

# $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解和热爆炸机理的 实验与论证

劳允亮 李振煜

(北京理工大学力学工程系)

**摘要** 本文利用飞行时间质谱和电子能谱检测了  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解和热爆炸过程的产物,提出了两种不同的反应机理,在热分解过程中, $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解步骤是 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 中  $\pi$  电子受激发生成 N<sub>3</sub> 自由基, N<sub>3</sub> 自由基进一步相互碰撞生成 N<sub>2</sub>。在热爆炸过程中,系统中能量足够高,致使 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 中的  $\pi$  键和  $\sigma$  键同时发生断裂,生成 N 原子和 N<sub>2</sub> 分子。根据实测的数据,讨论了  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解和热爆炸化学反应机理的差别。

**关键词**  $\alpha$ -叠氮化铅 热分解 热爆炸 反应机理

## 1 引言

$\alpha$ -叠氮化铅[Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]是一种具有较大起爆能力和良好热稳定性能的常用起爆药,对其热分解反应的过程,曾有过广泛的研究,但对其热分解机理一直存在着不同的观点。Choi 和 Boutin 等人<sup>[1]</sup>认为: $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的热分解过程是按如下反应式进行:



Yoffe<sup>[2]</sup>认为: $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的热分解按下式进行,  $\text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{N} + \text{N}_2$ 。对于热分解的速度控制步骤也存在不同的看法, Dedman<sup>[3]</sup>和 Singh<sup>[4]</sup>认为:  $\text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{N}_3 + \text{e}^-$  是速度控制步骤; Zahkarov<sup>[5]</sup>认为:  $2\text{N}_3 \rightleftharpoons 3\text{N}_2$  是速度控制步骤。对于上述各种观点,由于受实验手段和条件限制,较难得到统一的认识。

80年代,我们对  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的热分解做了较系统的研究,发表了系列论文,如通过进行掺杂离子对  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解的影响研究,提出了  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热起爆的阴离子空位机理<sup>[6]</sup>;用付立叶红外光谱和 X 衍射,研究了  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 慢速热分解晶体结构的变化<sup>[7]</sup>;运用能带理论研究了非整比氧化物对  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解的影响<sup>[8]</sup>;用统计力学方法研究了热分解反应的平衡转化率,从理论上求得叠氮基团的熵值<sup>[9]</sup>等。在此基础上,本文用飞行时间质谱和电子能谱测定了  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解产物的种类和数量随温度变化的规律,从反应动力学对其慢速热分解和快速热爆炸的反应机理进行了研究,弄清两者反应机理有质的差别。

## 2 实验部分

实验 1 光电子能谱是在 PHI-5300ESCA 系统中进行分析。实验条件:用 MgK $\alpha$  为 X

射线源、功率设置为 250W、12.5kV,发射角 45°。

实验 2 在 Zhp-6 型飞行质谱仪中进行,实验条件:样品质量,0.5mg;升温速度,20K/min;电离电压,30eV;真空度,  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa。

实验前对仪器飞行时间与离子质量的关系进行标定(标定曲线从略)。

为了排除系统中杂质带来的误差,在试验前做了空白试验,以确定杂质及其含量。如:  $m/e$  17(OH<sup>-</sup>)、 $m/e$  18(H<sub>2</sub>O)、 $m/e$  28(N<sub>2</sub>)、 $m/e$  41(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)、 $m/e$  44(CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O),其中 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等为残留空气所含,C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>、N<sub>2</sub>O 等是图谱的本底。

### 3 结果与分析

在 ESCA 分析中,  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 表面不仅含有 N 和 Pb,而且含有污染元素 C 和 O。热分解前后 C 污染元素变化不大。O、N 和 Pb 的能谱图则有较明显的变化。表 1 列出这三种元素热分解前后峰顶处的结合能。热分解前后 N<sub>1s</sub> 轨道的两个峰的面积比值见表 2。

表 1 O、N、Pb 元素分解前后峰顶处的结合能

Table 1 Binding energy of O、N、Pb at three peaks before and after decomposition

元 素	O/(eV)		N/(eV)		Pb/(eV)
分解前	533.0	531.2	402.85	398.65	138.40
分解后	531.2	529.7	402.75	398.55	138.00
文献值	—	—	402.90	398.60	138.64

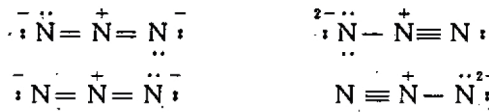
表 2 分解前后 N 元素的两个峰面积比值

Table 2 Ratio of N vs two peaks before and after decomposition

	分解前/(%)	分解后/(%)
高能峰	32.73	32.85
低能峰	67.27	67.15

从表 1 和表 2 可知,分解前 N<sub>1s</sub> 有明显地两个峰,即高能峰和低能峰,其面积比约为 2:1。分解后 N<sub>1s</sub> 峰的形状和面积比与分解前没有明显变化,但峰的强度大大减小。表明在分解过程中, N<sub>3</sub><sup>-</sup> 是做为一个基团参加反应。根据谱峰面积大小是表面所含元素多少的度量关系。因此可以认为,峰面积小的高能峰是由 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子线性结构中中间的 N 原子形成的,峰面积大的低能峰是由两端的两个 N 原子形成的。由于它们的内层电子结合能相差很小,在 XPS 谱图中重叠为一个峰,它的强度是高结合能峰的两倍。

N<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子具有直线结构<sup>[10]</sup>, 3 个 N 原子的外层电子组成两个  $\sigma$  和两个大  $\pi$  键。两个大  $\pi$  键的电子是离域化的,因而使得 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子在如下四种结构之间变化。即:



无论那一种电结构,中心 N 原子与两端的两个 N 原子的价态是不同的,它们之间形成的 N—N 键是一种极化性键,因而在一定的温度下将会被破坏。由于两个 N—N 键长度不同,因而首先被破坏的是最长的 N—N 键。在温度不太高时, N—N 键中破坏的只是  $\pi$  键,

当温度足够高时,  $\sigma$  键也发生断裂。

在飞行时间质谱仪实验中,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  在整个反应过程中, 不同温度和不同反应阶段的反应产物种类、数量及其随温度变化的规律如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 加热到 200 ~ 362.3°C 时, 测得  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  分解产物为  $m/e$  28 和  $m/e$  42 两条谱峰。两产物的峰高随温度的升高也逐渐增大, 且  $m/e$  28 峰比  $m/e$  42 峰相对增高较快。当温度达到 362.3°C 以上时,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  发生了快速热爆炸反应,  $m/e$  28 峰突然增大, 并出现了  $m/e$  14 峰, 同时  $m/e$  42 峰消失。为了弄清两种不同的反应机理, 我们选择  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  在两个不同反应过程中的两个典型的谱图进行对比分析。图 2 为加热至 351.8°C 时,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解产物的质谱, 图 3 为加热至 362.3°C 时,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热爆炸瞬间产物的质谱图。

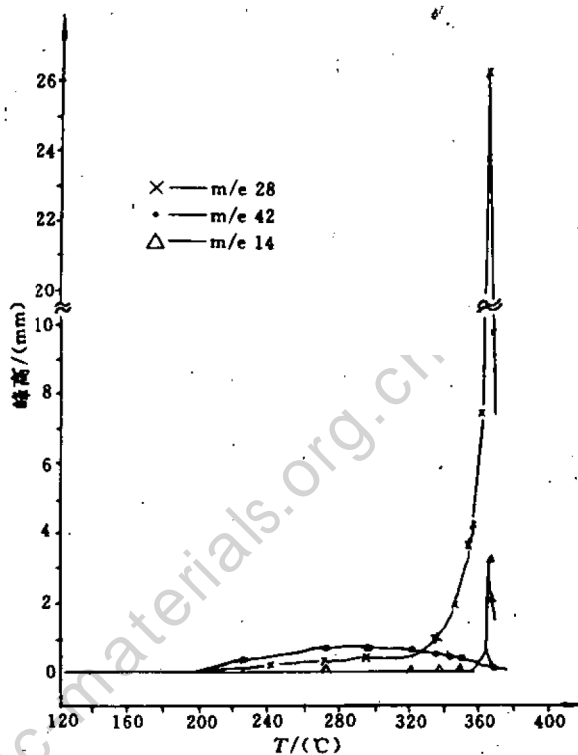


图 1  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  分解产物含量与温度曲线  
Fig. 1 Content of thermal decomposition products of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  at different temperature.

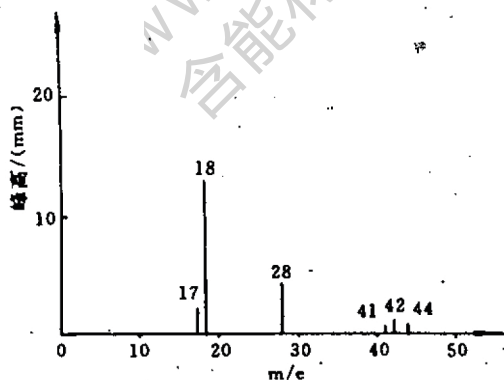


图 2 在 351.8°C 下的  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解产物质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of thermal decomposition products of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  at 351.8°C.

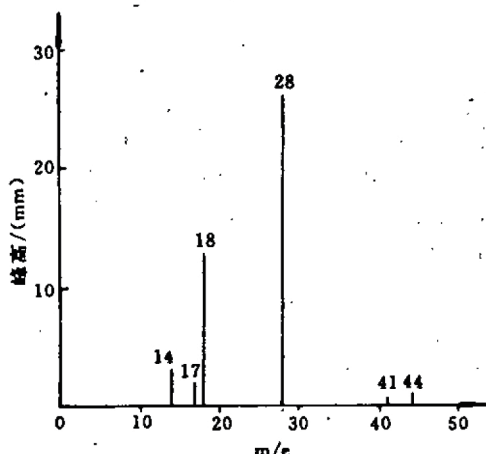


图 3 在 362.3°C 下的  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热爆炸瞬间产物质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of thermal explosion products of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  at 362.3°C.

用不同温度时的某一分解产物的峰高除以产物的总峰高,可求得该温度下各种产物的分解百分数,计算结果列于表 3。

表 3 不同温度条件下,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解产物的含量

Table 3 Content of thermal decomposition products of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  at different temperature (%)

T/(°C)	m/e 14	m/e 28	m/e 42
270.5	0	25	75
293.5	0	43	57
318.8	0	44	56
344	0	58	42
351.8	0	84	16
354.4	0	86	14
359.1	3.6	88	8.4
362.3	10.3	89.7	0

从表 3 可见,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解产物有三种,即 m/e 14、m/e 28 和 m/e 42。在本实验条件下,它们只可能是 N(m/e 14)、 $\text{N}_2$ (m/e 28)和三个氮原子组成的  $\text{N}_3^-$  或  $\text{N}_3$  (m/e 42)。其反应过程可分为两个阶段:在 359.1°C 以前为  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  的慢速热分解过程,它的反应速度比较慢,只有 m/e 28 和 m/e 42 两种产物;当温度升高到 359.1°C 以上时,热分解反应速度突然增快,这是  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  快速热分解转为热爆炸过程,其产物为 N(m/e 14) 和  $\text{N}_2$ (m/e 28)。

#### 4 讨 论

从不同温度下的  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解过程中反应物质谱图看出,其慢速热分解和快速热分解的反应产物有明显的不同,表明两者反应机理存在质的差异。有关  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  慢速热分解产生  $\text{N}_3^-$  失去一个电子生成或  $\text{N}_3$  自由基的结论,已在系列论文<sup>[6~9]</sup>中作过论述,即:



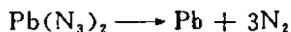
与此反应进行的同时,也存在有两个  $\text{N}_3$  自由基相互碰撞生成  $\text{N}_2$  的反应,即:



由表 3 可见,从 270°C 开始随温度升高,  $\text{N}_2$  的数量(m/e 28)在不断增加,而  $\text{N}_3$  (m/e 42)逐渐减少。因此,本试验可证实:  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  的慢速热分解反应机理是上述两个化学反应的同时存在;从反应产物的数量随温度的变化中,也可以看出,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  慢速热分解的速度控制步骤应是(2)式,而当温度较高时,其速度控制步骤应是(1)式。可从图 3 和表 3 看出,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  快速热分解转变为热爆炸过程的主要爆炸产物是  $\text{N}_2$ (m/e 28)和少量 N(m/e 14)。因此,  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  快速热分解转化为热爆炸过程的反应机理:



$\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  的热分解和热爆炸反应虽都可用同一化学反应方程式来表示,即:



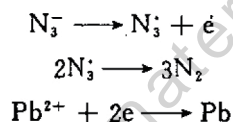
但二者的微观反应机理却不完全相同,无论是热分解或热爆炸,第一步是  $\text{N}_3^-$  中的 N-N

键发生断裂。由于能量不同,两种反应中N—N键断裂的方式和程度有区别,当温度不太高时,外界提供的能量只能使结合力较弱的 $\pi$ 键发生断裂,即N<sub>3</sub><sup>-</sup>只能失去一个电子形成N<sub>3</sub><sup>•</sup>,N<sub>3</sub><sup>•</sup>进一步相互碰撞形成N<sub>2</sub>。但是,并非所有的N<sub>3</sub><sup>•</sup>都能有效地碰撞形成N<sub>2</sub>,它取决于N<sub>3</sub><sup>•</sup>所具有的能量和相互碰撞次数。当温度不很高时,外界提供的能量虽能使N<sub>3</sub><sup>-</sup>的 $\pi$ 键断裂形成N<sub>3</sub><sup>•</sup>,但有效碰撞次数或概率有限,这就使热分解产物中N<sub>3</sub><sup>•</sup>的相对百分含量大于N<sub>2</sub>,从而使N<sub>3</sub><sup>•</sup>形成N<sub>2</sub>这一反应步骤成为 $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>热分解的速度控制步骤。随温度升高,N<sub>3</sub><sup>•</sup>能量增高加速其扩散,增加相互碰撞的概率,使生成的N<sub>3</sub><sup>•</sup>更快地形成N<sub>2</sub>,造成快速热分解反应产物中N<sub>3</sub><sup>•</sup>的相对百分含量逐渐减少,而N<sub>2</sub>相对含量增加。此时, $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>热分解的速度控制步骤逐渐转化为:N<sub>3</sub><sup>-</sup>  $\rightarrow$  N<sub>3</sub><sup>•</sup> + e<sup>-</sup>。

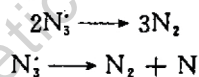
快速热分解转化为热爆炸过程中,由于能量很高,足以使N<sub>3</sub><sup>-</sup>中 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键同时发生断裂,使其直接分裂为N<sub>2</sub>和N。

## 5 结 论

5.1  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 慢速热分解过程的反应机理为:



5.2  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 快速热分解转化为热爆炸过程的反应机理为:



致谢:王建琪、吴文辉、冯大明和景中兴老师为论文提供试验仪器,并在测试方法上给予帮助,在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Choi C S, Boutin H J. Chem. Phys., 1968, 48: 1397
- 2 Yoffe A D. Inorganic azides. In: Colburn C B, ed. Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry. London: Elsevier, 1966. 72~149
- 3 Dedmen A J, Lewis T S. Trans. Faraday Soc., 1966, 62(4): 881
- 4 Singh K. Indian J. Chem. 1969, 7: 694
- 5 Zakharov Y A, Kurochkin E S, Saveler G G, Rufov Y N. Kinet Katal, 1966, 77: 377
- 6 Lao Yunliang. Anion Vacancy as a Mechanism for the Thermal Initiation of Alpha Lead Azide. Acta Armamentaria Sinica, 1990(2): 49
- 7 劳允亮,黄鹏程.  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 慢速热分解晶体结构的变化. 兵工学报(火工品专集), 1985(1): 10

- 8 劳允亮,李振煜,高翔. 非整比氧化物对  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  热分解的影响. 北京理工大学学报, 1990 (3): 87
- 9 杜志明,王正刚,劳允亮,冯长根. 无机叠氮化物慢速热分解的计算与分析. 北京理工大学学报. 1990 (3): 1
- 10 Fair H D, Walker R F. *Energetic Materials*. 1977, 1: 195

## VERIFICATION OF MECHANISM FOR THERMAL DECOMPOSITION AND THERMAL EXPLOSION OF $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$

Lao Yunliang Li Zhenyu

(*Beijing Institute of Technology Dept. of Mechanical Engineering*)

**ABSTRACT** Products of slow thermal decomposition and fast thermal explosion of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  were detected by a time-flight mass spectrometer. Different mechanisms of these two reactions were determined. In slow thermal decomposition of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ , the first step is excitation of the  $\pi$ -electron in azide ion to form an azide radical. Then nitrogen gas is formed through bimolecular decomposition of azide radicals, which is the rate-controlling step in the whole process. In thermal explosion of  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ , products are nitrogen atom and nitrogen molecule. Formed from simultaneous breakdown of  $\pi$ - and  $\sigma$ -bond in  $-\text{N}_3$ , because of the high energy released in the reaction system.

**KEY WORDS**  $\alpha$ -lead azide, thermal decomposition, thermal explosion, reaction mechanism.