于起爆药大多为绝缘的电介质, 静电荷不易通过简单的接地线导走, 在此情况下若工装设备的接地电阻很小, 反而容易造成工装设备与起爆药之间产生急剧的放电火花, 更增加了危险性。为解决此项矛盾可以把接地电阻控制在一个适当的数值上, 既保证工装设备上的静电荷能及时泄漏掉, 又避免工装设备与带电加工对象之间产生急剧的放电火花。

3. 使用添加剂消除静电

就是在易于带电的介质中或工装上加入或喷涂一种表面活性物质, 借助它的作用防止静电的产生和积累。一般认为, 表面活性物质或称抗静电剂如硬脂酰胺丙基二甲基羟乙基氮等, 能使带电体表面以吸湿性和离子性, 从而降低介质的体积电阻到 $10^5 \sim 10^7$ 欧·厘米以下, 这样静电荷就能很快地泄漏, 防止静电聚累。

4. 其它措施

如采用导电橡胶、外加直流电场, 使工装设备的带电极性与加工对象所带静电的极性相反, 既利用中和的原理消除加工对象上所带之静电, 以及利用放射线使空气分子电离等

方法,对消除静电聚果都是有效的措施。

§ 17-4 起爆药生产的职业中毒及其预防

在起爆药生产中,所使用的一些原料、半成品、成品以及生产过程的副产品和“三废”等,当侵入人体时虽然为量不大,但在一定条件下,能与人体的组织器官发生化学作用或物理化学的作用,而使正常的生理机能遭到破坏,其结果损害了人体的健康,呈现病态,此种现象称为职业中毒。这些能够引起职业中毒的各种物质称为工业毒物。

工业毒物对人体的危害程度,与毒物本身物理化学性质、浓度的大小以及与人体接触时间的长短,侵入人体的途径等有密切的关系。各工业毒物对人体的危害作用是需要有各种不同的条件,这些条件在我们研究认识和掌握之后,就可以随着生产技术的不断革新和进步,而逐渐减少和消除其对人体的危害程度。

工业毒物侵入人体,引起破坏人体生理机能的危害程度(毒性强度),可以下列关系式表示:

$$\omega = C \cdot t$$

式中 C ——毒物的浓度(侵入人体的数量);

t ——毒物作用人体的时间;

ω ——毒性强度。

但人体有驱除毒物的能力,如人体有解毒和排出毒物的作用,因而,在全部毒物的浓度 C 中,若有 e 的数量能被人体所驱除,则:

$$\omega = (C - e) \cdot t$$

因此, e 愈大,愈接近于 C ,其毒性强度就愈小。反之,其毒物的毒性强度愈大。应当指出,上述关系式并不能完全代表毒物毒性的全部强度,因为它没有考虑各种毒物的特殊性质及对人体的敏感性等因素。

毒物侵入人体内,使人体组织发生病变即是中毒,其表现的形态有两类:

急性中毒:当大量的毒物突然侵入人体之后而发生的中毒现象;

慢性中毒:较少量的毒物逐渐的侵入人体而发生的中毒现象。

职业病即属于慢性中毒的范畴。关于各种起爆药的毒性和对人体的危害,已在前面各章有所论述,本节将着重讨论职业中毒的预防措施。

1. 控制厂房空气中毒物的最高容许浓度

毒物能否引起人体中毒,主要决定于毒物在空气中浓度的大小。经试验统计证明,各种毒物在空气中存在有极微量时,由于人体具有解毒和排除毒物的作用,几乎对机体不发生危害作用,如果能够经常保持这种浓度就不会引起中毒现象。这种对人体几乎无害的最高浓度,称为空气中毒物的最高容许浓度。但是这个毒物的最高容许浓度,仅是在技术上不能完全排除的最大浓度。

有毒物质的最高容许浓度与毒物的短时中毒量还有很大的距离。一般毒性不剧烈的有特殊气味和易于发觉的毒物,相差在 10~50 倍。毒性较大,不易发觉的或者有积累性的毒物,相差在 100 倍以上。个别剧毒的物质如氰化氢,氮氢酸等毒物,相差在 400~500 倍,甚至在 1000 倍以上。因为只有这样才能充分保证职工的安全和健康。即使偶然操作

失调或终身从事有毒物质工作，也能获得安全和健康的保证。

根据我国工业企业设计暂行卫生标准规定，生产厂房空气中有毒物质最高容许浓度，部分摘录于表 17-2 中，同时在表上还列出毒物的短时中毒浓度以供参考。

表 17-2 生产作业地带空气中有毒气体蒸汽及粉尘的最高容许浓度

物 质 名 称	短时中毒量 (毫克/升)	最高容许浓度 (毫克/升)
氮	0.2	0.02
丙酮	2.2	0.2
苯	100	0.05
苯的二及三硝基化合物及其同系物	0.1	0.001
苯的硝基化合物及其同系物	1.0	0.005
各种氮氧化物(换算成 N_2O_5)	0.1	0.005
一氧化碳	0.2	0.03
金属汞	0.001	0.00001
铅及其无机化合物	0.001	0.00001
二氧化硫	0.2	0.02
硫化氢	0.1	0.01
盐酸(HCl)		0.015
乙醛		0.10
乙酸乙酯		0.2
氢氰酸		0.0003
雷汞		0.00001

2. 在一切使用和产生毒物的生产过程，采用机械化、密闭化和隔离操作等方法，对于预防职业中毒具有决定性的意义。它不仅可以大大提高劳动生产率，同时也能大大减少工业毒物对人体的危害。起爆药生产中密闭化，隔离操作以及负压操作是一项重要措施，如辗混、粉碎等操作的密闭等。

3. 卫生技术措施，在预防职业中毒占有重要地位，它能减少毒物在空气中的浓度。属于这方面的措施主要是通风、局部排风、毒物回收、冷凝吸收等。

4. 采取公共的和个人的防护措施，设立各种生产卫生用室如淋浴，更衣室等。供给个人防护用具，设立保健营养食堂，对工人进行安全卫生教育等。

参 考 资 料

- [1] 冯家升著：火药的发明和西传。
- [2] 张子高编著：中国化学史稿（古代之部） 北京科学出版社（1964）。
- [3] 希勃诺天：起爆药 国防工业出版社。
- [4] 乌尔班斯基：火、炸药的化学与工艺学 第Ⅳ卷 国防工业出版社（1961）。
- [5] 爆炸物理基础：北京工业学院一系编。
- [6] Energetic Materials, Vol 1. Physics and chemistry of the inorganic azides (1977). Vol 2. Technology of the inorganic azides (1977).
- [7] F. P. Bowden and A. D. yoffe, Fast Reaction in Solids.
- [8] 与炸药安定性有关的化学问题 国防工业出版社（1968）。
- [9] Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives (1971).
- [10] 华枫编：叠氮化铅（1974）。
- [11] 南京大学编：结晶学。
- [12] R. H. Doremus, Growth and Perfection of Crystals (1958).

- [13] E. V. Khanshi; Cr.
- [14] 华庆丰编: 二硝基重氮酚 (1974)。
- [15] 武庆华编: 雷汞 (1974)。
- [16] 火化工作业防静电危害 北京工业学院物理组。
- [17] B. T. Fedoroff and O. E. Sheffield; Encyclopedia of Explosives and related items, Vol. 1 (1962).
- [18] 包结化合物 科学出版社。
- [19] 唐有琪编: 结晶化学 高教出版社。
- [20] Saul Patai; The Chemistry of the azide group (1971).
- [21] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology 2nd edition. Vol. 8 (1966).
- [22] B. L. Evans and A. D. Yoffe Physics and chemistry of inorganic azides Chemical Review, 59 No4, 515-64 (1959).
- [23] U. S. Army Military Specification. Mil 1-3053A Lead Azide (1962).
- [24] 火工品 北京工业学院八系84教研室。
- [25] 徐光亮编著: 物质结构 高教出版社。
- [26] 荆其毅编: 有机化学 人民教育出版社。
- [27] 严志弦编著: 络合物化学 人民教育出版社。
- [28] 火化工业安全技术防火技术 北京工业学院。
- [29] 拉札列夫主编 王凡等译: 工业生产中的有害物质手册(下卷) 第一分册 化学工业出版社。
- [30] P. B 143938 P. B 3291664.
- [31] AD 724413 AD 718806.