

003 8274
222.3

炸药的化学与工艺学

[波] T. 烏尔班斯基 著

李 衍、孙荣康 译



国防工业出版社

1965

书 的 话

术相结合的书籍。主要内容包
学与工艺技术。

化学工艺的基础，本书的特点
论及物理和化学性质，作为研
的理论。

emie und Technologie der
的。在翻译中参考了波兰文原
适于炸药专业的高等院校师
生产的工程技术人员参考。

LOGIA MATERALOW
HOWYCH
Urbański
MINISTWA OBRONY
WARSZAWA 1954

炸药的化学与工艺学

李衍、孙荣康译

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可出字第074号

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

850×1168 1/32 印张 14¹³/₁₆ 378千字

一版 1965年12月第一次印刷 印数：0,001—1,740册

书号：15034·1012 定价：(科七) 2.50元

目 录

爆炸物的分类	8
--------------	---

第一章 硝化

第一节 硝化剂	11
---------------	----

一、硝酸及硝化混合物	11
二、硝酸的结构（纯的和在无机酸混合物中的）和硝化作用	12
I. 导电度的测定	18
II. 硝酸为阳离子的盐类的制备	19
III. 硝酸（纯的和在硫酸混合物中的）的光谱研究	19
IV. 硝化动力学和混酸的组成	23
三、硝酸和氢键	28
四、二氧化硫的硝酸溶液	29
五、金属硝酸盐与硫酸的混合物	29
六、硝酸与醋酸或醋酐的混合物	29
七、硝酸在有机溶剂中的溶解	30

第二节 硝化理论	31
----------------	----

一、硝化是加成反应	31
二、硝化是取代反应	37
三、硝基团的定向作用	39
四、硝化时的副反应	40

§ 第三节 比较常用的硝化方法	43
-----------------------	----

一、用稀硝酸硝化	44
二、用硝酸蒸汽硝化	45
三、在有醋酸或醋酐存在下用硝酸硝化	46
四、用二氧化氮硝化	47
五、在有硫酸存在下用二氧化氮硝化	55
六、在有弗利特-克拉夫特催化剂存在下用二氧化氮硝化	56
七、在有硅胶存在下用二氧化氮硝化	58
八、在光作用下用二氧化氮硝化	58

九、用无机硝酸盐硝化	59
十、在有硝酸汞存在下用硝酸硝化	60
十一、用亚硝酸作为硝化的催化剂和硝化剂	65
十二、在有过氧化氢存在下，亚硝酸的作用	66
第四节 关于用混酸硝化的一般知識	68
一、混酸的組成	68
二、廢酸的利用	70
三、混酸的焙	74
四、酸类的混合	76
五、硝化溫度	78
六、硝化时的搅拌作用	78
七、硝基化合物的溶解度	79
第五节 硝化器的結構	80
一、热交换裝置	81
二、搅拌器	82
三、产品的分离和硝化器的卸料	85

第二章 硝基化合物

第一节 关于硝基化合物的一般知識	86
一、硝基的結構	86
二、硝基化合物的化学性质	90
三、作为炸药的硝基化合物	94
第二节 芳香族硝基化合物	95
一、苯的硝基衍生物	95
I. 硝基苯	95
II. 二硝基苯	95
III. 三硝基苯 (TNT, 梯恩梯)	95
IV. 四硝基苯	95
V. 六硝基苯	95
VI. 苯的硝基衍生物的热化学性质	95
二、甲苯的硝基衍生物	95
I. 一硝基甲苯	95
II. 二硝基甲苯	95

III. 三硝基甲苯(TNT, 梯恩梯)	141
IV. 三硝基甲苯的不对称异构体	173
V. 甲苯硝化的其他副产物	180
VI. 三硝基甲苯的制造	181
VII. 四硝基甲苯	227
三、二甲苯的硝基衍生物	228
I. 间位二甲苯的硝基衍生物	230
II. 邻位和对位二甲苯的硝基衍生物	234
III. 三硝基二甲苯(克西利特)的制备	238
四、苯的同系物的硝基化合物	248
I. 对称三甲苯的硝基衍生物	248
II. 乙苯的硝基衍生物	249
III. 硝基溶剂油(硝化了的溶剂油)	251
IV. 联苯的硝基衍生物	252
V. 六硝基二苯基乙烯	253
五、萘的硝基衍生物	253
I. 萘的一硝基衍生物	256
II. 萘的二硝基衍生物	257
III. 萘的三硝基衍生物	259
IV. 萘的四硝基衍生物	263
V. 萘的硝基衍生物的热化学性质	266
VI. 硝化萘时的副反应	266
VII. 萘的硝基衍生物的制备	268
六、聚合物的硝基衍生物	277
七、氟苯的硝基衍生物	279
I. 氟苯的一硝基衍生物	280
II. 氟苯的二硝基衍生物	281
III. 氟苯的一硝基和二硝基衍生物的制备	286
IV. 氟苯的三硝基衍生物	289
V. 二氯代苯和三氯代苯的硝基衍生物	294
八、酚的硝基衍生物	299
I. 酚的一硝基衍生物	302
II. 酚的二硝基衍生物	303
III. 二硝基酚的制备	309
IV. 硝化酚的方法	312
V. 酚的三硝基衍生物	318
VI. 苦味酸的制备	330
VII. 苦味酸的盐类	353

Ⅷ. 酚的四硝基衍生物和五硝基衍生物.....	360
九. 甲酚的硝基衍生物	361
I. 2,4,6-三硝基間位甲酚.....	362
II. 三硝基間位甲酚的制造	364
十. 多元酚的硝基衍生物	366
I. 間苯二酚的硝基衍生物.....	367
II. 間苯三酚的三硝基衍生物.....	371
十一. 苦味酸醚	372
I. 三硝基苯甲醚.....	373
II. 三硝基苯甲醚的制造.....	375
III. 四硝基苯甲醚.....	377
IV. 三硝基苯乙醚.....	377
十二. 二苯基醚的多硝基衍生物	378
I. 五硝基二苯基醚.....	378
II. 六硝基二苯基醚.....	380
十三. 苯胺的硝基衍生物	381
I. 苯胺的一硝基衍生物.....	381
II. 苯胺的二硝基衍生物.....	382
III. 三硝基苯胺(苦基胺)	383
IV. 四硝基苯胺.....	384
V. 五硝基苯胺.....	386
VI. 六硝基二苯胺(黑喜儿)	386
VII. 黑喜儿的制造.....	390
十四. 咪唑的硝基衍生物.....	392
I. 四硝基咪唑.....	392
II. 1,3,6,8-四硝基咪唑的制造.....	394
III. 1,2,6,8-四硝基咪唑的制造.....	395
十五. 酰胺, 三硝基苯胺的衍生物	396
I. 六硝基二苯基脲.....	396
II. 六硝基草酰苯胺.....	397
III. 六硝基二苯基脲.....	398
十六. 二胺和胺基酚的衍生物	398
I. 三硝基間位苯二胺.....	398
II. 苦胺酸.....	399
十七. 苦味酸的硫醚	399
十八. 二苯基硫的硝基衍生物	400
十九. 偶氮苯及氯化偶氮苯的硝基衍生物	402

I. 六硝基偶氮苯.....	402
II. 六硝基氯化偶氮苯.....	403
第三节 脂肪族硝基化合物	403
一、硝基甲烷	404
二、三硝基甲烷 (硝仿)	406
三、四硝基甲烷	407
I. 化学性质.....	409
II. 爆炸性质.....	410
四、二硝基乙烷	411
五、对称四硝基乙烷	411
六、六硝基乙烷	411
七、2,2-二硝基丙烷	412
第四节 一、二和三硝基甲烷的芳香族硝基衍生物	413
一、硝基亚硝基化合物和亚硝基化合物	414
I. 二硝基二亚硝基苯.....	414
II. 六亚硝基苯.....	415
第三章 关于硝基烷烃及其制备的补充资料	
一、定义	417
二、历史发展	418
三、硝基烷烃的性质	420
I. 物理性质.....	420
II. 化学性质.....	420
III. 毒性.....	421
IV. 爆炸性质.....	421
四、硝基甲烷	421
I. 硝基烷烃的衍生物.....	423
II. 生成多硝基烷烃的反应.....	425
五、硝基烷烃的制备	427
I. 一般的制法.....	427
II. 硝化剂对烷烃的作用.....	428
III. 气相硝化时的催化剂及其他附加剂.....	435
IV. 气相硝化的工艺.....	443
参考文献	457

爆炸物的分类

爆炸物的分类既可从化学的观点，也可以根据它们的用途来进行。从化学的观点可以将它们分成化合物和混合物。

化合物可以进一步分为：

1. 硝基化合物；
2. 硝酸酯；
3. 硝基胺；
4. 氯酸及过氯酸化合物[●]；
5. 偶氮化合物；
6. 其他的炸药，如雷酸和乙炔的衍生物，含多量氮的化合物（如其特拉辛）等。

混合物可以分为：

1. 至少有一种组份是炸药的混合物；
2. 不含炸药组份的混合物[●]。

根据使用的目的，爆炸物可以分为炸药、发射药（火药）和起爆药[●]。

从物理性质的观点可以分为粉状的、液体的、半液体的和塑性的炸药。

发射药可以根据化学组成为含硝化棉无烟药和硝化甘油无烟药及黑药。也可以根据用途分为黑药（有烟的）、无烟火药和火焰温度较低的火药（冷火药）。

起爆药及其混合物可以根据用途分为火帽装药、导爆索起爆药和雷管起爆药[●]。

● 德文版有誤，这里是根据波文版翻譯的——譯者注。
● 混合炸药的分类将在第三册中叙述。
● 本句按波文版譯——譯者注。

第一章 硝 化

硝化是制造炸药时最常用的反应之一。这是因为硝化反应很容易进行，产物的分离以及产物与未起反应的原料(加入的物料)间的分离也很容易，而硝基化合物可以作为中间产品，或作为产品，它们在实际上有多种的用途。

在硝化理论的范围內，硝化反应在很大程度上是服从取代规则的[霍尔曼 (Holleman), 1910]。由于制得了硝基化合物，就可能生产出一系列的有机化学工业的基本原料，如苯胺、联苯胺等。同样还可以制得染料，例如，苦味酸中就含有多个硝基原子团。以后知道了多硝基化合物和硝酸酯具有爆炸性，它能够在实际上应用。最后还发现某些硝基化合物有医疗效用(如氮霉素)。

虽然人们在实验室和生产上经常应用硝化反应，但是对于反应机理还知道得不多。只在近年以来才得到了部分的阐明，但还不能完全发现这些反应的过程。

可以通过以下的反应来进行硝化：

硝基原子团直接取代氢，或硝基原子团在双键上的加成，或间接地用硝基原子团取代容易被置换的基团。

对于直接硝化，实际上大多应用下列的硝化剂：

1. 浓硝酸；
2. 稀硝酸；
3. 各种比例的浓硝酸和浓硫酸（或发烟硫酸）的混合物；
4. 硫酸与碱金属硝酸盐的混合物；
5. 二氧化氮；
6. 溶解在硫酸中的二氧化氮；

7. 二氧化氮与各种催化剂。

在实验室中除了这些比较常用的硝化剂以外，还用其他的硝化剂。如硝酸在惰性有机溶剂（氯仿，四氯化碳，乙醚，硝基甲烷等）中的溶液，以及硝酸在磷酸、醋酸和醋酐中的溶液。应用醋酸和醋酐也有一定的实际意义，因此以后将详细地叙述。

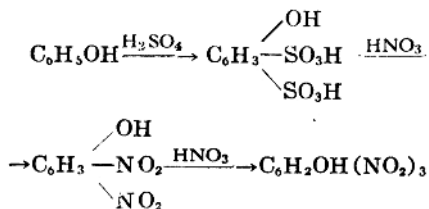
在实验室硝化时还可以应用硝酸酯或带有硫酸的乙酰硝酸酯（ CH_3CONO_2 ）等，这些硝化方法在有机制备法的书籍中有较详细的叙述，这里就不再多述。

属于不太熟悉的而在实验室中应用的硝化剂有金属硝酸盐和醋酸或醋酐的混合物[门克 (Menke), 1925]，在碱性介质中的四硝基甲烷和六硝基乙烷[许密特 (Schmidt), 1919]，或硝基胍的硫酸溶液，它们能够用来硝化芳香胺和酚类（详见第三册）。

阿塔纳塞和贝尔柯脱 (Atanasiu 和 Belcot) 在 1937~1938 年提出了电解硝化法。这个方法是应用稀硝酸，它们在阳极或阳极区被浓缩，并在此进行硝化。但是这个办法伴有剧烈的氧化反应。

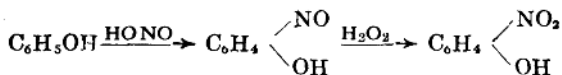
除了取代氢原子或在双键上加成的直接硝化法以外，还有间接硝化法。在间接硝化法中，硝基原子团取代分子中容易被取代的基团。

在生产实践上有两个这种方法。原料先被磺酸化，然后再用硝酸硝化，使硝基取代磺酸基。硝化酚时广泛地采用这个方法，例如



通过这种反应避免了酚被氧化，氧化作用的标志是生成黑色的缩合产物（详见第 310 页）。

在生产实践中应用的另一个間接法是将酚亚硝化，然后将 NO 基团氧化成 NO₂ 基团：



当欲将酚（如間苯二酚）部分地硝化而引入規定数目的硝基时就采用这种方法（詳見第 367 頁）。

在实验室中还經常选用間接硝化法，如用亚硝酸盐[●]使硝基取代卤代烷中的氯、溴或碘 [梅逸 (V. Meyer) 反应]。

同样，可以在有銅粉或銅盐的存在下，将亚硝酸作用于芳香胺，中間經過重氮盐，将芳香胺中的胺基轉变成成为硝基 [桑德迈耳 (Sandmeyer) 反应]。这些方法将在有机化学制备法的手册中有所叙述。

第一节 硝化剂

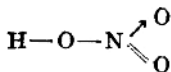
一、硝酸及硝化混合物

純的硝酸在 -41°C 熔化，并能与水形成水化物 HNO₃·H₂O (熔点 -38°C) 和 HNO₃·3H₂O (熔点 -18.5°C)。

硝酸能以二种方式作用于有机物，即硝化作用和氧化作用。反应过程取决于混酸的种类和硝酸的濃度。

如果应用濃硝酸，則对芳香族化合物主要起硝化反应；而当用水稀釋时，氧化反应就占优势。通过詳細地研究硝酸的物理性质，可以确定它的双重功能的原因。

根据瑟頓 (Sugden) 的研究，硝酸的结构可简化地表示如下：



● 原书誤写为硝酸銀——譯者注。

硝基中的一个氧原子与氮原子以双键相联，而另一个氧原子以半极性键与氮原子相联。

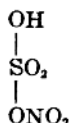
通常应用的硝酸浓度基本上取决于被硝化物的种类。人所共知，酚能被 10% 的硝酸硝化，而苯则不能被这种浓度的硝酸硝化。脂肪烃则能用 13% 的硝酸来硝化。

只有认识了硝化剂的结构以后，才有可能研究硝化过程。因此近代大量的研究工作是为了阐明硝酸及其混合物的结构。

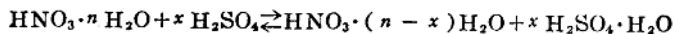
人们主要应用硝酸与硫酸的混合物作为硝化剂。以后叙述的一系列的工作说明了硫酸所起的作用。

二、硝酸的结构（纯的和在无机酸混合物中的）和硝化作用

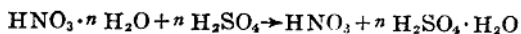
早期的工作 第一个试图说明在硝酸与硫酸的混合物中硝酸存在的形式的，是马尔柯夫尼柯夫假设 (Markownikow, 1899)。根据这个假设，在硝-硫混酸中形成了硝酸和硫酸的混合酸酐，即硝基硫酸：



后来，萨包日尼柯夫 (Saposchnikov, 1904) 在导电性和蒸汽分压的研究基础上，提出了下面的理论，即在硝酸和硫酸的混合物中存在着两种酸的水化物的平衡：

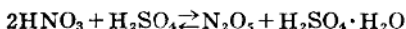


因为硫酸对水的亲和性比硝酸大，因此根据硫酸的量和浓度，硝酸将被脱水。如果 $x = n$ ，硝酸就成为无水硝酸：



在高浓度的（即水含量低的）混酸中，萨包日尼柯夫测定了

硝酸蒸汽压和导电性的一些反常现象，他将这种现象归结为由于生成了五氧化二氮（硝酸酐）—— N_2O_5 。并提出下面的反应式：

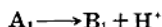


薩包日尼柯夫利用在研究用硝酸酯化纖維素时获得的結果（見第二册）来証实他的理論。

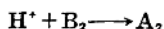
瓦尔頓(Walden, 1924)部分地支持薩包日尼柯夫的观点。哈尔班和艾森勃兰德(Halban和Eissenbrand, 1928)也証实，純的五氧化二氮的紫外吸收光譜完全不同于五氧化二氮在无水硫酸溶液中的光譜。他們用生成 N_2O_5 或硝基硫酸酐來說明这种現象。这种观点在当时似乎是比較可信的，因为早已提出了在濃硝酸中可能存在着 N_2O_5 的想法，而这种想法又被維雷和曼雷(Veley和Manley)在1898年以測定出濃度为96~97%硝酸的导电性为最小，并以1901年所測定的折射系数，又为以后由庫斯頓和苗恩赫(Küsten和Münch)在1905年对无水硝酸的性质的研究而加以証明。

根据勃倫斯丹特(Brönstedt, 1923)的酸碱理論，韓茨(Hantzsch)在以后的工作中假設：当有硫酸存在时，硝酸是碱（根据勃雷斯丹特的理論，酸是能够放出质子的物质，碱是能够接受质子的物质）。

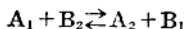
如果物质A相对于另一物质B显示出酸性，那么：



质子不能游离地存在，而与碱 B_2 結合。碱 B_2 接受质子以后，生成酸 A_2 ：



綜合起来：



在此平衡中，质子从酸 A_1 或 A_2 轉移給碱 B_2 或 B_1 。系統中的一个組份可以是溶剂。因此在硝酸的硫酸溶液中，由于硫酸对质子的亲和性較小，所以硫酸起酸的作用，而硝酸起碱的作用。

烏桑諾維奇 (1935) 支持勃倫斯丹特的理論，并且不仅将能够釋出质子的物质，而且还将能够釋放出阳离子或接收阴离子的物质理解成为酸；将能够釋放出阴离子或接受阳离子的物质理解成为碱。

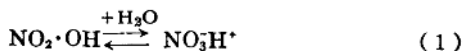
韓茨反对硝化混酸中 N_2O_5 起基本影响的理論。他根据自己的工作 (1907~1928) 发展了一个独特的理論，这个理論的出发点是歇弗 (Schäfer, 1910~1918) 的紫外吸收光譜的研究。歇弗测定，无水硝酸在不导电的溶剂 (如苯、硫酸等) 中产生与硝酸酯相似的光譜。

在这些发现的基础上，韓茨认为，硝酸能够以二种形式存在：

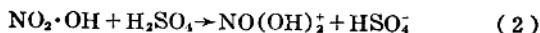
1. 作为真酸，它的光譜与金屬硝酸盐的光譜相似；
2. 作为假酸，它的光譜相当于硝酸酯的光譜。

根据韓茨的意見，真酸的结构为 $NO_3^-H^+$ 或 $N(O_3)^-H^+$ 。氮原子位于外面的球体上，并很容易离解。濃硝酸具有假酸的结构，它是不离解的： $NO_2 \cdot OH$ 或 $N(OH)_{OH}^+$ 。

二种形式处于平衡之中。假酸起硝化和酯化作用。加入水使平衡向形成离解的真酸方向移动，真酸不起硝化作用：



往硝酸中加入硫酸，則提高了假酸的濃度。硫酸的酸性比硝酸强，因此給出一个或二个质子，而形成带有一个或二个电荷的离子：



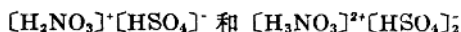
韓茨将 $H_2NO_3^+$ 离子称为硝酸正离子 (nitrazidierend)，将 $H_3NO_3^{2+}$ 称为氢合硝酸正离子 (hydronitrazidierend)。根据冰点的测定工作 (韓茨, 1909)，特别是第二个形成 $H_3NO_3^{2+}$ 的方程式是正确的。韓茨测定了由于加入硝酸而引起的硫酸凝固点的下降，并确定范特·荷甫方程式 ($p\nu = in RT$) 中的 i 值为 3。

这种溶液的高导电性，同时可以証明韓茨的观点。

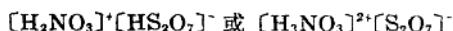
为了进一步证明他的理论，韩茨（1925）研究了硝酸的紫外吸收光谱。当用水稀释硝酸时，显示出属于 NO_3^- 的谱带。在硝酸与硫酸溶液的光谱中没有这条谱带，因为根据他的意见，在这种溶液中有 H_2NO_3^+ 和 $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$ 离子存在。

哈尔班认为（在前已引述的研究中），纯硝酸与硝-硫混酸吸收光谱的差别是由于在混酸中生成了 N_2O_5 而引起的。然而，瓦尔登（1924）认为，在混酸中可能有硝酰阳离子 NO_2^+ 存在。以后还要讨论关于硝酰阳离子的问题。

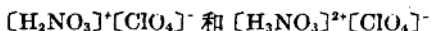
韩茨还通过测定导电性的方法，寻求存在着上述离子的进一步证明，但是没有取得结果。他还企图分离出两种假想离子的硫酸盐：



虽然分离这种盐类没有获得成功。但是为了证明自己的理论，韩茨提出了下面的假想，即韦伯（Weber）在 1871 年发现的，其经验式为 $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的化合物，是一种焦硫酸盐：



最后韩茨（1925~1928）提到了类似的硝酸与过氯酸的化合物。根据他的报告，他获得了二氯化氧化硝酰过氯酸盐和三氯化氧化硝酰过氯酸盐：



根据韩茨的意见，浓硝酸中同时存在二种形式的盐：



欧拉（Euler）在 1903 年建立了另一个理论。他假设，溶解在硫酸中的硝酸含有硝酰阳离子 NO_2^+ 。

瓦尔登支持这种观点。在高导电性的基础上，他将硝酸看作两性电解质，并存在着下列的平衡反应：



当时假设，硝酸和硫酸之间进行了一个反应。霍尔梅斯（Holmes）在 1920 年用热分析的方法也证明存在着熔点为 $+2.3^\circ\text{C}$ 的

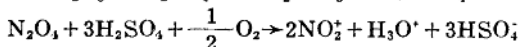
加成化合物 $(\text{H}_2\text{SO}_4)_5 \cdot \text{HNO}_3$ 。上述的研究証实了这些問題，但是沒有肯定地解决。只是在以后的研究中，应用了很精确的物理-化学的方法——主要是拉曼(Raman)光譜，才可能对硝化混酸的双重作用作出結論。

近代的工作 韓茨的工作遭到了彻底的批判。某些研究者反駁他的理論，因为当用比較精确的方法測定冰点值时，得到了不同的結果。

1946年英果尔德(Ingold)及其同事測定了将硝酸溶在硫酸中时，范特-荷甫系数(i)为4.4。这个数值可以用假設生成硝酰阳离子的方程式來說明：

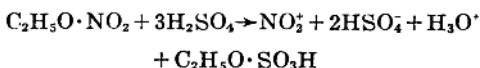


英果尔德及其同事还发现 N_2O_5 或 N_2O_4 的溶液 $i = 6$ ，这相当于下列的方程式：



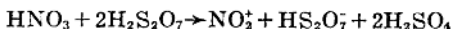
通过研究这些混酸的硝化性质，可以証明这些方程式的正确性。

硝酸乙酯的硫酸溶液也是一种良好的硝化剂，柯恩(L. P. Kuhn)在1947年測得这种溶液的 $i = 6$ ，相当于下面的方程式：



硝酸与硝酸乙酯的硫酸溶液在紫外吸收光譜上的相似性，就証实了这种观点。

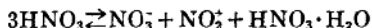
吉勒斯貝(Gillespie)在1950年研究了溶于发烟硫酸的硝酸溶液的冰点，其結果相当于生成硝酰阳离子的反应式：



吉勒斯貝，胡斯(Hughes)和英果尔德在研究 $n \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (其中 $n > 1$) 的混合物时确定，五氧化二氮会离解成一个硝酸根离子和一个硝酰阳离子：



同样，在此混合物中的无水硝酸也自动离解为：

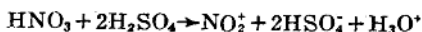


无水硝酸中含有 1% 的 NO_2^+ ，相当于克分子浓度为 0.2%。

貝納特 (Benett) 及其同事証實了這些冰點測定結果的正確性。並探求在電解時 NO_2^+ 離子要向陰極方向移動，作為 NO_2^+ 離子存在的補充證明，這個實驗雖沒有成功，但是他們証明了在電解時硝酸離開陽極。只當有發煙硫酸和鎂鹽的存在下進行電解時，才證明出硝酸的離子向陰極方向移動。

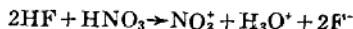
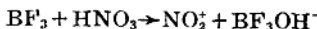
勃朗特 (Brand, 1946) 提出了一個分析硝化混酸的簡單方法，以證明在硝酸溶液中形成了硝酰陽離子。人們知道，可以用水來滴定溶液中所含的游离的三氧化硫，一直滴定到不再發煙為止。這個方法給出相當好的結果。

勃朗特證明，將硝酸溶入硫酸之中，就會游离出水和 HSO_3^+ 離子，就有可能與游离的 SO_3 結合。這樣所結合的 SO_3 的量相當於反應式：



已經證明，不但可以通過加入硫酸，而且可以通過加入 BF_3 [R. J. 托馬斯 (Thomas) 等, 1940] 或 HF [J. H. 西蒙斯 (Simons) 等, 1941] 來增強硝酸的硝化能力。

同樣可以用生成硝酰陽離子的反應來說明這些結果：



勞耶 (Lauer) 和渥達 (Oda) 在 1936 年研究了用硝-硫酸硝化萘醌。他們確定，當混酸中含有百分之幾的水分時，反應的活化能為 21650 卡[●]，而在無水的介質中反應的活化能僅為 13300 卡[●]。同樣地，在含百分之幾水分的介質中的反應速度也比無水介質中的大。

勞耶和渥達得出了下列的見解：

● 德文和波文版都誤寫為千卡，並將活化能寫為活化熱——譯者注。