

火炸药的 化学与工艺学

第



卷

国防工业出版社

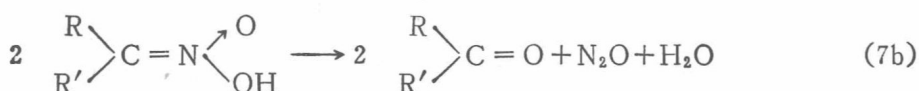
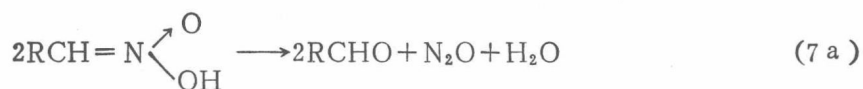
毛主席语录

古为今用，洋为中用。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

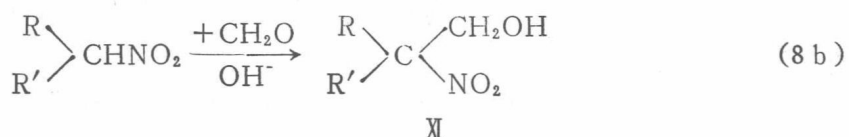
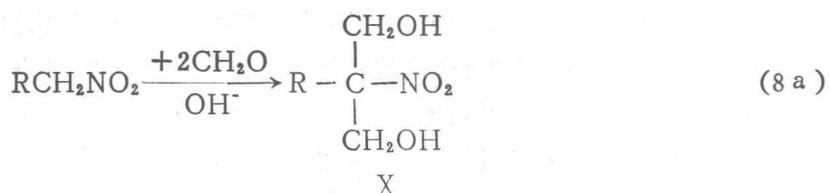
全党都要注重战争，学习军事，准备打仗。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

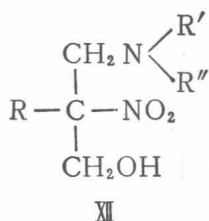


资料[50]发现了这个反应，以后一些研究者^[66,67]对此进行了研究。

伯和仲硝基化合物的一个非常特征的性质是在弱碱性介质中能够加成到醛上，生成硝基醇 (X, II)，甲醛特别容易加成：



硝基醇 X 和 II 可以用作制造爆炸性硝酸酯的原料 (见第 II 卷)。在有伯胺或仲胺、或氨存在时，反应的结果生成胺基硝基醇 (III)：



当 $\text{R}' = \text{H}$ (即伯胺的情况) 时，这个产物还能进一步与甲醛反应生成四氢化-1,3-恶嗪环，或与胺和甲醛反应生成六氢化嘧啶环。用氨时 ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$) 可以形成同样的环^[68]。

所有的硝基化合物，即使是不含“活泼氢”原子的叔硝基化合物，都能与格林雅试剂反应^[64]。根据资料[69]的研究，硝基苯如像含有二个活泼氢原子一样，发生采雷凡丁诺夫 (Zerevitinov) 反应。进一步研究证明，即使是化合物中完全不含氢，例如四硝基甲烷、五溴代硝基苯等，硝基本身也发生采雷凡丁诺夫反应。

根据一些研究者^[65~66,70]的研究，格林雅试剂能与硝基反应，将它还原成胺基或羟胺 (NHOH) 基。但是这并不是格林雅试剂与芳香族硝基化合物反应的唯一方式。有人^[71]曾确定，对称三硝基苯与烷基溴化镁形成一种黄色沉淀的加成物，后者与醋酸水溶液反应生成 1,3,5-三烷基-2,4,6-三硝基环己烷的无色晶体。

最近发表的专论^[67]研究了硝基化合物的极谱还原。

内 容 简 介

本书首先论述了硝化剂、硝化反应机理和混酸的性质等理论知识，接着阐述了硝基化合物、特别是芳香族硝基化合物的化学及工艺学问题。主要包括苯、甲苯、萘、酚和苯胺的硝基衍生物的物理化学性质、爆炸性质和制备方法，重点介绍了梯恩梯、苦味酸、二硝基萘和六硝基二苯胺等的制造技术和工艺理论。书的后两章简要地介绍了脂肪族硝基化合物的性能和应用。本书具有化学理论与工艺技术相结合的特点，是一本有价值的参考书。

本书可供从事火炸药生产和科研的工人、工程技术人员以及有关院校的师生参考。也可供从事有机化学中间体的工作者参考。

Chemistry and Technology of Explosives

Vol. I

T. Urbanski

PERGAMON 1964年

*

火炸药的化学与工艺学

(第 I 卷)

〔波〕 T. 乌尔班斯基 著

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证出字第074号

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

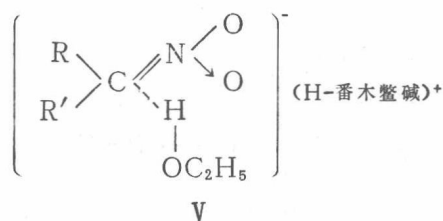
*

787×1092¹/₁₆ 印张29—666千字

1976年1月第一版 1976年1月第一次印刷 印数：0,001—3,800册

统一书号：15034·1425 定价：2.95元

资料[55]的发现支持这种观点，他们用番木鳖碱溶解了9-硝基-2-苯甲酰基茛。番木鳖碱盐含有结晶醇，可能用式V来表示：



于是看来“溶剂化的不对称阴离子”的理论可被采纳了^[60]。

但是1947年资料[57]指出，表现上的不完全外消旋是由于中和不完全，也由于所用的硝基化合物中含有旋光的杂质。他发现将纯的硝基化合物完全中和通常导致完全的外消旋。资料[58]也证实了这一点。资料[57]以及以后的研究者的结果显然是支持式I a和II a。

一般地说现在承认伯-和仲-硝基烷烃以正常式和酸式存在，二者之间存在着平衡。

酸式能吸收溴，并与氯化铁发生特征的颜色反应，借此可以区别这二种形式。平衡常数取决于所用的溶剂，主要是溶剂的碱性。如对位硝基苯基硝基甲烷在乙醇中含0.18%的酸式，在含水甲醇和吡啶中分别含0.79%和16%^[60]。

自然，叔硝基化合物不发生互变异构，并可预期它是耐碱的。但是芳香族硝基化合物，特别是多硝基化合物，对碱非常敏感，用碱处理时发生变化。例如，在甲醇溶液中对称三硝基苯和 α -三硝基甲苯与氢氧化钾反应生成暗色的加成物（参阅第157页）。在某些条件下，硝基分裂下来，形成高分子化合物。

在甲醇溶液中将苯的硝基衍生物与氢氧化钠共沸就还原成氧化偶氮化合物（第33，184，194页）。在这些条件下甲苯的硝基衍生物氧化成二苯基乙烯的硝基衍生物（第62，219，232页）。

硝基化合物的冰点降低研究^[60]和光谱研究^[17]都表明，在硫酸溶液中一硝基化合物具有弱碱性（第136页）。根据冰点测定，在100%的硫酸中，硝基甲烷有20%电离，硝基苯有40%电离。硝基苯是比硝基甲烷更强的碱。

硝基苯或对位硝基甲苯是浅黄色的，溶在硫酸中颜色就加深，而硝基甲烷和其他硝基烷烃的硫酸溶液是无色的。芳香族硝基化合物的黄色可假定是由于含有醌型环的离子结构。

伯和仲硝基化合物也与酸反应，而叔硝基化合物对酸具有相当的抵抗能力。

用亚硝酸处理伯硝基化合物时得出硝酞酸（VI）。

梅耶^[49]首先记述了生成硝酞酸的反应。将酸式的伯硝基烷用 NaNO_2 处理，随后将全部物料酸化就得到硝酞酸。按照资料[61]的意见，反应机理可用下列的多阶段过程来表示。

目 录

爆炸物的分类.....	12
参考文献.....	14

第一章 硝化和硝化剂

§ 1-1 概述	15
§ 1-2 硝酸	16
§ 1-3 硝酸与其他无机酸的混合物	18
1-3-1 早期的工作	18
1-3-2 近代的研究	22
§ 1-4 应用动力学研究来阐明硝化混合物的结构	35
§ 1-5 结论	44
参考文献.....	46

第二章 硝化理论

§ 2-1 硝化是加成反应	49
§ 2-2 硝化是复置换反应	54
§ 2-3 硝基进入的位置	57
§ 2-4 硝化过程中的副反应	65
参考文献.....	68

第三章 不常用的硝化剂和硝化方法

§ 3-1 用浓硝酸硝化烯烃和炔烃	70
§ 3-2 用稀硝酸硝化	71
§ 3-3 电解硝化	73
§ 3-4 用硝酸蒸气硝化	74
§ 3-5 二氧化氮 (NO ₂)	76
3-5-1 单用二氧化氮硝化	78
3-5-2 在有硫酸存在下用二氧化氮硝化	85
3-5-3 在有傅化催化剂存在下用二氧化氮硝化	86
3-5-4 在有活化硅胶存在下用二氧化氮硝化	87
3-5-5 用二氧化氮的光化硝化	88
§ 3-6 五氧化二氮 (硝酸酐).....	88
§ 3-7 氯化硝酰 (NO ₂ Cl)	89
§ 3-8 氟化硝酰 (NO ₂ F)	90
§ 3-9 三氧化二氮 (亚硝酸酐).....	90
§ 3-10 在有硝酸汞存在下用硝酸硝化.....	91
§ 3-11 有强氧化剂的硝化混合物.....	95

各种化合物的N—O角介于 125° 至 134° ，氮原子和氧原子间的距离介于 1.17 至 1.30 \AA 。

在用X射线研究芳香族化合物的结构中，对位二硝基苯的结构形状是研究得最为充分的化合物之一。资料〔43〕用二因次级数并投影到主平面上决定其结构。由于受技术上所能达到的精确度的限制，此阶段的所有模型都不是很清楚的。分子不是平面形的，苯环受到扭曲，N—O键的长度不同。只当1947年资料〔44〕的研究发表以后，才得到了如图44所示的确定的模型，他应用完全三维傅立叶综合法，测定的精度键长为 $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ，键角为 $\pm 2^\circ$ 。证明分子是平面的，苯环没有扭曲，N—O键的长度相等。

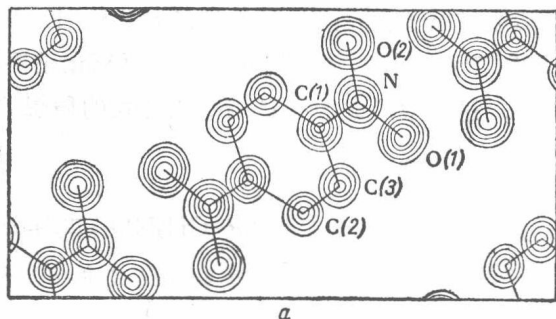


图44 对位二硝基苯的电子密度〔44〕

资料〔45〕应用傅立叶解析法和X-射线分析建立了间-二硝基苯的结构。证明苯环是正六边形，边长为 1.41 \AA ，C—N键与环不在同一平面内，而是成 15° 的角度，C—N键长为 1.54 \AA ，N—O键长为 1.20 \AA ，硝基中氧原子间的距离为 2.17 \AA 。

图46中示出了资料〔45〕确定的间位二硝基苯的结构。

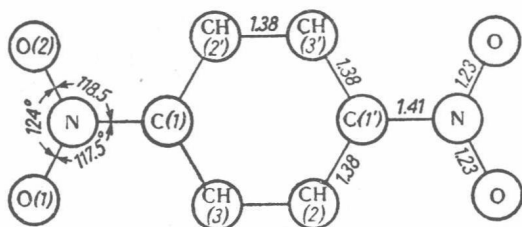


图45 对位二硝基苯的键长和键角〔44〕

含有硝基的最简单的化合物，如 NO_2 ， N_2O_4 ， HNO_3 和 NO_2^+ 已经讨论过了。硝基甲烷中N—O键长为 1.21 \AA ，键角为 127° 〔46,47〕。

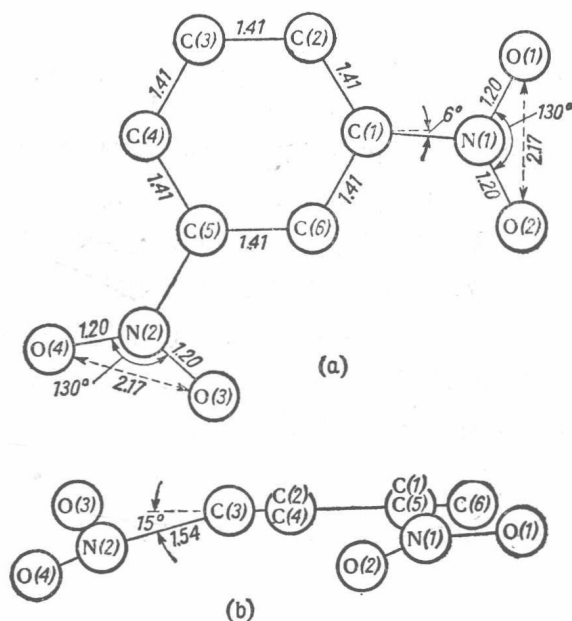


图46 间位二硝基苯的键长和键角〔45〕

§ 6-3 自由基反应	165
6-3-1 硝基化合物对聚合反应的抑制效应	167
6-3-2 用芳香族硝基化合物硬化橡胶	168
§ 6-4 硝基对于酚类和胺类的某些理化性质的影响	169
§ 6-5 硝基化合物在浓酸中的性质	170
§ 6-6 芳香族多硝基化合物的加成化合物	171
§ 6-7 硝基化合物的其他反应	174
参考文献	175

第七章 苯的硝基衍生物

§ 7-1 硝基苯	179
7-1-1 物理性质	179
7-1-2 化学性质	180
7-1-3 硝基苯的毒性	180
7-1-4 硝基苯的制造	180
§ 7-2 二硝基苯	181
7-2-1 物理性质	181
7-2-2 化学性质	183
7-2-3 二硝基苯的毒性	186
7-2-4 二硝基苯的爆炸性质	187
7-2-5 二硝基苯的制造	188
§ 7-3 三硝基苯	192
7-3-1 对称三硝基苯的物理性质	193
7-3-2 对称三硝基苯的化学性质	193
7-3-3 对称三硝基苯的爆炸性质	196
7-3-4 对称三硝基苯的制造	196
7-3-5 三硝基苯不对称异构体的制造	198
§ 7-4 四硝基苯	199
§ 7-5 六硝基苯	200
§ 7-6 苯的硝基衍生物的热化学性质	201
参考文献	203

第八章 甲苯的硝基衍生物

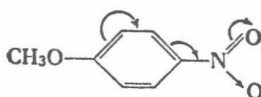
§ 8-1 甲苯的硝化	205
§ 8-2 一硝基甲苯	207
8-2-1 物理性质	207
8-2-2 热化学性质	208
8-2-3 化学性质	208
8-2-4 毒性	209
8-2-5 一硝基甲苯的制造	209
8-2-6 硝化甲苯的工业方法	212
8-2-7 异构体的分离	213
§ 8-3 二硝基甲苯	217
8-3-1 物理性质	217
8-3-2 热化学性质	218
8-3-3 化学性质	218
8-3-4 毒性	220

的稳定性来说明这一现象。这种极性结构的分子数目增多，使得接受基团（即NO₂）上负电荷增多，因而频率降低，吸收强度增加。

一些研究者发现，双键的共轭作用降低NO₂谱带的频率。资料[25, 32, 33]都报道了硝基烯发生这种现象。

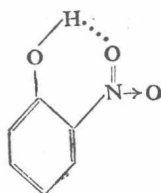
芳香族化合物中发现了类似的现象。资料[24]曾指出，当多硝基化合物中的一个硝基仍保留在平面内，而另一个硝基在空间阻碍的影响下扭出了苯环的平面，芳香共轭作用的程度就降低，并出现一个新的较高频率的谱带。

资料[34]也发现，芳香族化合物中由于共轭作用的影响，NO₂的不对称振动移向较低的频率。他们在溴化钾中测试了样品。乌尔班斯基等^[35]最近在稀溶液中试验了一些芳香族硝基化合物。发现当硝基处于另一基团的对位时，它的对称伸长形式的振动频率比间位的低。这非常可能是由于取代基与环的强共轭作用引起的；



处于邻位的硝基也给出较高的频率。如邻位-，间位和对位硝基苯甲醚的频率分别为1352, 1347和1341厘米⁻¹。对于间位和对位硝基酚，频率分别为1349和1339厘米⁻¹。

邻位硝基酚中由于硝基和酚基之间的氢键结合，硝基的频率明显地降低至1320厘米⁻¹；



资料[34]指出，在多硝基化合物中如果氢键与硝基连接，就出现多个峰。

资料[36]（表24）曾指出，处于硝基邻位的大体积取代基（如碘）的位阻效应能够降低对位硝基的振动频率。

他们认为，卤素——特别是碘——对邻位硝基产生

的强的位阻效应叠加到邻位硝基的诱导效应上，使对位硝基的振动频率降低。这是与某些研究者^[37]的观测相符的，这些观测发现三硝基氯苯中对位C—N键明显地缩短了(1.38 Å)，接近于双键的数值，而邻位的C—N键仍是正常长度(1.46 Å)。

在2,4,6-三硝基苯甲酸中，所有硝基的振动频率保持不变(1553厘米⁻¹)，但是由于硝基的存在，使羧基中C=O的频率增加到1733厘米⁻¹(苯甲酸中为1698厘米⁻¹)。根据资料[36]的意见，这是因为在硝基影响下发生的羧基面外变形振动引起的。

表 24

物 质	不对称振动(厘米 ⁻¹)	硝 基 的 位 置
对称三硝基苯	1558	邻位-和对位-
三硝基氯苯	1550 1560	对位- 邻位-
三硝基碘苯	1543 1558	对位- 邻位-

10-1-2	二硝基间位二甲苯的异构体 (DNX).....	303
10-1-3	三硝基间位二甲苯的异构体 (TNX).....	303
10-1-4	邻位-和对位二甲苯的一硝基衍生物.....	306
10-1-5	邻位-和对位二甲苯的二硝基衍生物.....	306
10-1-6	邻位-和对位二甲苯的三硝基衍生物.....	306
10-1-7	三硝基二甲苯 (TNX) 的制造.....	308
§ 10-2	苯的其他高级同系物的硝基衍生物	314
10-2-1	三甲苯的硝基衍生物	314
10-2-2	乙苯的硝基衍生物	315
10-2-3	硝基溶剂油	316
10-2-4	六硝基二苯基乙烯	316
10-2-5	联苯的硝基衍生物	317
10-2-6	混合物的硝化	317
§ 10-3	聚合物的硝基衍生物	318
10-3-1	硝基聚苯乙烯	318
参考文献.....		320

第十一章 萘的硝基衍生物

§ 11-1	概述	322
§ 11-2	萘的一硝基衍生物	325
§ 11-3	萘的二硝基衍生物	326
11-3-1	物理性质	326
11-3-2	工业产品的成分	327
11-3-3	化学性质	328
§ 11-4	萘的三硝基衍生物	329
11-4-1	三硝基萘异构体的化学性质	330
11-4-2	α -和 γ -异构体的结构	330
11-4-3	三硝基萘的爆炸性质和用途	331
§ 11-5	萘的四硝基衍生物	331
§ 11-6	四硝基萘的结构	332
§ 11-7	硝基萘的热化学性质	333
§ 11-8	萘硝化时的副反应	333
§ 11-9	萘的硝基衍生物的制造	335
11-9-1	将萘硝化成一硝基萘	335
11-9-2	将萘硝化成二硝基萘	337
11-9-3	将硝基萘硝化成二硝基萘 (法国法).....	338
11-9-4	将硝基萘硝化成三硝基萘 (法国法).....	339
§ 11-10	2-甲基-1-硝基萘	340
参考文献.....		341

第十二章 卤代苯的硝基衍生物

§ 12-1	氯苯的硝基衍生物	342
12-1-1	氯苯的一硝基衍生物	343
12-1-2	氯苯的二硝基衍生物	344
12-1-3	邻位-和对位硝基氯苯的制造.....	347
12-1-4	对位硝基氯苯硝化成2, 4-二硝基氯苯.....	348
12-1-5	将氯苯硝化成二硝基氯苯 (格里斯海姆法).....	349

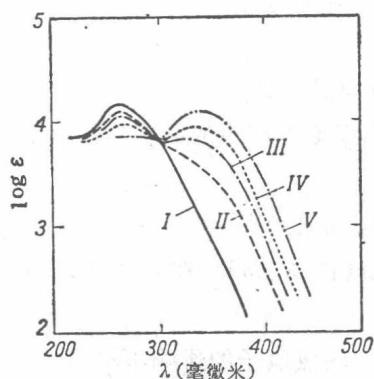


图42 2,4-二硝基甲苯在各种浓度硫酸中的吸收光谱^[17]

I—99.0; II—102.74; III—105.46;
IV—107.30; V—114.5% H₂SO₄.

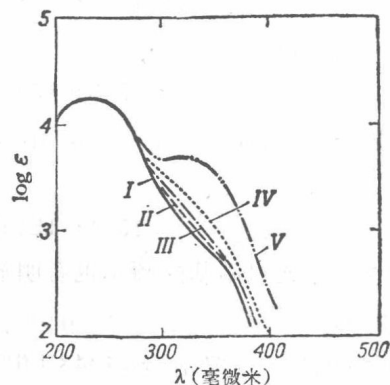


图43 2,4,6-三硝基甲苯在各种浓度硫酸中的吸收光谱^[17]

I—99.0; II—102.1; III—105.5;
IV—108.3; V—114.5% H₂SO₄.

5-1-2 红外吸收光谱

硝基在红外区产生二条高强度的谱带：一个接近6.4微米 (1563厘米^{-1})，表征硝基 $\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 键的不对称振动 (I)，另一个接近7.4微米 (1351厘米^{-1})，表征硝基 $\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 键的对称振动 (II)：



另外，硝基还有4.0~4.17微米 ($2500\sim 2398\text{厘米}^{-1}$) 的振动^[19]，但是根据资料^[19]的意见，它们对于鉴别的意义不大。

在研究了接近35种硝基化合物的基础上，资料^[19]区别了脂肪族硝基化合物中伯、仲、叔硝基的振动 (表23)。

表 23

硝基化合物	振 动			
	不 对 称		对 称	
	微 米	厘 米 ⁻¹	微 米	厘 米 ⁻¹
伯	6.45 ± 0.01	1550 ± 2	7.25 ± 0.02	1379 ± 3
仲	6.45 ± 0.01	1550 ± 2	7.37	1357
叔	6.51 ± 0.01	1536 ± 2	7.41 ± 0.02	1348 ± 3

从这些数据能够看出，硝基谱带的位置决定于硝基是伯、仲，还是叔的。

上述研究的结果，同时总结了几个研究者早期得到的数据^[20~23]。

对伯、仲硝基的脂肪族化合，资料^[24]给出的数据为：

15-4-1	四硝基苯酚	403
15-4-2	五硝基苯酚	404
§ 15-5	甲酚的硝基衍生物	404
15-5-1	2, 4, 6-三硝基间位甲酚	405
15-5-2	三硝基间位甲酚的制造	406
§ 15-6	芳基苯酚的硝基衍生物 3-羟基联苯的硝基衍生物	407
§ 15-7	多元酚的硝基衍生物	407
15-7-1	二硝基间苯二酚	408
15-7-2	三硝基间苯二酚 (斯蒂芬酸)	409
15-7-3	三硝基间苯三酚	412
15-7-4	二硝基邻苯二酚	412
参考文献	413

第十六章 苦味酸醚

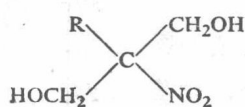
§ 16-1	三硝基苯甲醚	414
16-1-1	物理性质	414
16-1-2	化学性质	415
16-1-3	毒性	415
16-1-4	爆炸性质	416
§ 16-2	三硝基苯甲醚的制造	416
§ 16-3	四硝基苯甲醚	417
§ 16-4	三硝基苯乙醚	417
§ 16-5	二苯醚的多硝基衍生物	418
16-5-1	五硝基二苯醚	418
16-5-2	六硝基二苯醚	419
§ 16-6	各种酚醚的硝基衍生物	420
§ 16-7	六硝基二苯基硫	421
§ 16-8	六硝基二苯基碲	422
参考文献	422

第十七章 苯胺的硝基衍生物

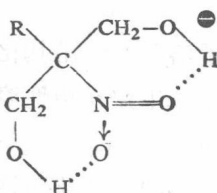
§ 17-1	苯胺的一硝基衍生物	424
§ 17-2	苯胺的二硝基衍生物	424
§ 17-3	三硝基苯胺 (苦基胺)	425
§ 17-4	四硝基苯胺	427
§ 17-5	五硝基苯胺	428
§ 17-6	六硝基二苯胺	428
17-6-1	物理性质	429
17-6-2	化学性质	429
17-6-3	爆炸性质	430
§ 17-7	黑喜儿的制造	430
§ 17-8	咪唑的硝基衍生物	432
17-8-1	四硝基咪唑	432
17-8-2	1, 3, 6, 8-四硝基咪唑的制造	433
17-8-3	1, 2, 6, 8-四硝基咪唑的制造	434
§ 17-9	三硝基苯胺的酰胺衍生物	434

还研究了与对硝基苯胺或对位硝基二甲基苯胺稠合的脂环的影响^[9,10]。它们减低硝基谱带和接近 370~390 毫微米谱带的强度。

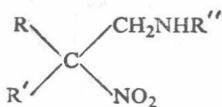
据研究^[11]，当硝基与二个羟基或一个胺基以氢键连结时，如 Ia 和 IIa，在这种影响下，脂肪族化合物中硝基的谱带（约 270 毫微米）大大地减弱，或甚至消失。



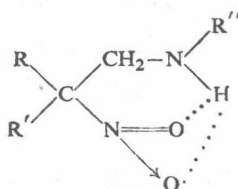
I



Ia (形成氢键)



I



Ia (形成氢键)

结果使得化合物 I 和 II 的吸收曲线没有最大值，而只有一些肩形（图40）。与原来的硝基烷烃比较，它们移向较长的波长（红移效应）。

如1-硝基丙烷在 270 毫微米处显出极大值，而由它与二分子甲醛加成得到的二元醇（I）在 280 毫微米处显出弯曲。将其它的硝基烷烃相应地转变成硝基二元醇，也观察到8~20毫微米的移动。

必须注意到二个羟基使一个硝基的吸收最大值的强度降低，将它转变成一个肩形。一个伯胺基和一个仲胺基分别产生与二个羟基和一个羟⁻基相同的效果。

换言之，一个氮上的氢原子能与一个硝基形成一个六元环，其产生的影响大到与二个羟基上的氢原子所产生的相同。

在降低硝基极大值的强度上，羟基与胺基之间的差别是由于胺基的推电子能力较强。胺基的影响要强得多，可以说明（根据乌尔班斯基）此氢键主要具有静电的特性。

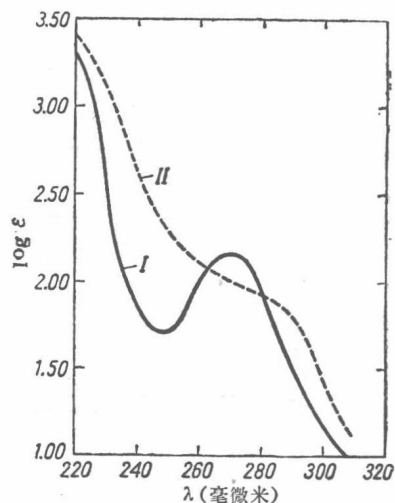


图40 硝基烷（I）、硝基二元醇和脂肪族胺基硝基化合物的吸收光谱^[11]

● 原书 171 页，此处为 $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_2\text{-O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{N}=\text{O} \\ | \quad \vdots \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ ，当系排版错误，今予以改正。——译者

● 原书第171~172页，该句为一个伯胺基与一个仲胺基分别产生与二个硝基和一个硝基相同的效果。应将硝基改为羟基。——译者

爆炸物的分类

可以从化学观点和根据用途对爆炸物进行分类。从化学的观点出发可以分为化学上的化合物和混合物二类。

前者又分成：

(1) 硝基化合物

(2) 硝酸酯

(3) 硝胺

(4) 氯酸和高氯酸的衍生物

(5) 叠氮化合物

(6) 可以发生爆炸的各种化合物，如雷酸盐，乙炔化合物，含多量氮的化合物、诸如特屈拉辛，过氧化物和臭氧化物等。

如果化合物的分子中含有某些使之具有爆炸性质的基团，它们就成为爆炸物。资料〔1〕首先企图系统地解决分子的爆炸性与其结构之间的关系。指出在爆炸性化合物的分子有下列的基团存在：

O—O，存在于过氧化物、臭氧以及臭氧化物中；

O—Cl，存在于氯酸及高氯酸盐（酯）中；

N—Cl，存在于氮的氯化物中；

N=O，存在于硝基化合物、硝酸酯以及硝酸盐中；

N=N，存在于偶（重）氮化合物、叠氮氢酸及其盐和酯中；

N=C，存在于雷酸盐及腈化物中；

C≡C，存在于乙炔及乙炔化物中。

近来有人⁽²⁾在建立爆炸性质及结构之间的关系方面作了进一步的努力，与染料中提出的生色团和助色团以及化学药物治疗方面提出的毒性团和助毒团的方式一样，提出了“爆炸团”和“助爆团”的理论。

按照资料〔2〕的观点，任何物质的爆炸性决定于一定的结构上的组合，称之为爆炸团。助爆团的作用是加强或改变爆炸团的爆炸性质。

爆炸团可以分成八类：

(1) 无机物和有机物中的—NO₂和—ONO₂；

(2) 无机和有机叠氮化物中的—N=N—和—N=N=N—；

(3) —NX₂，如NCl₃（X—卤素）；

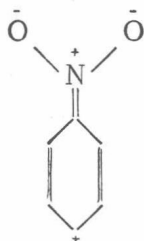
(4) 雷酸盐中的—N=C；

(5) 无机物和有机物中的氯酸盐（酯）—OCIO₂和高氯酸盐（酯）—OCIO₃；

(6) 无机物和有机物中的—O—O—和—O—O—O—；

(7) 乙炔和金属乙炔化物中的—C≡C—；

硝基化合物的X射线分析，也证明硝基是对称结构的，这将在第140至142页叙述。同样地，硝基苯的结构可表示如下：



此结构式包含一个醌型环，这可说明硝基化合物呈淡黄色。关于芳香族化合物的醌型结构问题，将在第138，171页讨论。

5-1-1 可见光和紫外吸收光谱

硝基是一个发色团。它在光谱的紫外区产生吸收带。带的位置和强度决定于几个因素，这将在以后讨论。

就最简单的硝基化合物来说，该基团产生的吸收带对应于下列数值。对于脂肪族硝基物，如硝基甲烷、硝基乙烷、1-和2-硝基丙烷，为260~270毫微米，消光系数 $\epsilon = 40 \sim 120$ （根据资料〔1〕，对于较高级的硝基烷为274~278毫微米， $\epsilon = 24 \sim 41$ ）。对于芳香族硝基化合物，如硝基苯为250~260毫微米， $\epsilon = 9000 \sim 10000$ 。韩茨等⁽²⁾早期的研究工作表明，当伯、仲硝基具有酸式结构时，最大值就消失。

在芳香环上大量硝基的影响下，硝基的吸收最大值能够移动，强度也能改变。

一些研究者^(3~5)研究了硝基苯转变成三硝基苯所发生的改变。他们都取得了相同的结果。资料〔6〕给出了

这些化合物在醇溶液中的数据如下（表19）。

表 19

物	质	$\lambda_{\text{极大}}$ (毫微米)	$\epsilon_{\text{极大}}$
硝基苯		260	8130
间位二硝基苯		235	17400
对称三硝基苯		225	25700
三硝基甲苯		低于 220	超过15800

三硝基甲苯的数据说明了，由于围绕苯环取代基的聚集的位阻效应。

有人⁽⁶⁾详细地研究了位阻效应对于芳香族硝基化合物吸收光谱的影响。他们研究了烷基对吸收光谱曲线的影响。由这些曲线可以看出，邻位的烷基取代基使硝基吸收带的强度降低（将硝基苯的吸收光谱与邻位硝基甲苯、邻位硝基异丙基苯，邻位硝基叔丁基苯的比较）。烷基愈大，影响愈强。如邻位硝基叔丁基苯的光谱中，硝基的谱带就完全消失。分子中有三个甲基存在产生类似的效果，这可由硝基对称三甲苯的光谱看出（图38）。

最近有人⁽⁷⁾系统地研究了硝基化合物的紫外吸收光谱。将二硝基苯异构体的光谱进行比较以后，他作出结论，位阻效应使得邻位二硝基苯的光谱与其它两种异构体产生显著的差别（表20）。

参 考 文 献

1. H. VAN'T HOFF, according to H. BRUNSWIG, *Explosivstoffe*, p. 17, Barth, Braunschweig, 1909.
2. V. PLETS, *Zh. obshch. khim.* 5, 173 (1953).
3. W. C. LOTHROP and G. R. HANDRICK, *Chem. Revs.* 32, 419 (1948).
4. A. SCHMIDT, *Chimie et Industrie* 67, 253 (1952).
5. A. STETTbacher, *Angew. Chem.* 30, 269 (1917); *Die Schiess- und Sprengstoffe*, Barth, Leipzig, 1919.
6. D. SMOLEŃSKI and W. CZUBA, *Zeszyty Nauk. Polit. Wroclawskiej, Chemia* 7, 3 (1955).
7. L. WÖHLER and O. WENZELBERG, *Angew. Chem.* 46, 173 (1933).

第五章 硝基化合物概述

硝基化合物是硝基直接与碳原子连结的物质：



证明硝基确实与碳连接的事实是硝基化合物能还原生成伯胺：



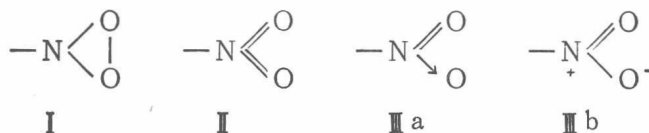
根据碳原子上是否有氢原子以及氢原子的多少，分成伯、仲、叔硝基化合物：



所有芳香硝基化合物都是叔碳衍生物。脂肪族或芳基-脂肪族硝基化合物可以是伯、仲、叔碳的衍生物。

§ 5-1 硝基的结构

硝基的结构是许多讨论的主题，文献中能够找到三种式子：



其中的第一个早被放弃，因为像硝基那样稳定的基团很难以不稳定的三环存在。而且这个式子也不能说明伯硝基化合物中存在的，类似于 CH_2CO 系统的互变异构作用：



式 II 中的氮原子周围有 10 个电子，共价数为 5。所有 5 个价键都是普通的非极性键。现在还没有象 $\text{N}(\text{CH}_3)_5$ 型的共价数为 5 的氮的化合物。另一方面，式 III 中氮的共价数为 4，被电子八隅体所包围。其中一个氮原子与一个氧原子以配价键（半极性键）连结。

硝基化合物的分子折射率数据可以作为式 III 的证据。式 III 中的键的分子折射率(6.708)与实验数据(6.761)符合。

现在普遍接受了式 III。但是还有一些困难，如根据硝基化合物的偶极矩测定，证明硝基是沿氮原子的中心键对称的

