

研究简报

M(TNR)·H₂O的热分解机理

胡荣祖* 堵祖岳 吴承云 王金生 梁燕军 李俊梅

(西安近代化学研究所)

本文用TG—DTA、DSC、IR和X光衍射分析考察了三硝基间苯二酚金属盐 M(TNR)·H₂O (M = Pb, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba, Ba) 的热行为及其热分解机理。结果表明, M(TNR)·H₂O晶体的热分解过程均分三个阶段进行。即脱水阶段; 脱硝逸出 NO₂伴随苯环碎裂成凝聚相产物的阶段和凝聚相产物分别生成 PbO 和少量碳; BaCO₃、PbO和少量碳; BaCO₃的阶段。

关键词 热分解机理 三硝基间苯二酚铅 三硝基间苯二酚铅钡复合物 三硝基间苯二酚钡

标题物质有很好的爆轰性能和火焰感度, 可用作起爆药。它们的热分解动力学、热效应及其热分解机理未见文献报道。为了揭示标题物质受热后的变化规律, 我们用 TG—DTA、DSC、IR和X光衍射分析考察了它们的热行为及其热分解机理。

实验部分

试样 三硝基间苯二酚铅 [C₆H₃N₃O₈]²⁻Pb²⁺·H₂O (Pb(TNR)·H₂O), 深棕色 0.3 × 0.3 × 0.1mm 单晶。三硝基间苯二酚钡 [C₆H₃N₃O₈]²⁻Ba²⁺·H₂O (Ba(TNR)·H₂O), 黄色 0.3 × 0.3 × 0.1mm 单晶。Pb(TNR)·H₂O 和 Ba(TNR)·H₂O 的二元化合物复盐 [C₆H₃N₃O₈]²⁻($\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba)·H₂O, ($\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba(TNR)·H₂O), 呈棕黄色, 0.3 × 0.3 × 0.1mm 单晶。

仪器及实验条件 热解过程及其热效应测定, 用北京光学仪器厂生产的 LCT—1 型差热天平和上海天平仪器厂生产的 CDR—1 型 DSC 仪进行。TG—DTA 的操作条件为: 升温速率 10℃·min⁻¹; 满量程 2 mg; 差热灵敏度 ±25μV; 试样量约 1 mg, 气氛—静态空气。DSC 的操作条件为: 采用 Ni/Cr—Ni/Si 平板热电偶和补偿加热丝组成的差动样杆, 升温速率 5℃·min⁻¹; 气氛—静态空气; 试样量 0.23—30mg; 参考样 α—Al₂O₃。量热准确度为 ±2%。热分解中间产物鉴定用日本电子公司制造的 JDX—7S2 型 X 衍射仪和美国 Perkin—Elmer 公司制造的 180 型 IR 仪进行。

本文于 1986 年 6 月 25 日收到

* 通讯联系人

结果和讨论

图1表示了 $M(\text{TNR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pb}, \frac{1}{4}\text{Pb} \frac{3}{4}\text{Ba}, \text{Ba}$) 的TG—DTA曲线。TG曲线上有三个台阶, 它们的第一个台阶分别为AB、EF和IJ段, 对应的失重量分别为3.68, 4.04和4.60%, 与它们分别脱去一个结晶水的理论失重量分别为3.85, 4.33和4.52%颇吻合。DTA曲线上相应出现三个吸热峰(峰值温度分别为177, 195和214.5°C)。峰后产物的红外图谱中(图2), 3600—3450 cm^{-1} , 3460, 1630 cm^{-1} 和3470, 1630 cm^{-1} 处-OH特征吸收峰消失的事实, 说明第一台阶确是脱去结晶水的过程。继续升温时, 很明显地又出现了第二个台阶, 分别为BC、FG和JK段, 对应的失重量分别为30.4, 33.2和34.7%。DTA曲线上相应出现三个放热峰(峰值温度分别为291.5, 334.5和350°C), 峰后产物的红外图谱中, (3080, 1475, 1405, 700 cm^{-1}) (3060, 1470, 1410, 790, 690 cm^{-1}) 和 (3050, 1500, 1410, 790, 690 cm^{-1}) 处苯环特征吸收峰以及 (1575, 1535, 1330 cm^{-1}) (1550, 1510, 1320 cm^{-1}) 和 (1570, 1320 cm^{-1}) 处硝基特征吸收峰均消失。这与它们分别逸出了克分子 NO_2 , 苯环碎裂成凝聚相产物时的

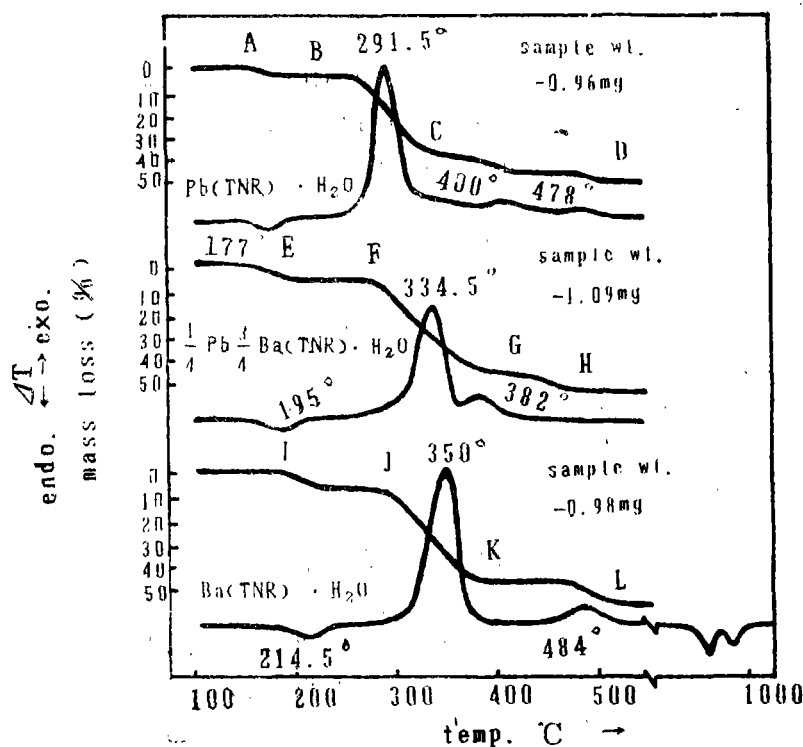
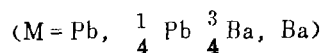


图1 $M(\text{TNR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Pb}, \frac{1}{4}\text{Pb} \frac{3}{4}\text{Ba}, \text{Ba}$) 的典型TG—DTA曲线

Fig.1 Typical TG—DTA curves of thermal decomposition of $M(\text{TNR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$



理论失重量分别为29.5, 33.2和34.6%甚相合。

TG曲线上的第三个台阶分别为CD、GH和KL段。该台阶是凝聚相产物在静态空气中进一步分解为最终产物的阶段。DTA曲线上出现四个放热峰,其中Pb(TNR)·H₂O的DTA曲线上出现峰值温度为400和478℃的二个较小放热峰; $\frac{1}{4}\text{Pb}\frac{3}{4}\text{Ba(TNR)}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和Ba(TNR)·H₂O的放热峰值温度分别为382和484℃。红外图谱(图2)中在(~1400

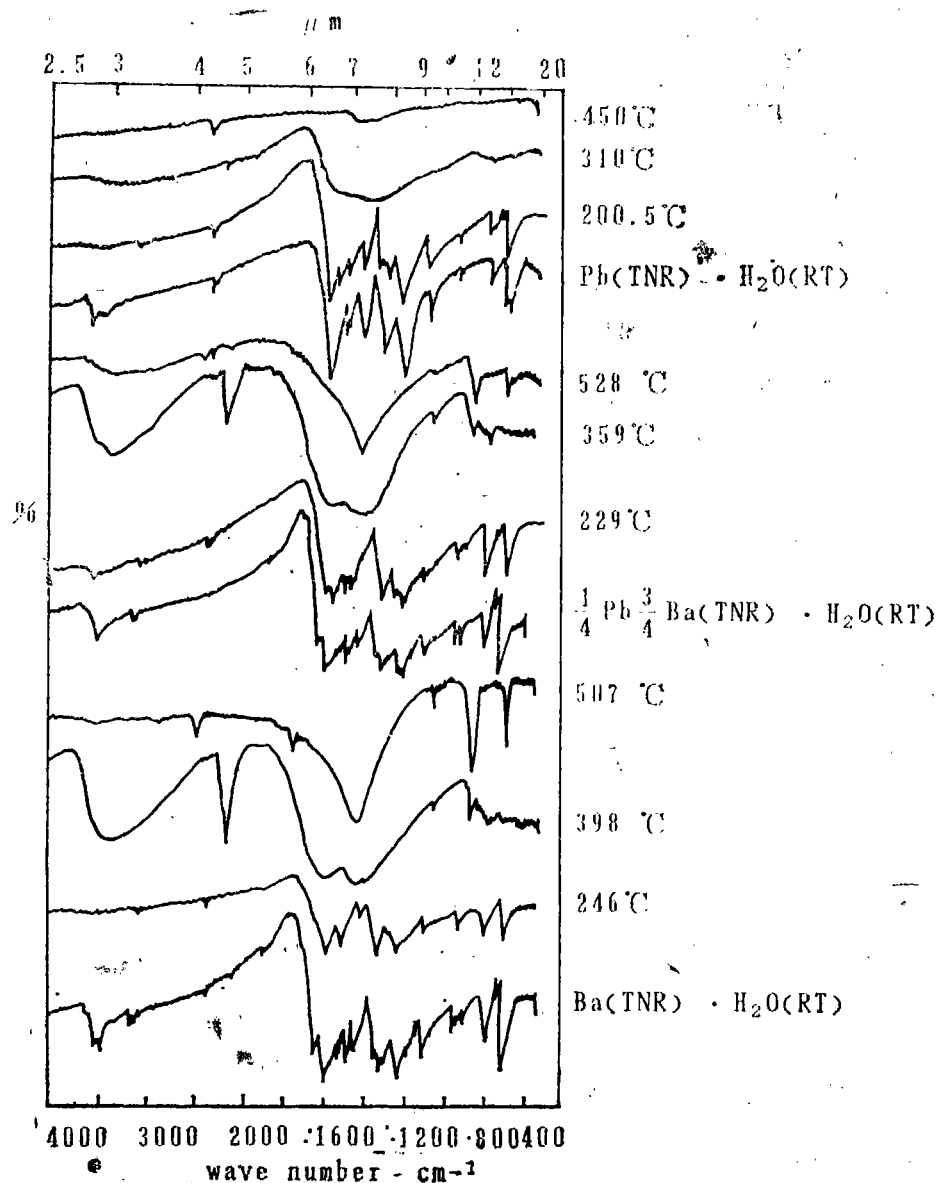
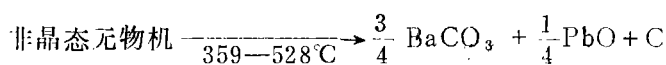
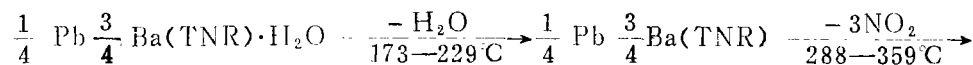
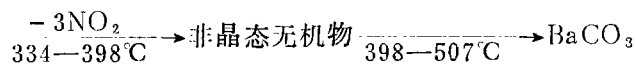
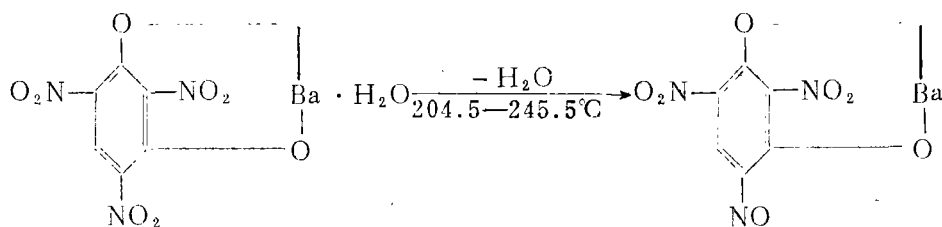
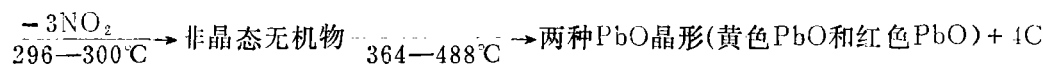
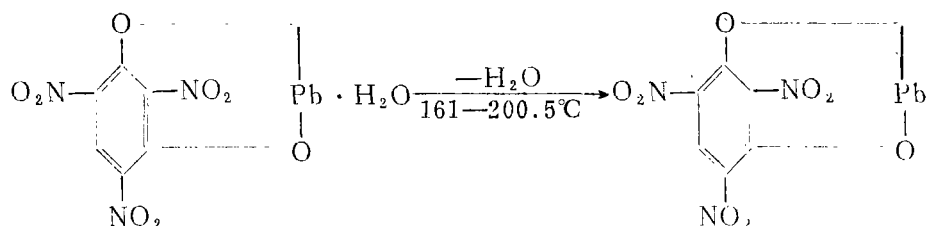


图2 M(TNR)·H₂O(M = Pb, $\frac{1}{4}\text{Pb}\frac{3}{4}\text{Ba}$, Ba)和其在不同温度时的分解产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of M(TNR)·H₂O(M = Pb, $\frac{1}{4}\text{Pb}\frac{3}{4}\text{Ba}$, Ba) and its decomposition products at different temperatures

cm^{-1}); (1430, 1050, 855, 690cm^{-1}) 和 (1430, 1050, 855, 690cm^{-1}) 处分别出现 PbO , BaCO_3 和 PbO (此处 PbO 由化学分析法证实), BaCO_3 的特征吸收峰。X 光衍射分析证实, 在含铅的二种晶体的热分解最终产物中存在少量碳。这与标题物质贫氧有关。继续升温时, BaCO_3 进一步分解, 于 840 和 890 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现二个吸热峰 (图 1), 与文献[1]中纯 BaCO_3 在空气中的 DTA 热谱吻合。从另一个侧面佐证 $\text{Ba}(\text{TNR})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 热分解的第三阶段, 确实生成过 BaCO_3 。

由此推测上述三种晶体的热分解历程为:



按此历程计算第三台阶的理论失重量分别为 6.15, 10.53 和 11.38%, 与 TG 曲线上的实测值分别为 4.45, 11.83 和 10.7% 基本相符。

$\text{M}(\text{TNR})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \frac{1}{4} \text{Pb} \frac{3}{4} \text{Ba}, \text{Ba}$) 热分解三个台阶的总失重量分别为 38.35, 49.07 和 50.0%, 与按上述热分解历程计算的总失重量分别为 39.50, 48.06 和 50.5% 的吻合程度是令人满意的。说明标题物质的热分解在很大程度上确是按上述历程进行的。

图3表示了M(TNR)·HO₂ (M = Pb, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba, Ba)的典型DSC曲线。表1列出了用Kissinger法^[2]求得的动力学参考数值和用定量热分析法确定的脱水焓值和分解热值。

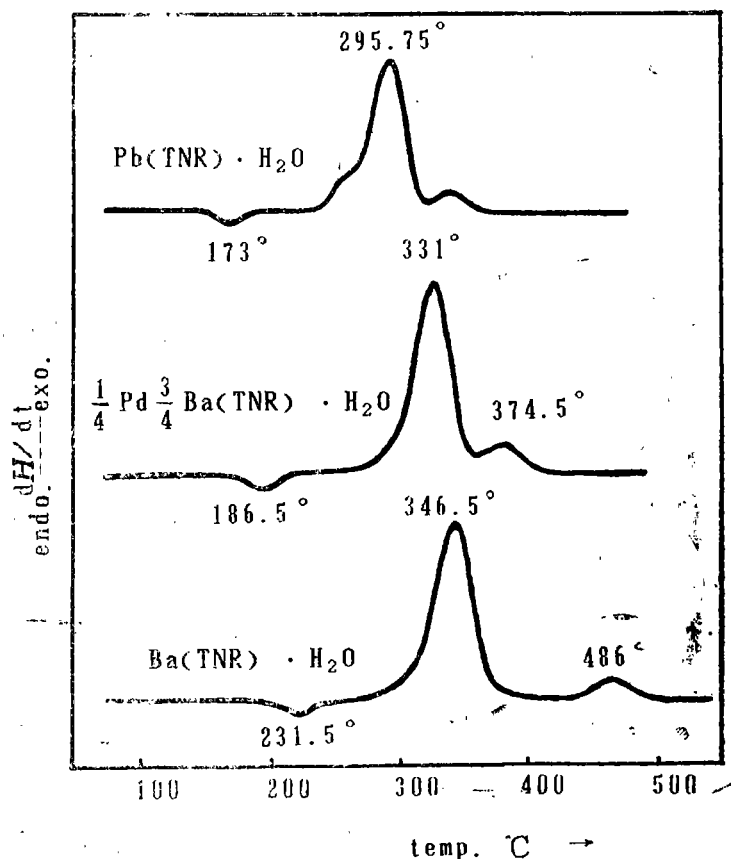
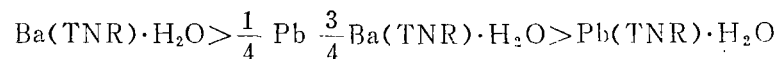


图3 M(TNR)·H₂O热分解典型DSC曲线

Fig. 3 Typical DSC curves of thermal decomposition of M(TNR)·H₂O

若以热分析曲线上分解峰峰值温度的高低评定晶体对热抵抗能力的大小,则由图1和3的脱水吸热峰和分解放热峰的峰值温度的比较,可知:M(TNR)·H₂O (M = Pb, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba, Ba)的热稳定性次序为:



参 考 文 献

- [1] Judd, M.D., Pope, M.I., *J. Thermal Anal.*, 4, 31(1972).
 [2] Kissinger, H.E., *Anal. Chem.*, 27, 1702(1957).

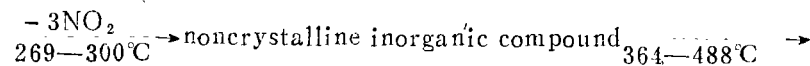
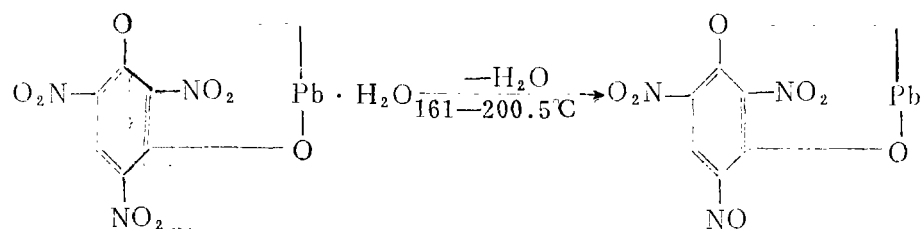
THERMAL DECOMPOSITION MECHANISMS ON M(TNR) · H₂O

Hu Rongzu Du Zuyue Wu Chengyun Wang Jinsheng

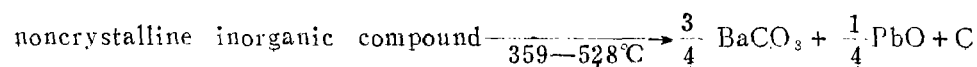
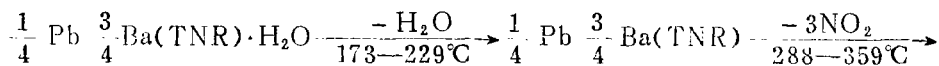
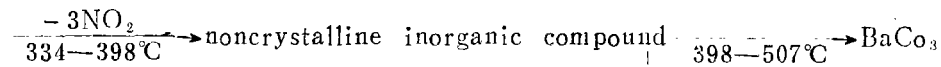
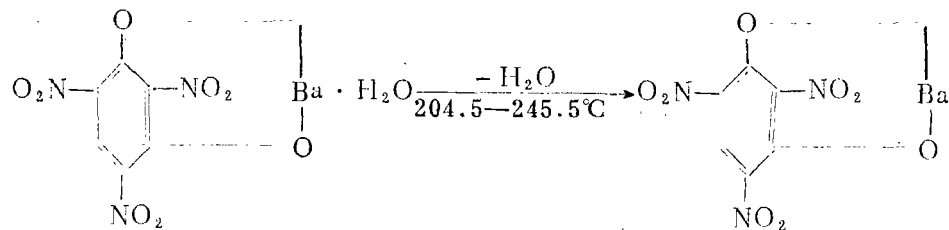
Liang Yanjun Li Junmei

(Xian Modern Chemistry Research Institute)

Under liner temperature increase condition thermal behaviors, mechanism and kinetic parameters of thermal decomposition of M(TNR) · H₂O (M = Pb, Ba, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba) obtained by means of TG—DTA, DSC, IR, chemical analysis and X-ray diffraction are reported. The thermal decomposition mechanisms could be expressed by the following scheme



PbO(yellow and red crystals) + 4C



The determined dehydration heat and decomposition heat of M(TNR)·H₂O (M = Pb, Ba, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba) are 126.84 ± 1.44 , 182.32 ± 2.26 , 177.26 ± 1.27 J·g⁻¹; 1089.7 ± 18.8 , 1936.6 ± 80.5 , 2450.0 ± 61.6 J·g⁻¹, respectively. The apparent activation energy, preexponential constant of exothermic decomposition reaction of M(TNR)·H₂O (M = Pb, Ba, $\frac{1}{4}$ Pb $\frac{3}{4}$ Ba) are 188, 148.6 and 170.6, 180.4 kJ·mol⁻¹; $10^{15.4}$, $10^{11.6}$ and $10^{11.6}$, $10^{13.1}$ S⁻¹, respectively.

Keywords thermal decomposition mechanism barium 2,4,6—trinitroresorcinolate monohydrate lead 2,4,6—trinitroresorcinolate monohydrate complex of lead and barium of trinitroresorcinolate monohydrate