

炸药合成化学

周发岐 主编

国防工业出版社

炸药合成化学

周发岐 主编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书为炸药合成及其相关专业研究生用教科书。全书共十三章。第一~四章为基本理论, 主要涉及炸药性能与分子结构的关系、有机化学反应历程的推断、立体化学、有机光谱与分子结构等; 第五~十章为炸药合成的硝化、取代、加成、缩合、卤化、氧化和还原等反应; 第十一~十三章重点讨论了含氟、硼、硫、硅、汞等高能元素炸药的合成反应。

本书可供高等院校炸药合成及其相关专业研究生以及有关专业的高年级学生使用, 也可供从事这方面研究、生产和使用的教师及工程技术人员参考。

炸药合成化学

周发歧 主编

*

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35³/₄ 833千字

1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷 印数: 0,001—1,300册

统一书号: 15034·2738 定价: 4.35元

前 言

炸药[●]，一种高能材料，它无论在军事上和民用上都越来越被人们所重视。随着炸药的使用范围的扩大，对要求了解的炸药性能就越来越多，因此合成更多的适应各种特殊要求的新型炸药已成为现代炸药研究的一个重要方向。国内外在这方面研究成果不少，也合成了很多新型炸药。但是在爆炸性能方面还没有重大的突破，其重要原因是对炸药性能与其分子结构的关系还研究得很不够。近年来无氢炸药的提出、元素有机炸药的发展给新型炸药的发展带来了突破的希望。在这种形势下，无论是炸药研究者或是对培养新一代炸药研究者来说都迫切需要一本系统的从炸药分子设计到炸药合成的一系列有机化学反应的参考书。为此，我们编写了这部《炸药合成化学》。全书共 13 章，内容包括炸药分子结构与炸药性能的关系以及爆炸参数的估算；有机反应历程的推断、立体化学及波谱分析；炸药合成常用的有机化学反应以及近年来新发展的元素有机炸药等。本书对新型炸药分子的设计及其合成路线提供了理论根据。书中还采用了我国有关人员的一些研究成果。

在编写中注意了知识的连续性系统性，理论阐述的重点放在有发展前途的方面及炸药合成方面。在合成方法的叙述上注意了既照顾全面又突出重点，并有典型实例。每章末还附有参考文献。

本书可作为高等院校炸药合成方面的研究生教材，高年级学生选修课教材，也可供从事炸药合成工作的科技人员参考。

《炸药合成化学》的编写在国内外是一次尝试，一定会存在一些缺点，我们诚恳地希望读者提出意见和建议，以便改正。

本书由张厚生、云主惠（第一章），王建祺（第二章），康福海（第三章），倪基华、陈驹、王金生（第四章），陈博仁（第五章），陈里（第六章），曾敏修（第七章），朱春华（第八章），宋俊林（第九章、第十三章硅部分），李惠黎、唐静林、段玉如（第十章），王学武、王敏文（第十一章），郑远洋、黄廷纪（第十二章），钱沁、周鸿智、彭忠吉、胡运全（第十三章硼、硫、汞部分）等同志分别执笔。

参加本书主审的有张宇建、谭自烈、金家骏等教授及有关专家，共十余人。在此我代表全体编写人员对他们致谢。

在本书的编写过程中，陈博仁、曾敏修两同志对主编工作给了很大帮助，尤其是曾敏修同志作了很多具体工作，特此致谢。

周发岐

● 本书中的炸药系指有爆炸性的单质有机化合物。

目 录

第一章 炸药某些性能参数的计算 及其与分子结构的关系	
§ 1 炸药的密度	1
一、摩尔体积法	1
(一) 芳香族化合物	2
(二) 脂肪族化合物	3
(三) 含氮化合物	4
二、摩尔折射度法	6
三、结晶化学法	10
四、炸药密度与分子结构关系的讨论	29
§ 2 炸药的热化学	35
一、氧平衡与氧系数	36
二、爆炸反应方程式	38
(一) B-W法	38
(二) 最大放热原则法	39
(三) 含氮炸药的爆炸反应方程式	39
三、炸药的爆热	42
四、炸药的生成热	43
(一) 基团加和法	43
(二) 键能加和法	44
五、对炸药能量的初步分析	50
§ 3 炸药的爆速和爆轰压的估算	54
一、炸药的爆速和爆轰压估算方法 简介	54
(一) 爆速计算的修正氧平衡公式	54
(二) 爆速计算的有效氧平衡公式	56
二、 <i>NMQ</i> 公式	57
(一) 计算 <i>N</i> 、 <i>M</i> 、 <i>Q</i> 值的方法	57
(二) 缓冲平衡	58
(三) <i>NMQ</i> 公式与炸药的分子结构	59
(四) 计算举例	63
(五) 应用范围及一些看法	64
三、氮当量公式和修正氮当量公式	64
(一) 炸药的氮当量和修正氮当量	67
(二) 氮当量(修正氮当量)与分子结构的 关系	68
(三) 计算举例	71
(四) 一些计算方法的比较及对氮当量公式和 修正氮当量公式应用范围的看法	73
四、其它爆轰性能估算方法简介	74
(一) 炸药的威力	74
(二) 多方指数	75
第二章 有机化学反应历程的推断	
§ 1 非动力学方法	79
一、产物研究	79
二、活泼中间体的研究	80
(一) 中间体的分离	80
(二) 中间体的捕捉	81
(三) 活泼中间体与过渡态的关系	82
(四) 一些常见的活泼中间体类型	82
三、立体化学的研究	82
四、同位素标记(示踪原子)	83
§ 2 动力学方法	84
一、质量作用定律	84
二、提出历程模型	89
三、稳(定)态处理假设	90
四、过渡状态理论	92
五、微观可逆性原理	93
六、莱弗勒-哈蒙德(Leffler-Hammond) 原理	99
七、等动力学关系	100
八、哈米特方程	101
九、动力学同位素效应	104
十、溶剂效应	106
§ 3 芳香亲电取代反应历程的 研究	107
一、中间体的分离	107
二、动力学同位素效应	108
第三章 立体化学	
§ 1 对称性和手征性	113
一、对称操作和对称元素	113
(一) 分子中的对称操作	113
(二) 对称元素及符号	113
二、分子结构式	114

三、构型命名法则	115	三、核磁共振参数	155
四、手征性(chirality)	116	(一) 化学位移	155
五、潜手征性(prochirality)	117	(二) 偶合常数	162
六、阿托立体异构现象(Atropisomerism)	117	(三) 谱线(谱带)强度	168
七、构型的测定方法	117	(四) 弛豫时间	168
(一) 立体化学方法	117	四、核磁共振的应用	169
(二) 光谱方法	118	(一) 基团的连结方式和基团类型	169
八、对映体离析方法	119	(二) 用核磁共振研究分子或各个基团的 结构	172
(一) 化学方法	119	(三) TNT异构体的鉴定	172
(二) 色谱方法	119	(四) 顺反异构体的鉴定	174
(三) 生化方法	119	(五) 鉴别光学异构体	175
§ 2 无环化合物的构象分析	120	(六) 检测分子络合物	176
一、乙烷及取代乙烷构象分析	120	(七) 在构象分析和立体化学中的应用	177
二、含双键体系的构象	122	(八) 碳-13核磁共振的应用	178
三、构象平衡的计算	123	(九) 组份分析	179
四、构型平衡的一般分析方法	124	(十) 动态核磁共振	181
五、无环体系中的张力	125	§ 2 红外吸收光谱	184
§ 3 环状化合物的构象分析	126	一、红外光谱的理论基础	186
一、环己烷类	126	二、影响基团特征频率的因素	186
(一) 环己烷	126	(一) 外因	186
(二) 取代环己烷类	127	(二) 内因	189
(三) 不饱和六员环	129	三、分子结构与红外光谱的关系	195
二、非六员碳环化合物	129	(一) 烷烃化合物的红外光谱	195
三、杂环和稠环化合物	130	(二) 烯烃化合物的红外光谱	195
(一) 杂环化合物	130	(三) 芳香烃化合物的红外光谱	196
(二) 稠环化合物	131	(四) 炔烃化合物的红外光谱	197
四、测定构象的方法	133	(五) 醇、酚和醚类化合物的红外光谱	197
(一) 红外光谱	133	(六) 羰基化合物的红外光谱	198
(二) 核磁共振谱	133	(七) 胺和胺盐的红外光谱	199
(三) 偶极矩	135	(八) 卤化物的红外光谱	200
(四) 手征性光学方法	137	(九) 硼化物的红外光谱	200
§ 4 反应中的立体化学	138	(十) 硅化物的红外光谱	201
一、双键加成反应	138	(十一) 硫化物的红外光谱	201
二、消除反应	139	(十二) 磷化物的红外光谱	201
三、取代反应	140	(十三) 硝基化合物的红外光谱	201
四、分子重排	141	(十四) 亚硝基化合物的红外光谱	208
五、不对称合成	142	(十五) 硝酸根离子(NO_3^-)和硝酸阳离 子(NO_2^+)的红外光谱	208
六、环己烷类构象与反应活性的关系	142	四、红外光谱的解析方法	209
七、并环反应中构型和构象的影响	143	(一) 基团分析	209
八、基团大小对反应速度的影响	144	(二) 结构鉴定	209
第四章 有机光谱与分子结构			
§ 1 核磁共振	150	§ 3 质谱	211
一、原理	151	一、质谱计原理和质谱的表示法	211
二、仪器与实验	152	二、分子量的确定	212
		三、分子式的确定	213
		四、质谱断键历程(与分子结构的 关系)	215

(一) σ 键断裂	216
(二) 自由基位置引发的键断裂(α 键断裂)	217
(三) 正电荷位置引发的裂分(诱导效应 i)	217
(四) 重排反应	218
(五) 邻位效应	220
(六) 消除反应	220
(七) 利用亚稳跃迁研究离子之间的关系	220
五、硝基化合物的质谱	221
(一) 脂肪族硝基化合物的质谱	222
(二) 芳香族硝基化合物的质谱	222
(三) 硝胺类化合物的质谱	223
(四) 硝酸酯类化合物	225
(五) 多硝基化合物的质谱	225
§ 4 有机光谱数据综合分析举例	225
第五章 硝化反应	
§ 1 硝化理论	230
一、芳香烃的亲电硝化历程及有关理论	230
(一) 芳烃的许克尔(Hückel)定则及M. J. S. 迪尤尔(Dewar)的DRE值	230
(二) 芳烃亲电取代反应历程	231
(三) 芳烃C-硝化反应及其速度式	233
(四) G. A. 奥拉在芳烃C-硝化中的研究工作	236
(五) 芳烃C-硝化的部分速率因子(partial rate factor)及布朗-哈米特(Brown-Hammett)方程	238
(六) 芳烃C-硝化的介质效应与位置选择性	241
二、其它C-硝化反应	243
(一) 芳烃的自位(ipso)硝化	243
(二) 芳环侧链的亲电C-硝化	246
(三) 脂肪族的亲电C-硝化	248
三、芳胺与脂胺的N-硝化	250
(一) N-硝基化合物的一般性质	250
(二) 芳胺N-硝化的反应历程	251
(三) 芳胺的N-硝化和脱硝反应	254
(四) 脂肪族N-硝化历程及反应的酸碱关系	256
四、醇的O-硝化	264
(一) O-硝化物的结构及其一般性质	264
(二) O-硝化及其反应历程	266
§ 2 硝化剂的种类、性质及其应用	268
一、硝酸	269
二、硝酸与强质子酸的混合硝化剂	277
(一) 硝磺混酸	278
(二) 硝酸与发烟硫酸或硫酸酐的混合硝化剂	286

(三) 硝酸与其它质子酸的混合硝化剂	289
三、硝酸与乙酸酐的混合硝化剂	291
(一) 硝酸和乙酸酐混合硝化剂的性质	292
(二) 硝酸-乙酸酐混合硝化剂的硝化历程	293
(三) 硝酸-乙酸酐(包括乙酸)硝化剂的应用举例	297
四、用有机硝酸酯作为硝化剂的硝化反应	301
(一) 在碱性催化下硝酸酯作为硝化剂的反应	301
(二) 酸催化下硝酸酯作为硝化剂的反应	304
五、氮的氧化物作为硝化剂	305
(一) 三氧化二氮作为硝化剂	305
(二) 四氧化二氮作为硝化剂	306
(三) 五氧化二氮作为硝化剂	307
六、硝鎓盐作为硝化剂	310
七、卤化硝鎓作为硝化剂	312
八、其它硝化剂	314
(一) 多硝基烷为硝化剂	314
(二) 偕二硝胺作为硝化剂	315
(三) 硝酸和三氟乙酸的混合硝化剂	315
(四) 硝酸和三氟乙酸的混合硝化剂	316
九、在有机溶剂中的硝化反应	317

第六章 取代反应

§ 1 亲核取代反应的离子对历程和边缘历程	325
一、离子对历程	325
(一) 离子对	326
(二) 离子对历程	326
二、亲核取代反应的 S_N1 和 S_N2 边缘历程	327
§ 2 边缘历程的典型反应	328
一、卤代烷与亚硝酸银的取代反应	328
(一) 维克托-迈耶反应历程	328
(二) 维克托-迈耶反应的应用	332
二、卤代烷与亚硝酸钠的取代反应	334
(一) 改进的维克托-迈耶反应	335
(二) 科尔比(Kolbe)反应	336
三、硝仿及偕二硝基化合物的银盐与卤代物的反应	336
§ 3 制备多硝基化合物的其它反应	339
一、塔米尔(Ter Meer)反应	339

(一) 反应历程	339
(二) 塔米尔反应的应用	340
二、卡普兰-谢克特(Kaplan-Shechter)	
反应	341
(一) 反应历程	341
(二) 合成实例	343
三、饱和碳原子上一个新的	
取代反应	345
四、磺酸基及重氮基的取代硝化法	349
(一) 磺酸基的取代硝化法	349
(二) 重氮基的取代硝化法	350

第七章 加成反应

§ 1 亨利反应及其产物的

化学性质	352
一、反应历程	352
二、利用亨利反应制取各种硝基醇	354
(一) 一硝基烷与醛的反应	354
(二) 硝基烷与酮的反应	357
(三) 多硝基烷与醛的反应	358
三、硝基醇的反应	360
(一) 硝基醇分子中硝基的还原反应	360
(二) 硝基醇分子中羟基的反应	361
(三) 硝基醇分子中 α -氢的反应	366
四、制备硝基醇的实例	367
§ 2 米夏埃尔反应	367
一、反应历程	367
二、米夏埃尔反应在合成多硝基化合物	
中的应用	368
(一) 硝基烷与 α 、 β -不饱和酮的反应	368
(二) 硝基烷与 α 、 β -不饱和醛的反应	369
(三) 硝基烷与 α 、 β -不饱和酯的反应	369
(四) 硝基烷与 α 、 β -不饱和腈的反应	370
(五) 硝基烷与不饱和砜的反应	370
(六) 硝基烷与不饱和酰胺的反应	370
(七) 硝基烷与硝基烯的反应	370
三、米夏埃尔反应的实例	372

第八章 缩合反应

§ 1 脱水缩合	374
一、醛胺缩合	375
(一) 反应历程及反应的影响因素	375
(二) 反应类型	380
(三) 反应实例	386
二、曼尼希反应	386

(一) 曼尼希反应的历史发展概况	387
(二) 曼尼希反应历程及其影响因素	389
(三) 曼尼希反应的类型	394
(四) 曼尼希碱的性质	406
(五) 曼尼希反应的实例	409
三、二脲脱水缩合	410
§ 2 脱醇缩合	411
一、缩醛与胺及其衍生物的反应	411
二、酯与胺及其衍生物缩合	413
三、反应实例	415
§ 3 脱卤化物缩合	415
一、脱卤化氢缩合	416
(一) 弗里德尔-克拉夫茨反应	416
(二) 卤化物与胺的衍生物反应	419
(三) 卤化物与酰胺反应	422
(四) 分子内脱卤化氢反应	423
二、脱卤素缩合(脱卤盐)	425
(一) 硝基化合物与卤化物反应	425
(二) 厄尔曼反应	427
§ 4 脱氮反应	432
一、芳香族重氮化合物	432
(一) 桑德迈耶(Sandmeyer)反应	432
(二) 反应历程	432
(三) 反应类型	434
(四) 反应实例	434
二、脂肪族重氮化合物	435
(一) 反应历程	435
(二) 反应类型	436
§ 5 脱氨反应	441
一、脱氨反应历程	441
二、分子间脱氨	442
三、分子内脱氨	443
四、反应实例	443

第九章 卤化反应

§ 1 卤化反应的一般情况	448
§ 2 卤硝基化合物的合成	449
一、利用加成反应合成卤硝基化合物	449
(一) 硝酰卤对不饱和化合物的加成	449
(二) 亚硝酰卤对不饱和化合物的加成	451
(三) 四氧化二氮和卤素混合物与不饱和化合物的反应	453
(四) 卤素和卤化氢与硝基烯的反应	454
(五) 硝酸和无水氟化氢与烯烃的反应	455
二、利用取代反应合成卤硝基化合物	—

硝基烷和硝胺的直接卤化反应	455
三、利用置换反应合成卤硝基化合物	457
(一) 羟基被卤素置换的反应	457
(二) 硝酸酯被卤素置换	461
(三) 甲氧基被卤素置换	461
(四) 硝基羧酸与四氯化硫的反应	462
(五) 乙酰氧基被卤素置换	463
(六) 硝基汞化合物和卤素的反应	463
(七) 其它置换反应	463

第十章 硝基化合物的氧化还原反应

§ 1 有机含氮化合物的氧化	470
一、苯胺及其衍生物的氧化	470
二、脂肪胺的氧化	472
三、肟的氧化	472
四、亚硝基化合物的氧化	473
五、假硝醇的氧化	474
六、氧化硝化(Kaplan-Shechter)反应	474
七、N-亚硝胺的氧化	474
§ 2 硝基化合物的还原	475
一、催化氢化	475
二、金属与给质子剂还原	476
三、金属氢化物还原	477
四、多硝基化合物的还原脱硝	482
§ 3 硝基化合物的电化学氧化	
还原反应	482
一、阳极氧化反应	483
(一) 硝基烷的阳极氧化	483
(二) 叠氮基的引入	485
(三) 三硝基甲基自由基的形成和反应	486
二、阴极还原反应	486
(一) 伯、仲、叔硝基烷的还原	486
(二) α 、 β -不饱和硝基化合物的还原	487
(三) 偕二硝基烷的还原	487
(四) α -卤代硝基烷的还原	488
(五) 芳香硝基化合物的还原	489
(六) 硝胺的还原	489

第十一章 氟二硝基炸药

§ 1 氟二硝基甲基基团的形成	491
一、二硝基甲基碳阴离子的氟化	491
(一) 元素氟氟化法	491
(二) 高氯酰氟氟化法	494
二、氟硝仿和亲核试剂的反应(形成氟二硝	

基甲基化合物)	496
§ 2 氟二硝基化合物的反应	497
一、氟二硝基甲烷的反应	497
二、氟二硝基乙醇的反应	501
(一) 醚化反应	502
(二) 酯化反应	507
(三) 曼尼希反应及其产物的有关反应	510
三、氟二硝基甲烷银盐的反应	515
§ 3 氟二硝基化合物的性能	
和用途	515
一、性能	515
二、用途	516

第十二章 二氟氨基炸药

§ 1 二氟氨化试剂	519
一、四氟胍	519
(一) 二氟氨被各种氧化剂氧化成四氟胍	519
(二) 二氟氨在催化剂作用下歧化成四氟胍	520
(三) 二氟胍和N, N-二氟氨基甲酸酯在氧化剂作用下转化成四氟胍	520
二、二氟氨	521
三、氯二氟氨	521
四、有机二氟氨化试剂——全氟胍	522
§ 2 二氟氨基炸药的合成	522
一、氨基化合物及其衍生物在极性溶剂中的氟化	522
二、由四氟胍引入二氟氨基	526
(一) 热解和光解	526
(二) 二氟氨自由基的夺氢反应	526
(三) 二氟氨自由基对烯烃的加成	529
(四) 二氟氨自由基对炔烃的加成	530
(五) 由四氟胍引入二氟氨基的实例	531
三、由二氟氨引入二氟氨基	532
(一) 用重键质子化产生的碳正离子进行二氟氨的烷基化	532
(二) 亲核取代反应	535
(三) 由二氟氨引入二氟氨基的实例	535
四、其它引入二氟氨基的方法	536
§ 3 二氟氨基化合物的性质	536
一、物理性质	536
二、化学性质	537
(一) 二氟氨基团本身的反应	537
(二) 二氟氨基团对自由基夺氢反应的钝化	539
(三) 二氟氨基醇的反应	539

- (四) 二氟氨基卤化物的反应.....540
 (五) α -氟基二氟胺的水解.....540

第十三章 含硼、硫、硅、汞的 硝基化合物

- § 1 硼烷及其硝基化合物543
 一、硼的硝基化合物的制备543
 (一) 硝基化合物和硼烷的反应.....543
 (二) 有机硼化合物的硝化.....545
 二、硼与硝基化合物的络合物的制备547
 三、爆轰性能548
 四、毒性问题548
 § 2 含硫的多硝基化合物549
 一、多硝基硫醚549

- 二、多硝基磺酸酯及多硝基烷基酸式
 硫酸酯550
 三、多硝基噻吩及噻唑551
 四、多硝基砒衍生物552
 五、多硝基硫酰胺及硫酮化合物553
 六、含硫多硝基化合物作为高能材料554
 § 3 含硅的硝基化合物555
 一、含硅的脂肪族硝基化合物555
 二、含硅的芳香族硝基化合物558
 三、多聚含硅硝基化合物559
 四、含二氟氨基和氟二硝基的
 硅化合物560
 五、含硅炸药的展望560
 § 4 含汞的硝基化合物560

第一章 炸药某些性能参数的计算 及其与分子结构的关系

本章目的是要解决炸药分子设计的理论根据,这是炸药合成工作者首先遇到的问题,也就是说,能否在合成工作开始前,通过对分子结构与爆炸性能参数关系的研究与计算,设计出符合新的爆炸性能要求的炸药分子。

§ 1 炸药的密度

炸药的密度是与炸药的许多性能有关系的极为重要的数值。它和爆速、爆轰压、爆热、猛度及比容等有着密切的关系,也是计算和比较这些参数时所必须的数据之一。

炸药的密度是指单位体积内所含炸药的质量。炸药的体积可以是指炸药晶体本身的体积,此时的密度即为炸药的晶体密度;若是指一定尺寸和形状的装药或药柱制成品而言,即为炸药的装药密度;若指在一定体积的容器内装填炸药而言,就称为炸药的装填密度。

我们在实用中所涉及到的炸药密度数值,大都是指炸药制件的装药密度。在测定炸药的爆轰参数时,一般都先进行炸药装药密度的测量而随同所测定的参数一并给出,以便对爆轰参数的实测数据进行分析比较,因此炸药密度的数值是极为重要的。

由于晶体本身的体积是不易压缩的,炸药的晶体密度就可看成是该炸药的最大理论密度,而其装填密度和装药密度一般难以超过这个数值。所以炸药的晶体密度越大,则炸药制件的装药密度也就越可以提高,因而也提高了炸药装药的能量密度。炸药装药的能量密度愈大,就说明在小的体积内可以释放出大的能量来作爆破功。而炸药晶体密度的大小是与炸药的分子结构和晶体结构密切相关的,因此如何估算炸药的晶体密度和探讨炸药密度与结构之间的关系,设计和合成出具有较高密度和良好爆炸性能的炸药,对炸药合成工作者来说都是极为重要和迫切的任务。

根据国内外所报导的资料,对炸药密度的研究和估算,可以归纳为以下几种方法:摩尔体积法,摩尔折射度法和结晶化学法等。

一、摩尔体积法

化合物的密度可以用一摩尔化合物的质量与其所占的体积之比求得,其关系式如下:

$$d = M/V_m \quad (1-1)$$

式中 d ——化合物的晶体密度;

M ——分子量;

V_m ——摩尔体积。

对于分子量 M 来说是比较容易求得的,它可以由分子中各原子的原子量加和而得到。

至于摩尔体积 V_m 的求得就比较困难了。五十年代有一些计算结构简单的有机化合物摩尔体积的方法^[1]，但对于较复杂的炸药分子这些方法就难以计算了。

1968年 J. H. 塞维尔 (Sewell) 曾提出不定形高聚物的摩尔等张比容与摩尔体积之间存在有线性关系，由于摩尔等张比容可以由原子和结构单元贡献值的加和来计算，因此摩尔体积也可用此法予以计算。在他们的计算数值中包括有硝基和氟二硝基的贡献值，但未能应用到炸药密度计算中。

直接利用摩尔体积法计算炸药的密度，还是近年来的事，1977年 C. M. 塔威尔 (Tawer)、C. L. 科恩 (Coon) 和 J. M. 古蒙特 (Guimont) 等人，综合过去对有机化合物密度近似估算方法的资料，认为现行的几种估算有机化合物密度的方法，如势函数法，固体物质的紧密堆积理论（也就是结晶化学法）等都存在一定的不足之处，因此他们提出用基团加和法来计算炸药及其相关化合物的摩尔体积，从而估算其密度。

此法首先被 O. 爱克斯勒 (Exner) 所采用，并以此确定了 870 个液态有机化合物的密度，并对一些简单的液态物质进行了密度测定来进行对照，其标准误差在 0.003克/厘米³ 之内，而对于结构较复杂的液态化合物包括大多数液体炸药在内，其标准误差在 0.008克/厘米³ 以内，并认为基团加和法对于支链较多的分子计算的准确性较差。

关于固态化合物以基团加和法来计算其摩尔体积的研究仍报导得较少。既然摩尔体积基团加和法对液体能较好的适用，所以 C. M. 塔威尔等人认为应该进一步予以研究，使其也可用于固体物质密度的估算。

他们对 180 种已知炸药及其相关物的密度进行了计算，并且以此计算方法为依据，提出了一些欲合成的新炸药分子的结构式。

C. M. 塔威尔等人工作的主要目的是使摩尔体积基团加和近似法适用于计算各种炸药的密度，因此尽可能多地收集和计算炸药及其相关物有关基团的摩尔体积数值，归纳整理出一套数据，以便于估算各种炸药及其相关化合物的密度。为了使其误差最小，对于计算同一基团数值可以多达 10~20 个有关化合物才认为是可靠的。但有一些特殊的基团，由于含有这种基团的化合物较少，则它们的摩尔体积贡献值只是依据 2~3 个化合物的密度数据而归纳出来的，故此数值的精确度比较差，还有待进一步研究。各类化合物的基团摩尔体积的计算贡献值见表 1-1~表 1-3。

(一) 芳香族化合物

其基团的摩尔体积贡献值的计算数据列于表 1-1 中。

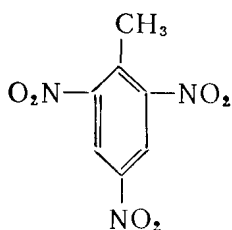
表 1-1 芳香族化合物基团的摩尔体积贡献值

基团结构	基团的摩尔体积 (厘米 ³ /摩)	基团结构	基团的摩尔体积 (厘米 ³ /摩)
C _a -NO ₂	29.697	C _a -CH ₃	25.963
C _a -H	11.876	C _a -NH ₂	15.663
C _a -OH	16.019		

C_a—代表芳香族碳原子。

举例：计算梯恩梯的晶体密度。

已知分子量 $M = 227.13$ ，结构式为



查表 1-1 得

2 (C _s -H)	$2 \times 11.876 = 23.752$ 厘米 ³ /摩
3 (C _s -NO ₂)	$3 \times 29.679 = 89.091$ 厘米 ³ /摩
1 (C _s -CH ₃)	$1 \times 25.963 = 25.963$ 厘米 ³ /摩

$$\text{摩尔体积} = 138.806 \text{ 厘米}^3/\text{摩}$$

梯恩梯的密度计算值为:

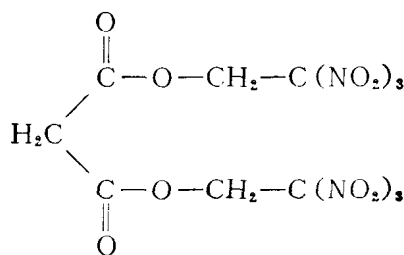
$$d = 227.13/138.806 = 1.636 \text{ 克/厘米}^3$$

(实测密度值为 1.654 克/厘米³)

(二) 脂肪族化合物

其基团的摩尔体积贡献值列于表 1-2 中。

举例: 计算丙二酸双(三硝基乙基酯)的密度。已知 $M=430.15$, 其结构式如下:



查表 1-2 得:

1c [C-(C) ₂ (H) ₂]	$1 \times 15.69 = 15.69$ 厘米 ³ /摩
2e [C-(C)(NO ₂) ₃]	$2 \times 73.60 = 147.20$ 厘米 ³ /摩
2h [C-(C)(O)(=O)]	$2 \times 21.88 = 43.76$ 厘米 ³ /摩
2i [C-(C)(H) ₂ (O)]	$2 \times 16.84 = 33.68$ 厘米 ³ /摩

$$\text{计算的摩尔体积} = 240.33 \text{ 厘米}^3/\text{摩}$$

则

$$d = 430.15/240.33 = 1.790 \text{ 克/厘米}^3$$

(实测密度为 1.750 克/厘米³)

表1-2 脂肪族化合物基团的摩尔体积贡献值

基团结构	标志符号	基团的摩尔体积(厘米 ³ /摩)
C-(C)(H) ₃	a	30.68
C-(C)(H) ₂ (NO ₂)	b	42.61
C-(C) ₂ (H) ₂	c	15.69
C-(C) ₂ (H)(NO ₂)	d	29.16
C-(C)(NO ₂) ₃	e	73.60
C-(C)(H)(NO ₂) ₂	f	59.12
C-(C) ₂ (NO ₂) ₂	g	40.87
C-(C)(O)(=O)	h	21.88
C-(C)(H) ₂ (O)	i	16.84
C-(C)(H) ₂ (OH)	j	29.61
C-(C)(H) ₂ (F)	k	30.68
C-(C) ₂ (H)(OH)	l	15.12
C-(C) ₃ (OH)	m	1.94
C-(C)(=O)(OH)	n	21.98
C-(C)(H)(=C)	o	12.11
C-(C)(H) ₂ (ONO ₂)[PETN]	p	31.41
C-(H) ₂ (=C)	q	20.05
C-(C)(F) ₂ (NO ₂)	r	59.92
C-(C) ₂ (F) ₂	s	25.63
C-(C)(F) ₃	t	46.28
C-(C)(F)(NO ₂) ₂	u	68.81
C-(H) ₂ (O) ₂	v	27.91
C-(C)(H) ₂ (ONO ₂)[NG]	w	51.21
C-(C) ₄	x	41.49
C-(C) ₃ (NO ₂)	y	71.23
C-(C) ₂ (H)(ONO ₂)	z	40.39

注：表中的C-(C)(H)₃代表 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，余类推。

(三) 含氮化合物

这一类化合物包含脂肪族、芳香族等含氮化合物及炸药中的硝基胺类，其基团的摩尔体积贡献值列于表1-3中。

表1-3 各种含氮化合物基团的摩尔体积贡献值

基团结构	标志符号	基团的摩尔体积(厘米 ³ /摩)
C-(C)(H) ₂ (NH ₂)	α	34.67
C-(C) ₂ (H) ₂ (NH ₂)	β	22.49
C-(C)(H) ₂ (NH ₂)	γ	20.64
C-(C) ₂ (H)(NH)	δ	8.42
C-(H) ₃ (NH)	ε	32.87
C-(C)(H) ₂ (N)	η	16.09
C-(H) ₃ (N)	θ	31.00
C-(C)(H) ₂ (N-NO ₂)	κ	27.30

(续)

基 团 结 构	标 志 符 号	基团的摩尔体积(厘米 ³ /摩)
C-(C) ₂ (H)(N-NO ₂)	λ	9.70
C-(H) ₃ (N-NO ₂)	ξ	37.46
[C-(H) ₂ (O)(N-NO ₂) ₂] _c	σ	28.02
C-(O) ₄	τ	28.45
C-(H)(O) ₃	φ	26.63
C-(H) ₂ (O) ₂ ①	ν	28.66
C-(C)(F)(NO ₂) ₂ ②	ω	65.83
C-(C)(O)(F) ₂	χ	26.78
C-(C) ₃ (H)	ψ	2.96
[C-(C) ₂ (H) ₂] _c	c _a	18.38
[C-(H) ₂ (N-NO ₂) ₂] _c ③	c _b	41.60
[C-(C) ₂ (H) ₂] _{c=8} ④	—	16.80
[C-(H) ₂ (N-NO ₂) ₂] _{c=8}	—	40.02
[C-(C)(H) ₂ (O)] _c	c _c	21.75
[C-(C)(H)(=C)] _c	c _d	15.12
[C-(H)(O)(=C)] _c	c _e	20.66
[C-(H)(=C)(NH)] _c	c _f	19.81
[N-(C)(H)(NH)] _c	c _g	11.45
[C-(H)(=C)(N)] _c +[C-(H)(N)(=C)] _c	c _h	46.27
[C-(C)(H) ₂ (NH)] _c	c _i	22.35
[C-(C) ₂ (=O)] _c	c _j	13.44
[C-(C) ₂ (H)(NO ₂) ₂] _c	c _k	31.58
[C-(C) ₂ (H)(OH)] _c	c _l	12.17
[C-(C) ₄] _c	c _m	24.67
[C-(O) ₄] _c	c _n	11.63
[C-(NO ₂)(O)(=C)] _c	c _o	33.53
[C-(C)(F)(=C)] _c	c _p	20.21
[C-(C)(H)(O)(NO ₂) ₂] _c	c _q	36.04
[C-(C) ₂ (NO ₂) ₂] _c	c _r	43.56
[C-(N-NO ₂) ₂ (=O)] _c	c _s	36.66
[C-(C)(H)(N-NO ₂) ₂] _c	c _t	42.68
[C-(C)(F)(N-NO ₂) ₂] _c	c _u	47.77
[C-(F) ₂ (N-NO ₂) ₂] _c	c _v	51.78
[C-(C) ₂ (=N)] _c +[N-(O)(=C)] _c	c _w	15.92
[C-(H)(C)(=N)] _c +[N-(O)(=C)] _c	c _x	28.28
[C-(C)(N)(=N)] _c +[N-(C)(=C)] _c	c _y	11.82
[C-(C)(O)(=N)] _c +[N-(O)(=C)] _c	c _z	20.38
C _a -N(H)(C)⑤	—	20.38
C _a -N(C)(C)	—	8.54
C _a -N(C)(NO ₂)	—	21.66

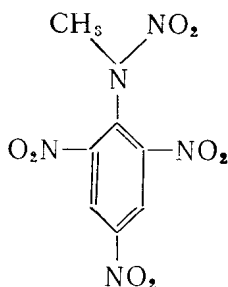
① 在表1-2中也有这个基团，表中的数据是考虑了含有此基团的许多化合物而作出的摩尔体积的改进值；

② 脚码 *c* 表示基团是存在于五员或六员环的化合物中；

③ 脚码 *c* = 8 表示基团是存在于八员环化合物中；

④ 与表1-1一样，C_a代表芳香族碳原子。

举例：计算特屈儿的密度，已知 $M=287.14$ ，结构式为：



查表1-1和表1-3得：

3	(C_n-NO_2)	$3 \times 29.697 = 89.091$	厘米 ³ /摩
2	(C_n-H)	$2 \times 11.876 = 23.752$	厘米 ³ /摩
1	[$C_n-N(C)(NO_2)$]	$1 \times 21.66 = 21.660$	厘米 ³ /摩
10	[$C-(H)_3(N)$]	$1 \times 31.00 = 31.000$	厘米 ³ /摩

计算的摩尔体积 = 165.503 厘米³/摩

则特屈儿的密度为：

$$d = 287.14 / 165.503 = 1.733 \text{ 克/厘米}^3$$

(实测密度为 1.73 克/厘米³)

利用 C. M. 塔威尔的摩尔体积加和法计算炸药的密度，方法虽然比较简单易行，但是在计算精度上还不够准确，尤其对结构较复杂的炸药，误差还是较大的，因此不得不单独对一些典型炸药作出其特有的数据，如泰安、硝化甘油、奥克托金等，但是这样又会使计算数据繁多而缺乏通用性。

二、摩尔折射度法

利用摩尔折射度的方法来计算有机化合物的密度，这早有文献报导^[2]。近几年来由于炸药合成工作的进展，需要设计出良好性能的炸药，才将这种方法扩展到炸药密度的计算中。

此方法是根据劳伦茨-劳伦兹 (Lorentz-Lorenz) 公式，即摩尔折射度公式：

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = R \quad (1-2)$$

式中 n —— 折射率；

R —— 摩尔折射度；

M —— 分子量；

d —— 晶体密度。

经变换后得到计算化合物密度的公式为：

$$d = c \frac{M}{R} \quad (1-3)$$

式中 $c = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ，是与结构有关的常数，也称为劳伦茨-劳伦兹系数。

在知道了化合物或炸药的 c 值和摩尔折射度之后，就可以按照式 (1-3) 求出化合物

或炸药的晶体密度。

摩尔折射度可以是分子中的键、原子、离子等组成单元的折射度的总和，也就是说摩尔折射度具有加和的性质，因此，可以通过原子折射度或键的折射度加和法而求出。

c 值是与分子折射率 n 有关的函数，此值一般是随着化合物的结构和组成的不同而变化的，将其视为常数只是一种近似的处理。

通过对物质折射度、折射率等的实验测定和研究，就可以利用式 (1-3) 来探索物质的密度与这些光学性质的规律关系，从而可以估算化合物的密度以及探讨结构和密度之间的初步关系。

根据摩尔极化度和电子极化率的概念，我们可以了解到摩尔折射度 R ，实际上是分子本身固有体积的度量，所以 R 值的数量级应该和摩尔物质的全部分子本身体积之和相同，因此也应该和范德华尔方程式中体积修正值 b 的 $1/4$ 相同⁽³⁾。所以接近球形的分子，其分子本身大小与 $\sqrt[3]{R}$ 应当是直线关系。

$c = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R \frac{M}{d}$ ，相当于一摩尔物质的分子本身体积的总和与一摩尔物质所占体积的比值，也就是分子本身在物质中所占体积的百分比。因此， c 值相当于分子在物质中所占体积内的填充程度，类似于分子堆积系数的概念。

这样，在计算密度的 (1-3) 式中，可以清楚地看出 M/R 是该物质能达到的最大密度——分子本身的密度，也就是该物质的分子排列得最紧密而无空隙时所达到的密度，而 c 值则可以理解为物质密度与分子本身密度的比值 $c = d \frac{M}{R}$ ， d 是小于 M/R 的，说明在物质中分子之间存在一定的空隙，因此 c 值是与分子之间的空隙程度有关。

为了估算有机化合物或炸药的密度，就必须了解摩尔折射度 R 的求法，对已知物来说可以进行实验测定，但对于设计中的未知物就要利用某些计算的方法。上面已经谈到摩尔折射度具有加和的性质，因此可以通过构成化合物的原子、键、基团、离子等的折射度具有加和的性质来计算。

1952年 A. I. 沃格 (Vogel) 等人确定了键的折射度数值，这些值要比原子折射度更为准确一些，因此化合物分子折射度可以由组成分子的键的折射度的总和而求得。但在共轭体系中，可出现超加折射度，计算时应予以考虑。

键折射度的单位为厘米³，这也和分子折射度一样，键的折射度也相当于键本身固有的体积。键折射度的数值列于表 1-4 中。

计算有机化合物和炸药的密度，除了通过原子折射度和键折射度的加和性来计算分子的 R_D 之外，再一个问题就是 c 值的计算，前面已经谈到 c 值是与分子之间的空隙程度即分子堆积的紧密程度有关的，这样 c 值就与分子的构型、对称性、聚集状态、排列情况以及晶体结构等均有着密切的关系，由于上述因素的复杂性，所以要精确的求得 c 值，目前还是比较困难的。对于液体化合物包括某些液体炸药，可以较方便地精确测定折射率 n 值而算出，这方面的数据是较多的，可是对固态物质来说，由于其为光学非均质体，利用实验方法来测定其折射率，是比较复杂的，其有关数据也比较稀少，对于炸药更是如此。因此为了对一些设计中的化合物密度进行计算，还必需找出一些确定 c 值的规律。

为此，曾有人研究在利用摩尔折射度方法计算炸药密度时，结构相类似的化合物其