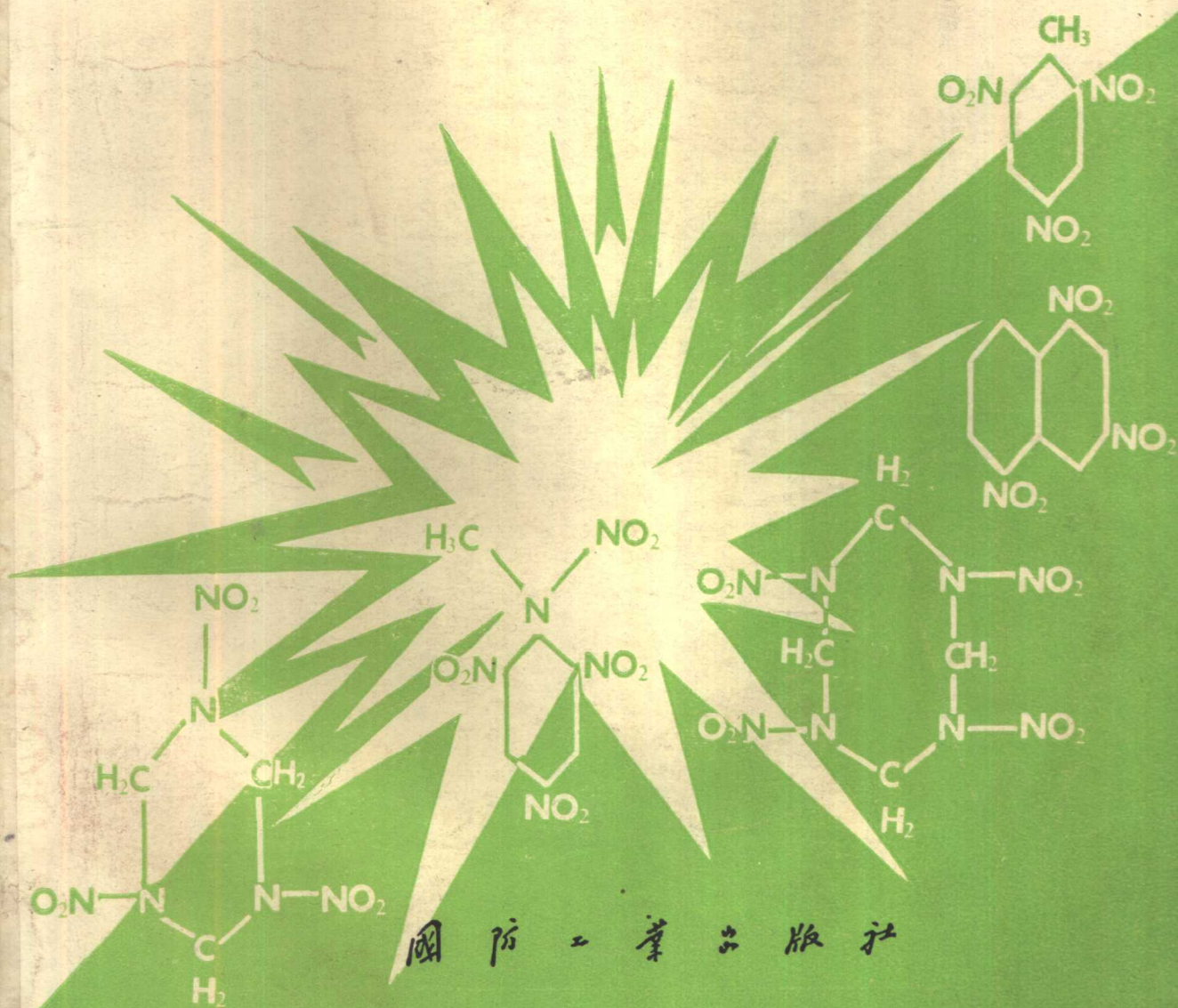


猛炸药的化学与工艺学

上册

孙荣康 任特生 高怀琳 编著



国防工业出版社

猛炸药的化学与工艺学

(上 册)

孙荣康 任特生 高怀琳 编著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书叙述了军用和民用猛炸药的性质、制造原理及工艺,着重从化学上说明单体炸药及混合炸药的性质和制造工艺理论。全书分两册,上册为单体炸药,叙述了硝化剂、气相和液相硝化的理论,以及硝基化合物、硝胺和硝酸酯等炸药。下册为混合炸药,叙述了混合炸药的配方原则、熔铸炸药、高聚物粘结炸药、含铝炸药、燃料-空气炸药、硝酸炸药以及浆状炸药等,并附有性能表和工艺计算举例。

本书可作为高等院校炸药专业的教科书和中等学校有关专业的教学参考书。也可供有关的生产 and 科研人员参考。

猛炸药的化学与工艺学

(上 册)

孙荣康 任特生 高怀琳 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刷

*

787×1092¹/₁₆ 印张47¹/₈ 1106千字

1981年7月第一版 1981年7月第一次印刷 印数: 0,001— 3,200册

统一书号: 15034·2180 定价: 4.80元

前 言

在国防和国民经济建设中，炸药占有一定的地位，特别是近二十年来，随着科学技术的飞跃进步，炸药在品种、性能以及制造工艺上都取得了新的发展。本书叙述了猛炸药的化学与制造工艺，从化学基本理论入手，着重讨论了几类重要单体炸药的理化性质，以及制造这些炸药的化学反应机理和方法。在掌握了单体炸药性质和炸药理论的基础上，讨论了混合炸药各组份的作用，它们之间的相容性，以及影响混合炸药性质(特别是爆炸性质)的因素。对于制造工艺方面，一般性地介绍了几种常用炸药具有代表性的工艺流程，使读者能够掌握炸药制造中的基本理论和工艺概貌。为了扩大知识领域，对有一定使用价值的其它炸药也作了一般性的介绍。

在内容上力求反映炸药工艺及其理论的近代发展，引用了近年来公开发表的文献资料，并结合教学实践编写而成。对于炸药性能和工艺的评价，应根据我国实际情况进行分析。为了便于查考，在每章末附有参考资料。

本书可作为高等学校炸药专业的教科书，也可作为中等专业学校的教学参考书，并供从事有关专业的工程技术和科研人员参考使用。

本书上册由孙荣康、任特生、高怀琳编写，下册由刘荣海、吕春绪、王文博、刘祖亮编写。全书由孙荣康主编，陆庆武审定。田宝山、王殿福、叶毓鹏、俞明熊、戴隆泽等参加了审稿。在拟订编写大纲和编写过程中，得到许多教师及有关厂、矿、研究所的大力支持，并对本书提供了许多宝贵意见，在此表示衷心感谢。

由于著者水平所限，加上时间仓促，本书缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

著 者

目 录

第一章 绪 论

- 1-1 炸药的分类 2
- 1-2 对炸药的要求 3

第二章 硝 化 剂

- 2-1 概述 5
- 2-2 酸度函数 6
 - 2-2-1 酸度函数 H_0 7
 - 2-2-2 酸度函数 J_0 和 C_0 (或 H_R) 9
 - 2-2-3 酸度函数在刘易斯酸上的应用 11
- 2-3 硝酸及硝酸与质子酸的混合物 11
 - 2-3-1 硝酸 11
 - 2-3-2 硝酸与硫酸 (或三氧化硫) 的混合物 17
 - 2-3-3 硝酸与其它强酸的混合物 23
 - 2-3-4 硝酸与乙酸、乙酸酐的混合物 23
- 2-4 其它硝化剂 29
 - 2-4-1 硝酸与刘易斯酸的混合物 29
 - 2-4-2 硝酸和硝酸镁的混合物 30
 - 2-4-3 硝酰卤 (NO_2X) 32
 - 2-4-4 金属硝酸盐 34
 - 2-4-5 有机硝酸酯 37
 - 2-4-6 硝酰盐 38
 - 2-4-7 一氧化氮 41
 - 2-4-8 三氧化二氮 42
 - 2-4-9 二氧化氮和四氧化二氮 45
 - 2-4-10 五氧化二氮 48
 - 2-4-11 四硝基甲烷 49
 - 2-4-12 硝基胍 51
 - 2-4-13 硝酸与磺酸或磺酸离子交换树脂的混合物 52
- 2-5 同时引入其它基团的硝化剂 52
 - 2-5-1 硝酸和硝酸汞的混合物 53
 - 2-5-2 用过亚硝酸硝化 54
 - 2-5-3 氯代硝化 56
- 2-6 其它物理作用下的硝化 56
 - 2-6-1 电解硝化 56
 - 2-6-2 辐射作用下的硝化 56

第三章 芳香族硝基化合物通论

- 3-1 芳香族硝基化合物的结构及物理性质 60
- 3-2 化学性质 65

- 3-2-1 概述 65
- 3-2-2 硝基对亲电取代反应的影响 66
- 3-2-3 硝基对自由基取代反应的影响 66
- 3-2-4 酸对芳香族硝基化合物的作用 67
- 3-2-5 芳香族硝基化合物与碱类的反应 70
- 3-2-6 亲核取代反应 82
- 3-2-7 光化学反应 90
- 3-2-8 硝基芳烃的还原 94
- 3-2-9 氧化反应 100
- 3-2-10 热的作用 100
- 3-3 毒性和生理作用 101
- 3-4 爆炸性质 102
- 3-5 芳香族硝基化合物在炸药中的地位 103
- 3-6 芳香族硝基化合物的制备方法 104
 - 3-6-1 硝基取代氢原子 104
 - 3-6-2 取代其它基团的硝化反应 107
 - 3-6-3 硝基-桑德迈耶反应 112
 - 3-6-4 通过氧化反应制备芳香族硝基化合物 113
 - 3-6-5 N-硝基芳胺的重排 115

第四章 芳香族化合物的硝化理论

- 4-1 亲电取代反应机理 118
 - 4-1-1 芳烃的络合物 118
 - 4-1-2 络合物在取代反应中的作用 121
 - 4-1-3 亲电取代的硝化机理 123
 - 4-1-4 过渡状态的结构 125
- 4-2 芳香性及硝化产物异构体的分布 129
 - 4-2-1 芳香性 129
 - 4-2-2 被硝化物的活性和相对分速度 130
 - 4-2-3 产品中异构体的分布 132
- 4-3 芳香族化合物的硝化动力学 135
 - 4-3-1 零级反应 135
 - 4-3-2 一级反应 138
 - 4-3-3 二级反应 133
- 4-4 亚硝酸的影响 141
 - 4-4-1 亚硝酸存在的形式 141
 - 4-4-2 亚硝酸的负催化作用 142
 - 4-4-3 亚硝酸的正催化作用 143
- 4-5 其它硝化机理 144
 - 4-5-1 自位硝化 145
 - 4-5-2 自由基机理 151
- 4-6 硝化过程的副反应 152

4-6-1 氧化反应	152
4-6-2 聚合反应	157

第五章 硝化操作

5-1 液-液相硝化反应的操作方式	159
5-1-1 半间歇式	159
5-1-2 槽式连续法	160
5-1-3 管式反应器	162
5-2 硝-硫混酸的计算及其性质	163
5-2-1 混酸计算	163
5-2-2 混酸的性质	172
5-3 反应热和反应器的热平衡	183
5-3-1 反应的焓变和平衡常数	183
5-3-2 反应器的热平衡	185
5-4 硝化过程中的传质	186

第六章 甲苯的硝基衍生物

6-1 主要原材料	191
6-1-1 甲苯	191
6-1-2 硫酸	193
6-1-3 硝酸	193
6-2 一硝基甲苯 (MNT)	193
6-2-1 性质	193
6-2-2 硝化甲苯的反应原理	195
6-2-3 一硝基甲苯的制造	206
6-3 二硝基甲苯 (DNT)	211
6-3-1 性质	211
6-3-2 制造二硝基甲苯的反应原理	217
6-3-3 二硝基甲苯的制造	222
6-3-4 纯异构体的制备	223
6-4 三硝基甲苯 (TNT) (简称梯恩梯)	225
6-4-1 梯恩梯的性质	225
6-4-2 梯恩梯异构体的制备及不对称梯恩梯的性质	250
6-4-3 影响二硝基甲苯硝化的因素	253
6-4-4 梯恩梯的制造工艺	273
6-4-5 硝化机和分离机的构造	282
6-5 粗制梯恩梯的亚硫酸钠精制法	283
6-5-1 梯恩梯的煮洗	283
6-5-2 亚硫酸钠精制法	285
6-5-3 精制流程	289
6-5-4 其它亚硫酸盐精制法	292
6-6 结晶法精制梯恩梯	295
6-7 梯恩梯的干燥、制片和包装	298
6-8 成品的规格	299
6-9 梯恩梯生产的发展趋势	301
6-10 梯恩梯生产中的安全问题	306

第七章 梯恩梯生产中的废料处理

7-1 废酸的脱硝	309
7-1-1 梯恩梯废酸的脱硝原理	310
7-1-2 脱硝工艺流程	311
7-2 硫酸浓缩	312
7-2-1 浓缩硫酸的原理	312
7-2-2 浓缩硫酸的工艺	313
7-3 硝烟吸收	316
7-3-1 硝烟吸收的原理	316
7-3-2 硝烟吸收的工艺	322
7-3-3 四硝基甲烷的处理	323
7-4 废水处理	325
7-4-1 酸性废水	325
7-4-2 碱性废水	327
7-5 废药处理	335

第八章 其它硝族芳烃炸药

8-1 苯及其同系物 (除甲苯外) 的硝基衍生物	337
8-1-1 苯的硝基衍生物	337
8-1-2 三硝基间二甲苯 (TNX)	343
8-1-3 硝基溶剂油	345
8-1-4 硝基苯乙烯和硝基聚苯乙烯	345
8-2 卤代苯的硝基衍生物	347
8-2-1 二硝基氯苯 (DNCP)	351
8-2-2 2,4,6-三硝基氯苯 (TNCB)	353
8-2-3 2,4,6-三硝基-三氯代苯 (TCTNB)	355
8-3 酚和酚醚的硝基衍生物及苦味酸盐	357
8-3-1 酚的硝基衍生物	357
8-3-2 酚醚的硝基衍生物	363
8-3-3 苦味酸铵 (D炸药)	365
8-3-4 八硝基大环酚醚炸药	367
8-4 苯胺系的硝基衍生物	368
8-4-1 苯胺的硝基衍生物	369
8-4-2 多元胺的硝基衍生物	370
8-4-3 酰胺的硝基衍生物	377
8-4-4 六硝基二苯胺及其衍生物	378
8-4-5 其它多硝基苯胺系列炸药	380
8-5 萘的硝基衍生物	381
8-6 多环芳烃的硝基衍生物	384
8-6-1 联苯系列的硝基衍生物	384
8-6-2 六硝基二苯基乙烯	388
8-7 含有其它基团的硝基芳族炸药	397
8-7-1 含有氟烷基的硝基芳族炸药	397
8-7-2 偶氮-双-(2,2',4,4',6,6'-六硝基联苯)	400
8-8 芳香杂环系炸药	401

8-8-1	四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯	401
8-8-2	2,6-双-(三硝基苯胺基)-3,5-二硝基吡啶	405
8-8-3	硝基噻吩炸药	406
8-8-4	C, C', C''-三-(2,4,6-三硝基苯基)-均三嗪	407
8-8-5	N, N', N''-三苦基三聚氰酰胺	409
8-8-6	3-(2,4,6-三硝基苯胺基)-1,2,4-三唑	409
8-8-7	二苦基噻吩	410
8-8-8	2,4,6,8-四硝基吡啶酮	410
8-8-9	四硝基呋唑	412
8-8-10	S-氧化-四硝基夹氮硫杂蒽	413

第九章 硝基烷

9-1	硝基烷的性质	417
9-1-1	物理性质	417
9-1-2	化学性质	419
9-1-3	毒性	447
9-2	硝基烷的制备方法	447
9-2-1	气相硝化烷烃	448
9-2-2	液相硝化烷烃	448
9-2-3	硝基取代卤素(氯、溴或碘)	454
9-2-4	科尔比反应	457
9-2-5	特·米尔反应	457
9-2-6	三硝基甲基取代卤代烷中的卤素	458
9-2-7	氧化硝化法	459
9-2-8	由烷基硫酸酯和亚硝酸钠反应制取硝基烷	461
9-2-9	硝化不饱和烃制备硝基烷	462
9-2-10	氧化胺类制取硝基烷	463
9-2-11	氧化亚硝基化合物制取硝基烷	464
9-2-12	氧化肟制取硝基烷	464
9-3	气相硝化烷烃的机理	465
9-3-1	反应机理	465
9-3-2	影响气相硝化的因素	470
9-4	气相硝化烷烃制造硝基烷的工艺	481
9-4-1	反应器	482
9-4-2	硝化丙烷的流程	484
9-4-3	产品的纯制和分离	486
9-5	硝基甲烷	487
9-6	三硝基甲烷	496
9-7	四硝基甲烷	501
9-8	硝基烷合成炸药举例	506
9-8-1	N, N'-双-[2,2,2-三硝基乙基]乙撑二硝胺	506
9-8-2	三硝基乙醇的原碳酸酯	508
9-8-3	双-(2,2-二硝基丙基)缩甲醛(DNF)和双-(2,2-二硝基丙基)缩乙醛(DNA)	510

第十章 硝胺炸药通论

10-1	硝胺炸药概述	514
10-2	硝胺的性质和制备方法	515
10-2-1	硝胺的性质	515
10-2-2	硝胺的制备	518

第十一章 黑索金

11-1	黑索金的性质、用途和发展	521
11-1-1	物理性质	522
11-1-2	黑索金在各种溶剂中的溶解度	523
11-1-3	化学性质	525
11-1-4	毒性	526
11-1-5	爆炸性质	526
11-1-6	对黑索金的质量要求	528
11-1-7	制造黑索金的几种方法概述	528
11-2	黑索金的主要原料甲醛和乌洛托品	531
11-2-1	甲醛	531
11-2-2	多聚甲醛	532
11-2-3	乌洛托品	533
11-3	直接硝解法制黑索金	537
11-3-1	硝酸对乌洛托品的硝解反应	537
11-3-2	直接硝解法制造黑索金工艺举例	545
11-3-3	工艺条件和生产方法的讨论	548
11-3-4	直接硝解法工艺计算	554
11-4	硝酸-硝酸铵法	563
11-4-1	硝酸-硝酸铵法的原理	563
11-4-2	硝酸-硝酸铵法的工艺	565
11-4-3	硝酸-硝酸铵法的改进	567
11-5	聚甲醛、硝酸铵、醋酸酐合成法	567
11-6	醋酐法(KA法或巴克曼法)	568
11-6-1	醋酐法制造黑索金的工艺过程	569
11-6-2	工艺方法的讨论	575
11-6-3	工艺参数的影响	577
11-7	白盐法	585
11-7-1	白盐法的反应及基本工艺情况	585
11-7-2	白盐法的改进	586
11-8	制备黑索金的其它方法	588
11-8-1	环三甲撑基三亚硝胺氧化法	588
11-8-2	浓硝酸处理环三甲撑基三酰胺法	589

第十二章 奥克托金

12-1	奥克托金的性质、用途和发展沿革	592
12-1-1	奥克托金的研制发展及使用	592
12-1-2	物理性质	593
12-1-3	奥克托金在各种溶剂中的溶解度	595

12-1-4	化学性质	596
12-1-5	热稳定性和爆炸性质	598
12-1-6	对奥克托金的质量要求	599
12-2	醋酐法制造奥克托金	599
12-2-1	乌洛托品在醋酐、硝酸、硝酸铵系统内硝解反应历程的讨论	600
12-2-2	醋酐法制造奥克托金的中间产物和副产物	614
12-2-3	硝解工艺和工艺参数的讨论	619
12-2-4	奥克托金的精制	625
12-3	奥克托金生产工艺的改进	628
12-3-1	在醋酐法基础上的改进	629
12-3-2	从小分子合成 HMX 或 HMX 的母体	630
12-3-3	硝解 HA 以外的化合物制取 HMX 的探索	632
12-3-4	硝解 TAT 制备 HMX	633
12-3-5	DAPT-DADN-HMX 法	634

第十三章 其它硝胺类炸药

13-1	硝基胍	641
13-1-1	物理化学和爆炸性能	641
13-1-2	硝酸胍制造	643
13-1-3	从硝酸胍制硝基胍	645
13-2	乙撑二硝酸胺	645
13-2-1	乙撑二硝酸胺的性质	646
13-2-2	乙撑二硝酸胺制造	647
13-3	特屈儿	648
13-3-1	特屈儿的物理化学和爆炸性质	649
13-3-2	特屈儿的制造原理	652
13-3-3	特屈儿制造工艺	656
13-4	二乙醇-N-硝酸-二硝酸酯(吉纳)	659
13-4-1	性质	659
13-4-2	制造	659

第十四章 黑索金和奥克托金废酸处理

14-1	黑索金(直接法)废酸处理	662
14-1-1	硝酸浓缩的原理	662
14-1-2	浓硫酸浓缩稀硝酸	666
14-1-3	硝酸镁法浓缩稀硝酸	667
14-1-4	黑索金(直接法)废酸处理方法讨论	670
14-2	奥克托金(醋酐法)废酸处理	671
14-2-1	醋酸的分出	671
14-2-2	醋酸的浓缩	672
14-2-3	从醋酸得到醋酸酐	674

第十五章 硝酸酯炸药通论

15-1	硝酸酯的性质	675
------	--------	-----

15-1-1	物理性质	675
15-1-2	化学性质	676
15-1-3	爆炸性质	678
15-1-4	生理作用	679
15-2	制备方法	679
15-2-1	直接酯化法	679
15-2-2	卤代烷与硝酸银的反应	681
15-2-3	其它方法	681
15-3	醇类的硝化机理	682

第十六章 太安

16-1	季戊四醇及其缩合物	684
16-2	太安的性质	686
16-2-1	太安的物理化学性质	686
16-2-2	爆炸性质	690
16-3	太安的制造	691
16-3-1	确定主要工艺条件的依据	692
16-3-2	硝酸硝化法制造工艺	694
16-3-3	废酸、废溶剂的回收	697
16-3-4	其它硝化方法	697
16-4	其它季戊四醇硝酸酯	698
16-4-1	缩合季戊四醇硝酸酯	698
16-4-2	季戊四醇的其它硝酸酯	700

第十七章 硝化甘油及其它硝酸酯炸药

17-1	硝化甘油	703
17-1-1	性质	703
17-1-2	硝化甘油的制造	709
17-1-3	主要工艺条件讨论	712
17-2	其它硝酸酯	714
17-2-1	硝化乙二醇	714
17-2-2	硝化二乙二醇	718
17-2-3	硝基异丁基甘油三硝酸酯	718
17-2-4	硝化甘露糖醇	719

第十八章 其它单体炸药

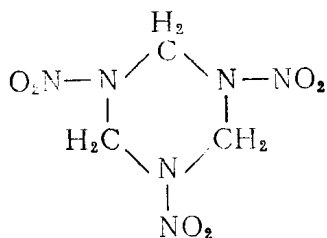
18-1	硝酸盐	721
18-1-1	甲基硝酸铵	721
18-1-2	硝酸胍	724
18-1-3	其它硝酸盐炸药	729
18-2	其它盐类炸药	731
18-2-1	氯酸盐	731
18-2-2	高氯酸盐(酯)	731
18-2-3	硝仿盐	735
18-2-4	其它酸的盐类	736
18-3	含氟炸药	736
18-3-1	偕氟二硝基化合物	737
18-3-2	二氟氨基化合物	741
18-3-3	N-氟硝酸胺	745

第一章 绪 论

火炸药是我国古代劳动人民四大发明之一，我国是世界上最早发明和使用火炸药的國家，那时使用的火炸药是硝酸钾-木炭-硫磺的混合物，称为黑火药，简称黑药。

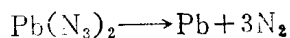
当物系受到激发能量作用后，能够发生极为迅速的并放出大量热量和气体的化学反应，这种物系就称为炸药。由于爆炸时的化学反应进行得极快，可以近似地看作是定容绝热过程，因而爆炸产物的温度和压力都很高，当这种高温高压气体急剧膨胀时，就对周围物体作功。拿黑药来说，当受到外界刺激而发生反应时，就生成二氧化碳、硫的氧化物、氮气、氧化钾（常温下变成碳酸钾、硫酸钾）等物质，每千克炸药放出700千卡左右的热量，又激起周围更多的炸药发生反应，这个过程重复地进行，直到全部炸药反应完了为止。由于爆炸反应进行得非常迅速，产生的气体温度和压力都非常高。在上述的爆炸反应中，表现为原来的分子被破坏了，生成了新的分子（爆炸产物），其本质是还原剂（硫及木炭）与氧化剂（硝酸钾中的硝酸根）之间的氧化-还原反应。

对于具有爆炸性的化合物，爆炸反应的本质仍然是氧化-还原反应。如环三甲撑基三硝胺

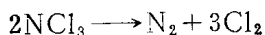


是一种炸药，分子中就包含有氧化剂（硝基）和还原剂（碳和氢）。发生爆炸反应时，原来的分子破裂，氧化-还原反应的产物是碳和氢的氧化物以及氮气。

即使是分子中不含氧的爆炸物，如叠氮化铅或乙炔银，爆炸反应的本质仍然属于氧化-还原反应：



$$\Delta H = -115.5 \text{ 千卡}$$



$$\Delta H = -112 \text{ 千卡}$$

ΔH 为反应的焓变化值，放热为负，吸热为正。

炸药除了在国防上用来装填弹药和用于军事爆破之外，在国民经济建设和科学实验中也有重要用途，如开矿，民用爆破、爆炸法人工合成金刚石，油井爆破，爆炸成型，爆炸焊接，地震探矿等。因此，在和平年代炸药的消耗量也是很大的。

即使在现代化战争中，炸药仍是战术武器战斗部的主要装药。

1-1 炸药的分类

根据用途, 爆炸物可以分为初级炸药或起爆药 (Primary explosives)、猛炸药 (High explosives 或 Secondary explosives) 和发射药 (Propellant) 或火药 (Powder)。

起爆药用来引起猛炸药爆轰或燃烧剂燃烧;

猛炸药是爆破作用的主要作功物质, 是弹药战斗部或工业爆破的主要装药;

发射药或火药的作用是利用其燃烧时产生的气体作抛掷功, 将战斗部输送到目的地。

本书主要叙述猛炸药。但是这三种爆炸物之间的界限并不是绝对的, 某些爆炸物的性质介于起爆药和猛炸药之间, 在某些条件下可以作为起爆药使用, 在另一些条件下也可以作为猛炸药使用; 而猛炸药的爆炸性质与许多因素有关, 一些典型的猛炸药 (如硝基胍、奥克托金、黑索金等) 也能用作推进剂的组份, 以改善推进剂的性质。一些传统的作为推进剂的主要组份, 如硝化棉和硝化甘油, 实际上就是猛炸药, 只是将它加工成一定的状态, 使其发生燃烧作用而已。

从化学观点出发, 猛炸药可以分为单体炸药和混合炸药。单体炸药是单一的化合物, 混合炸药是两种或几种物质的混合物。

通常按化合物的结构对单体炸药进行分类。按照范德荷甫的意见, 当分子中含有表 1-1 中所列的键或基团时就可能具有爆炸性。

表 1-1 具有爆炸性的基团

O—O	N=N	C≡C	O—Cl
H—Sb	H—As	O—N	
N—Cl	N—S	N—Se	
C—S	C—N	C—Ag	

除了表中所列的以外, 实际上另一些基团也可能使化合物具有爆炸性, 如—NX, —OX, —N₃, —O₃ 等。其中比较常见的为:

(1) 带有—NO₂、—ONO₂ 的无机或有机化合物, 如亚硝酸盐、硝酸盐、硝基化合物、有机硝酸酯, 以及带有—NO 的亚硝基化合物。当前使用的猛炸药基本上都属于此类。如:

硝酸铵 NH_4NO_3

硝酸甲胺 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2$

三硝基甲苯 $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$

硝化甘油 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$

环四甲撑基四硝胺 $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ [-\text{N}-\text{CH}_2-]_4 \end{array}$

本书将重点叙述这些炸药。

(2) 无机卤酸盐和高卤酸盐、以及有机卤酸酯和高卤酸酯。其中, 主要使用氯酸和高氯酸的衍生物, 特别是高氯酸铵。

(3) 含有 N=C 基团的雷酸盐及氰化物, 如起爆药中使用的雷汞 $[\text{Hg}(\text{ONC})_2]$ 。

(4) 无机或有机化合物中的 $-O-O-$ 和 $-O-O-O-$ ，即过氧化物和臭氧化合物。

(5) 带有一 $N=N-$ 的偶氮（或重氮）化合物，以及带有一 $N=N\equiv N$ 的叠氮化合物。如叠氮化铅 $[Pb(N_3)_2]$ 是一种常用的起爆药。

(6) 乙炔和乙炔金属化合物中的一 $C\equiv C-$ 基团，如乙炔银 $[Ag-C\equiv C-Ag]$ 。

(7) 某些有机金属化合物中金属与碳的键 $-M-C-$ ，如草酸的重金属盐，例如，草酸银 $[Ag_2C_2O_4]$ 。

(8) 带有一 NX_2 基团的有机及无机化合物，对于有机化合物，主要是研究带一 NF_2 （二氟氨基）化合物的爆炸性能。

上面所列的基团可能使化合物具有爆炸性，但并非所有含上述基团的化合物都有爆炸性。一种化合物是否具有爆炸性质是由整个分子的结构状况决定的，而不是由某个基团决定的。例如，一硝基芳烃就没有爆炸性，多碳烃的一硝基衍生物、以及高级脂肪醇的一硝酸酯都没有爆炸性；重金属的叠氮化物和草酸盐具有爆炸性，但碱金属的草酸盐就没有爆炸性。

多年以来，一些研究者企图将炸药的某些爆炸性质（如爆热、爆速、威力等）与炸药分子的某种结构特点联系起来，从而可由炸药的分子结构判定爆炸性质。由于实际使用的大多数炸药分子中都含有氧，这些氧原子以硝基或硝酸酯的形式存在，发生爆炸反应时，氮氧键断裂，形成碳氧键或氢氧键，并放出能量，因而就提出用炸药的氧平衡来判别爆炸性质。在此基础上，统计了一些硝基化合物、硝酸酯化合物的氧平衡与爆速、威力，找出了某些相关关系，取得了一定成果。但是这种做法有很大的局限性。

首先，炸药分子中不一定都含氧，分子中是否含氧并不决定化合物是否具有爆炸性，有的炸药分子不含氧，如叠氮化合物、硫氮化合物、卤氮化合物、乙炔盐等。而分子中含氧的化合物不一定有爆炸性，这方面的例子非常多。所以，不能用氧平衡来衡量炸药的爆炸性质。

再者，即使是含有氧原子的炸药，氧原子在分子中的结构形式也是多种多样，不一定以硝基和硝酸酯的形式存在。所以，它们对化合物性质的影响也是不同的。

最后，影响炸药爆炸性质的因素很多，这些因素不是氧平衡所能概括的。例如，现在已经弄清楚无机叠氮化合物的爆炸性质与晶体的晶格能有关。

混合炸药是几种物质的物理混合物，它的种类繁多，分类方法各异，目前尚无统一的标准。关于混合炸药的分类将在下册中叙述。

1-2 对炸药的要求

对炸药的要求总的来说是要求原料来源广泛，制造方便，成本低廉，废料（如废水、废酸等）少而且容易处理，制造、运输、加工、使用时安全，具有良好的理化稳定性，在爆炸性质方面能够符合使用要求。

由于用途不同，对炸药在理化稳定性和爆炸性质方面的要求是不同的。为了战备上的需要，军用炸药的贮存期较长，民用炸药的贮存期可以较短。

即使是军用炸药，对其化学安定性的要求各国也无统一标准。例如，对于普通的军用

炸药, 英国规定^[1]在真空安定度试验中, 120°C加热 40 小时, 每克试样放出的气体量(折合至标准状态下同)应不超过 1 毫升, 但规定黑索金的试验温度为 150°C, 太安的试验时间为 25 小时。美国^[2]规定在 100°C加热 48 小时(从开始加热后 2 小时至第 49 小时)每克试样放出的气体量应不超过 2 毫升; 战斗机上空对空导弹使用的炸药在 150°C试验; 耐热炸药在 260°C进行试验, 放出的气体量从加热后的第 20 分钟算起, 至第 140 分钟为止的 120 分钟内, 应不超过 2 毫升·克⁻¹·时⁻¹。所以, 根据不同的用途, 对炸药安定性的要求是不同的。

炸药在使用时要与包装材料(如弹体或其它防护物)相接触, 制造混合炸药还要与其它组份相接触, 所以还应对炸药的相容性进行研究。例如, 三硝基甲苯具有良好的热安定性和化学安定性, 也不与重金属及其氧化物反应, 但与某些高分子材料, 特别是与含有甲醛的树脂和橡胶不相容, 与这些高分子物质长期接触, 梯恩梯会变质, 同时使橡胶失去弹性。

各种炸药的使用条件不同。例如, 在深水中使用的炸药应当有良好的抗水性; 在高温下使用的炸药应当有良好的理化稳定性(如不发生相变等); 在高真空条件下使用的炸药应当是挥发性很低的; 在低温下使用的炸药应当具有良好的低温稳定性(不发生相变, 不脆裂等), 并在低温下具有良好的爆轰敏感性和传爆稳定性。

对于爆炸性质的要求也是随用途而异的。一般说来, 用于破甲或碎甲弹的炸药要求有很高的爆速, 而对空武器的弹药要求有较高的威力。矿井用的炸药, 特别是安全炸药, 对其爆速和爆热要加以适当限制。机械加工业使用的炸药往往要求是低密度、低爆速的, 以免破坏工件。

由此可见, 随着使用目的和工作场所条件的不同, 对炸药提出了各种要求。显然, 这些要求不是几种单体炸药所能满足的, 而且单体炸药的制造过程往往较为复杂, 成本也较高, 这就需要发展混合炸药。因为可供制造混合炸药的物质很多, 每种物质在混合炸药中占的比例可以在很大范围内变化, 这样就可以调节爆炸性质。而且在混合炸药(特别是矿用和土石方爆破的炸药)中可以广泛使用价格低廉, 来源广泛的原料, 以降低成本。为了保证爆轰敏感性和传爆稳定性, 除了采用其它方法外, 往往要在混合炸药中加入一定数量的猛炸药, 所以猛炸药又是混合炸药中的常用组份, 特别是军用混合炸药中几乎都含单体炸药, 所以单体炸药和混合炸药是相辅相成的, 两者互为补充。但是不论在军用或民用上, 大部分使用的是混合炸药, 这就是说, 一般单体炸药并不单独使用, 大部分的单体炸药是以混合炸药的形式用掉的。

本章参考文献

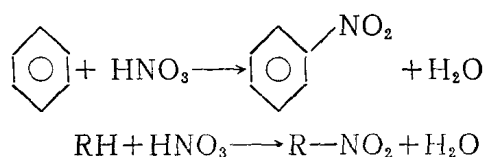
[1] N. J. Blay, I. Dunstan, AD 744871 (1970).

[2] H. T. Simmons, AD 718806 (1970).

第二章 硝化剂

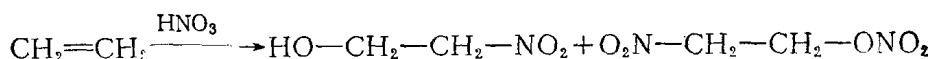
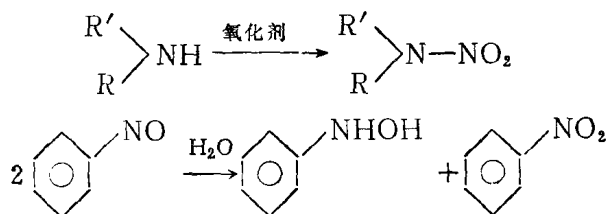
2-1 概 述

目前常用的单体炸药几乎都属于硝基、硝胺和硝酸酯化合物，制造这些炸药就要往有机化合物分子中引入硝基，就要进行硝化反应。到现在为止，所谓硝化反应仍是一个意义含混的名词，如果把往有机化合物中引入硝基的反应都称为硝化反应，涉及的反应就很多了。因为除了通过取代反应：

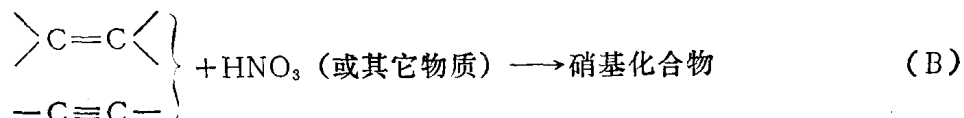
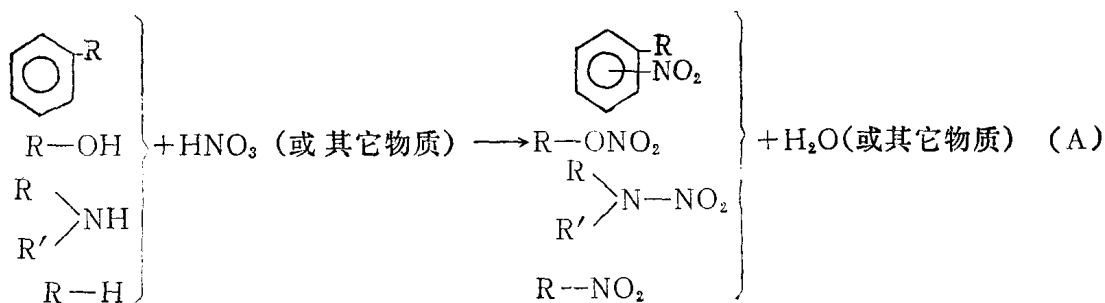


式中 R 代表烷基。

以外，通过其它反应也可以往分子内引入硝基，如氧化、加成等反应：

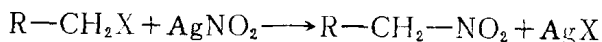


本书中将通过取代和加成机理往有机物分子中直接引入硝基的反应均称为硝化反应，但将所有人名反应除外。这样，硝化反应将包括下列类型的反应：

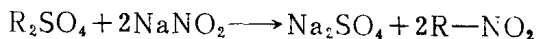


但不包括下列的、以人名命名的反应及类似的反应。如：

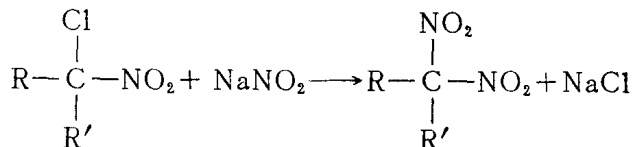
迈耶 (V. Meyer) 反应：



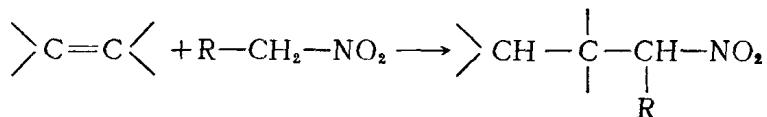
科尔比 (Kolbe) 反应:



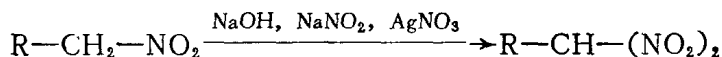
特米尔 (ter-Meer) 反应:



迈克尔 (Micheal) 反应

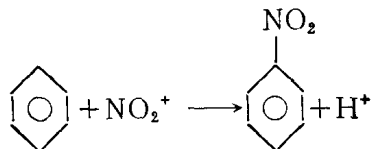


卡普兰-谢克特 (Kaplan-Shechter) 反应:

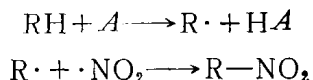


等等。

反应式(A)中的各反应虽然都是取代反应,但是机理并不完全相同。前面三个反应式是亲电取代反应,向有机物分子进攻的试剂(或称作活化质点)是阳离子或其离子对和载体,其中最强的进攻试剂是硝酰离子 $-NO_2^+$:



第四个反应中的进攻试剂是自由基:



式中 A 代表帮助产生烷基自由基的物质。

反应式(B)中的进攻试剂既可以是阳离子、自由基,也可以是强极化分子的正极端。

通过反应式(A)、(B)用来往有机物分子中引入硝基的物质统称为硝化剂。它们既可以是化合物,也可以是混合物,而且种类较多,但常用的只有硝酸、硝酸-硫酸的混合物、以及硝酸和乙酸酐的混合物三种。

讨论硝化剂的目的不仅在于了解硝化剂的种类,而是更应了解硝化剂中起硝化作用的进攻试剂可能有哪些,因而在什么样的条件下适合于硝化哪些物质。诚然,目前对硝化反应的了解还不可能完全阐明这些问题,但这应是努力的方向。

2-2 酸度函数

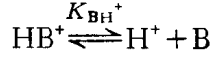
从广义的酸-碱意义来说,许多硝化反应属于酸-碱反应,如反应式(A)中的第一个反应就是酸-碱反应。

为了比较浓溶液中酸、碱的强弱次序,以及比较弱的或极弱的酸、碱强弱次序,需要

引入酸度函数的概念。

2-2-1 酸度函数 H_0

这是哈米特 (Hammett)^[1]于 1932 年首先提出来的, 它是在氢离子活度失去意义的情况下用来表示介质将电荷上的中性碱转变成共轭酸的能力, 对于反应:



式中: HB^+ 和 B 代表共轭酸及中性碱。

它的平衡常数 K_{BH^+}

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{HB}^+}} \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{BH}^+} &= -\log K_{\text{BH}^+} = -\log \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{HB}^+}} = -\log \frac{a_{\text{H}^+} c_{\text{B}} \gamma_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+} \gamma_{\text{HB}^+}} \\ &= -\log \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}} - \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}} \end{aligned}$$

式中: a 、 c 、 γ 分别代表活度、浓度、活度系数。

今定义为:

$$H_0 = -\log \frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}} \quad (2-2)$$

则

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = H_0 - \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}}$$

或

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}} \quad (2-3)$$

大量的实验表明, 稀溶液中 $\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}}$ 的值与中性碱的种类无关, 所以比值 $\frac{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}}$ 与中性碱的种类无关, 而仅仅表示介质的性质, H_0 就是表示介质性质的一个函数。如果已知中性碱的 $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, 并测得了溶液中 $\frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}}$ 的值, 就可以利用式(2-3)求出 H_0 。表2-1给出了某些常用酸的 H_0 值。

表2-1 a 几种酸溶液的 H_0 值(25°C)^[2]

酸的浓度(摩尔·升 ⁻¹)	HNO ₃	HCl	HClO ₄	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ ①	HF
0.1	+0.98	0.98	—	+0.83	+1.45	—
0.5	+0.21	+0.20	—	+0.13	+0.97	—
1.0	-0.18	-0.20	-0.22	-0.26	+0.63	+1.20
2.0	-0.67	-0.69	-0.78	-0.84	+0.24	+0.91
3.0	-1.02	-1.05	-1.23	-1.38	-0.08	+0.60
4.0	-1.32	-1.40	-1.72	-1.85	-0.37	+0.40
5.0	-1.57	-1.76	-2.23	-2.23	-0.69	+0.28
6.0	-1.79	-2.12	-2.84	-2.76	-1.04	+0.15
7.0	-1.99	-2.56	-3.61	-3.32	-1.45	+0.02
8.0		-3.00	-4.33	-3.87	-1.85	-0.11
9.0		-3.39	-5.05	-4.40	-2.22	-0.24
10.0		-3.68	-5.79	-4.89	-2.59	-0.36

① 19°C测定的数值。

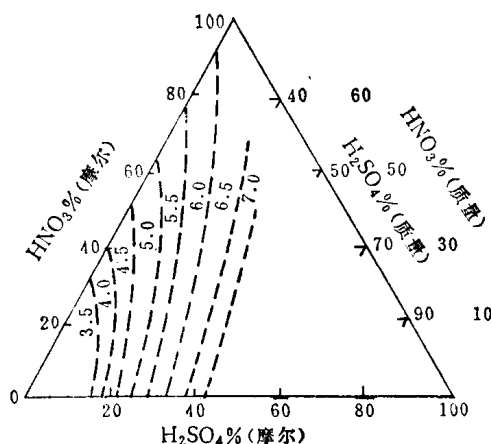
表2-1 b 某些强酸的 H_0 值(25°C)

酸	HSO ₃ F	HSO ₃ Cl	H ₂ S ₂ O ₇	BF ₃ H ₂ O	H ₂ SO ₄	HF	CH ₃ OSO ₃ H	HNO ₃	HCO ₂ H
H_0	-12.8	-12.8	-12.2	-11.4	-11.0	-10.2	-7.86	-6.3	-2.2

表2-1 c 发烟硫酸的 H_0 值(25°C)

硫酸浓度(%)	100	101	102	103	104	105	106	107
SO ₃ 含量(%)	0.00	4.44	8.9	13.3	17.8	22.2	26.6	31.1
H_0	-11.01	-11.82	-12.06	-12.28	-12.47	-12.62	-12.74	-12.87

密勒 (Miller)⁽⁸⁾根据硝酸和硫酸的电离常数及活度算出了硫酸-硝酸-水系统的 H_0 ,其结果示于图 2-1 中。

图2-1 硫酸-硝酸-水系统的 H_0 (25°C)

介质的 H_0 与pH值是两个不同的概念。pH值代表溶液中的氢离子活度,其数值为:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

而 H_0 不仅与 a_{H^+} 有关,而且还与 $\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}}$ 有关。只当溶液的氢离子活度不高,且 $\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{HB}^+}} = 1$ 时, H_0 在数值上才等于pH。当溶液的氢离子浓度增大时, H_0 比pH下降得快。因为在浓酸溶液中, a_{H^+} 是不大的,但是介质将中性碱转变成共轭酸的能力却是很强的。例如,在100%的硫酸中,依靠硫酸自身电离产生的 a_{H^+} 并不大(硫酸自身电离的 $\text{p}K_{\text{a}} = 3.47$),但是将中性碱转变成共轭酸的能力是很强的。 H_0 的值愈小(或 $-H_0$ 的值愈大),表示将中性碱转变成共轭酸的能力也愈强。由式(2-3)得到:

$$\log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}} = H_0 - \text{p}K_{\text{BH}^+}$$

对于某一给定的中性碱, $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 是一定值,介质的 H_0 愈小,等式右边的值也愈小,则 $\frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{HB}^+}}$ 的值亦愈小,表示中性碱转变成共轭酸的比例愈大。

往酸溶液中加入具有同离子效应的盐类,如往浓硫酸中加入硫酸铵,则使 $-H_0$ 减小。 H_0 虽然表示酸溶液的性质,从理论上说与测定时所用的中性碱无关,但实际上中性

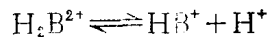
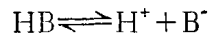
碱的 pK_{BH^+} 值随测定时所用介质的不同而略有差异, 所以用不同中性碱测得的 H_0 也是不同的。

与 H_0 的定义相似, 有的研究者提出了 H_1 和 H_+ , 其定义分别为:

$$H_1 = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_{B^-}}{\gamma_{HB}} = pK_{BH} + \log \frac{c_{B^-}}{c_{HB}} \quad (2-4)$$

$$H_+ = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_{HB^+}}{\gamma_{H_2B^{2+}}} = pK_{BH_2^+} + \log \frac{c_{HB^+}}{c_{H_2B^{2+}}} \quad (2-5)$$

即在反应中:



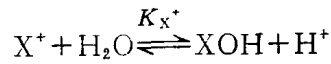
以 H_1 或 H_+ 表示介质将负离子碱或正离子碱转变成共轭酸的能力, 在数值上与 H_0 有很大差别。

2-2-2 酸度函数 J_0 和 C_0 (或 H_R)

对于 XOH 型的中性碱 (如醇类、硝酸、亚硝酸、次氯酸等), 在强酸介质中可发生如下的反应:



对于这种类型的中性碱, 韦斯特海姆 (Westheimer) 和卡拉许 (Kharasch)^[4] 提出了另一种酸度函数 J_0 。上面第二个反应式可写成:



则:

$$\begin{aligned} K_{X^+} &= \frac{a_{H^+} a_{XOH}}{a_{X^+} a_{H_2O}} \\ pK_{X^+} &= -\log \frac{a_{H^+} a_{XOH}}{a_{X^+} a_{H_2O}} = -\log \frac{a_{H^+} a_{XOH}}{a_{X^+} a_{H_2O}} \times \frac{\gamma_{XOH_2^+}}{\gamma_{XOH_2^+}} \\ &= -\log \frac{a_{H^+} \gamma_{XOH} \gamma_{XOH_2^+} c_{XOH}}{c_{X^+} \gamma_{X^+} a_{H_2O} \gamma_{XOH_2^+}} = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_{XOH}}{\gamma_{XOH_2^+}} - \log \frac{1}{a_{H_2O}} \\ &\quad - \log \frac{c_{XOH}}{c_{X^+}} - \log \frac{\gamma_{XOH_2^+}}{\gamma_{X^+}} = H_0 + \log a_{H_2O} \\ &\quad - \log \frac{c_{XOH}}{c_{X^+}} - \log \frac{\gamma_{XOH_2^+}}{\gamma_{X^+}} \end{aligned}$$

在 80~95% 硫酸介质中, 某些按反应式 (C) 电离的中性碱, 其 $\frac{\gamma_{XOH_2^+}}{\gamma_{X^+}}$ 为一常数, 因而提出了酸度函数 J_0 :

$$J_0 = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_{XOH}}{\gamma_{XOH_2^+}} + \log a_{H_2O}$$

则

$$J_0 = pK_{X^+} + \log \frac{c_{XOH}}{c_{X^+}} + \log \frac{\gamma_{XOH_2^+}}{\gamma_{X^+}} = pK_{X^+} + \log \frac{c_{XOH}}{c_{X^+}} + \text{常数} \quad (2-6)$$

并应用三苯基甲醇类化合物作为中性碱测定了硫酸-水系统的 J_0 , 而且进一步发现在 80~90% 硫酸介质中, 芳烃的硝化反应速度常数 k_2 与 J_0 之间呈线性关系。因为对于硝酸作为中