

**Е.Ю. Орлова**

**Химия и технология бризантных  
взрывчатых веществ**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
Е11

Е11 **Е.Ю. Орлова**  
Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова – М.: Книга по Требованию, 2023. – 392 с.

**ISBN 978-5-458-26570-6**

Книга состоит из трех частей, охватывающих три важнейших класса индивидуальных взрывчатых веществ. В первой части описываются нитросоединения, во второй - нитроамины и в третьей - эфиры азотной кислоты. В первых главах каждой части освещаются общие свойства взрывчатых веществ данного класса и теоретические основы процесса их получения.

**ISBN 978-5-458-26570-6**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2023  
© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



## ВВЕДЕНИЕ

Взрывчатыми веществами (ВВ) называются системы, склонные под влиянием внешнего воздействия к чрезвычайно быстрому химическому превращению, сопровождающемуся выделением большого количества тепла и высоконагретых газов, которые способны совершать работу перемещения или разрушения. В отличие от сгорания обычных топлив, реакция взрыва ВВ протекает без участия кислорода воздуха.

Взрывчатые вещества являются концентрированными источниками энергии и поэтому широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Старейшей областью применения их является горная промышленность. В настоящее время ВВ используются в строительной, торфяной, нефтяной и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве. Взрывчатые вещества широко применяются в военном деле и поэтому особого развития эта отрасль промышленности достигла в период второй мировой войны.

Технология взрывчатых веществ изучает методы и процессы производства этих веществ. Технологическое оформление процессов производства ВВ базируется на свойствах исходных, промежуточных и конечных продуктов и определяется характером протекающих реакций (тепловой эффект, газовыделение и т. п.).

Факторы, обуславливающие технологическое оформление процесса производства взрывчатых веществ, разнообразны, и построение наименее опасного и вместе с тем наиболее экономичного процесса возможно только с учетом этих факторов.

При разработке технологии, выборе сырья, аппаратуры, оборудования и инструмента все опасные операции необходимо выделять особо и предусматривать при их выполнении необходимые профилактические меры. На опасных операциях должны широко использоваться контрольно-измерительные автоматические приборы, электронная техника и автоблокировка, что способствует также правильному ведению технологического процесса. Полная автоматизация, включающая автоматический контроль и автоматическое управление, обеспечивает надежность и безопасность работы.

### 1. Возникновение и развитие производства взрывчатых веществ

Промышленность взрывчатых веществ возникла во второй половине девятнадцатого века, но значительное развитие она получила лишь в двадцатом столетии на базе бурного роста основной химической промышленности, а также коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности — источников органического сырья для основных бризантных ВВ.

Первыми возникли производства нитратов спиртов — пироксилина и нитроглицерина. В конце XIX и начале XX вв. на вооружение были приняты нитропроизводные ароматических соединений (пикриновая кислота, тротил, тетрил и др.), свойства которых делали значительно менее опасными их производство и обращение с ними. Последнее об-

стоятельство позволило широко применять их для снаряжения снарядов.

В период подготовки к первой мировой войне страны, развязавшие ее, заготовили большое количество боеприпасов. Однако расход снарядов оказался более значительным, чем это предполагалось. Стало ясно, что именно артиллерийский огонь является самым губительным и наносит наибольшие потери.

Расход боеприпасов за период 1870—1918 гг. приведен в табл. 1.

Таблица 1

Период	Страна	Количество снарядов млн. т
1870—1871 (франко-прусская война)	Пруссия	0,65
1904—1905 (русско-японская война)	Россия	0,90
1914—1918 (I мировая война)	Россия	50
То же	Австро-Венгрия	70
:	Англия	170
:	Франция	190

Большой расход боеприпасов во время первой мировой войны вызвал рост промышленности взрывчатых веществ. На вооружение были приняты многие полинитросоединения ароматических углеводородов, получающихся при коксовании каменного угля и пиролизе нефти. Чтобы удовлетворить возросшие потребности во взрывчатых веществах, для снаряжения снарядов стали широко применять смеси главным образом на основе аммонийной селитры.

Вторая мировая война потребовала еще большего количества ВВ. Расход их значительно превысил расход во время первой мировой войны. Так, например, в 1910 г. мировое производство ВВ составляло 390 тыс. т, а во время второй мировой войны только в Германии производство ВВ было значительно выше, что видно из табл. 2.

Таблица 2

Германия, годы	Производство в тыс. т	
	ВВ (в том числе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )	порох
1942	283,0	150
1943	410,0	238
1944	495,6	258

Однако и эти размеры производства ВВ в Германии не покрывали потребности фронта, которая составляла 600 тыс. т в год. Как видно из приведенных данных, эта цифра не была достигнута. Ее пытались достичь широким суррогатированием. Недостающее количество ВВ (около 10 тыс. т в месяц) было заменено поваренной солью (для снаряжения артиллерийских снарядов использовалась смесь из 50% тротила, 46% поваренной соли и 4% специального эмульгатора).

В связи с острым недостатком взрывчатых веществ делались попытки расширить их номенклатуру путем использования новой сырьевой базы, однако попытки эти успеха не имели. Следует упомянуть лишь о нитрогуанидине, производство которого в 1944 г. составляло 2000 т в месяц. Однако нитрогуанидин широкого применения как взрывчатое вещество не получил, а применялся главным образом в пороховой промышленности.

Таким образом, несмотря на значительное расширение масштабов производства, германская промышленность не справилась с задачей

снабжения армии высококачественными взрывчатыми веществами в достаточных количествах.

В США за время второй мировой войны было изготовлено 331 млн. снарядов, 377 млн. мин, 5,9 млн. т авиабомб и десятки миллионов тонн прочих боеприпасов.

Основным бризантным взрывчатым веществом во время второй мировой войны явился тротил. Если в первую мировую войну наряду с тротилом применялись в значительных количествах и другие нитропроизводные ароматических углеводородов, то во вторую мировую войну тротил или взрывчатые смеси на его основе (аммониты, сплавы тротила с гексогеном и др.) использовались особенно широко. Так, удельный вес производства тротила в германской промышленности составлял более 50% производства всех ВВ, что наглядно видно из табл. 3 [1].

Таблица 3

ВВ	Производство за июнь 1943 г. т	Производство, планиро- вавшееся на июнь 1944 г. т
Тротил	16 600	21 000
Гексоген	2 470	7 000
Пикриновая кислота	280	400
Тэн	820	1 400
Тетрил	16	30
Гексанитродифениламин	650	950
Динитробензол	1 380	5 000
Всего	22 216	35 780

Эти данные показывают, что широкое применение во время второй мировой войны приобрели наиболее мощные взрывчатые вещества — гексоген и тэн, которые в первой мировой войне не применялись. Особенно большое внимание было уделено развитию промышленности этих веществ в странах, не обеспеченных в достаточной мере собственными источниками сырья для производства ВВ на базе ароматических соединений. Например в Италии гексоген и тэн начали изготавливать в массовом масштабе уже в 1932—1933 гг. Оба эти вещества использовались итальянцами для снаряжения боеприпасов не только в чистом или флегматизированном виде, но и в смесях с аммонийной селитрой. В Германии гексоген широко применяли для снаряжения бронесбойных и кумулятивных снарядов. Тэн и гексоген производили также во Франции, Чехословакии, Англии, Канаде, США.

Вторая мировая война, подобно первой вновь потребовала широкого перехода на суррогатное снаряжение артиллерийских боеприпасов, и это в свою очередь заставило придать большую силу детонирующим приспособлениям, капсюлям-детонаторам и детонаторам. В них стали применять наиболее мощные ВВ — тэн и гексоген.

## 2. Классификация бризантных взрывчатых веществ

В настоящее время известно большое количество бризантных взрывчатых веществ, однако практическое значение имеют лишь немногие из них.

Взрывчатые вещества могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Примерами твердых ВВ являются тротил, пикриновая кислота, пироксилит; жидких — нитроглицерин, нитроглицоль, раствор нитробензола в азотной кислоте, газообразных — смесь водорода с кислородом, метана с воздухом. Практическое применение в качестве ВВ в технике и в военном деле имеют только твердые и жидкие ВВ.

По применению ВВ можно разбить на четыре группы: 1) инициирующие ВВ; 2) бризантные ВВ; 3) метательные ВВ или пороха; 4) пиротехнические составы. В настоящей книге рассматриваются только бризантные ВВ.

По составу бризантные ВВ разделяют на две большие группы: химические соединения и взрывчатые смеси.

В первую группу входят следующие важнейшие классы ВВ:

а) нитросоединения — органические соединения, содержащие одну или несколько групп  $C-NO_2$ . Наибольшее значение имеют полинитропроизводные ароматических соединений. Значительная часть нитросоединений алифатических углеводородов также является ВВ, но лишь немногие из них имеют практическое значение;

б) нитроамины — органические соединения, содержащие группы  $N-NO_2$ ;

в) эфиры азотной кислоты — органические соединения, содержащие группы  $O-NO_2$ . В качестве ВВ применяются азотнокислые эфиры спиртов и углеводов;

г) соли азотной кислоты. Наибольшее применение имеет нитрат аммония ( $NH_4NO_3$ ), а также нитраты органических оснований (гуанидина, мочевины, метиламина и др.).

Вторую группу составляют взрывчатые смеси, содержащие и не содержащие ВВ.

К важнейшим классам взрывчатых смесей, содержащим взрывчатые компоненты, относятся:

а) аммониты или аммонийноселитренные ВВ, состоящие из смеси аммонийной селитры с нитросоединениями;

б) сплавы и смеси нитросоединений;

в) нитроглицериновые ВВ (динамиты);

г) хлоратные и перхлоратные ВВ — смеси солей хлорноватой или хлорной кислот с нитросоединениями и др.

В состав смесей, состоящих из невзрывчатых компонентов, входят горючие вещества и соединения, содержащие значительное количество кислорода или другого окислителя. Реакция взрыва в этом случае заключается в окислении элементов, входящих в горючие вещества, кислородом, содержащимся в окислителях. Взрывчатые смеси из невзрывчатых компонентов могут быть разбиты на следующие классы: а) дымные пороха — смеси селитры и угля; б) окисливцы — смеси жидкого кислорода с горючими веществами; в) смеси концентрированной азотной кислоты или другого жидкого окислителя с горючими веществами.

Из взрывчатых смесей наибольшее значение имеют аммонийноселитренные ВВ.

Артиллерия предъявляет очень жесткие требования к бризантным ВВ. Они должны обладать большой мощностью, быть безопасными в обращении, иметь достаточную чувствительность к начальному импульсу, быть стойкими при хранении. Кроме всего перечисленного, бризантное ВВ, принятое на вооружение, должно быть обеспечено сырьевой базой и метод производства его должен быть достаточно прост и безопасен.

Применяемые в настоящее время взрывчатые вещества далеко не в полной мере удовлетворяют перечисленным требованиям и поэтому изыскание новых мощных взрывчатых веществ, обладающих указанными выше свойствами, является важной задачей ученых и инженеров, работающих в этой области. Одновременно актуальна и проблема усовершенствования технологии производства ВВ с целью снижения опасности их изготовления и повышения производительности труда, и как следствие — снижение себестоимости продукта

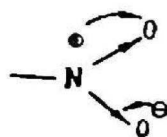


# ЧАСТЬ I

## I. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

---

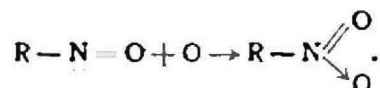
*Нитросоединениями* называют вещества, содержащие нитрогруппы ( $\text{NO}_2$ ). В них азот соединен непосредственно с углеродным атомом молекулы. Оба атома кислорода в нитрогруппе равноценны и поэтому структурная формула выглядит следующим образом:



Однако в настоящее время нитрогруппе приписывают строение



Такое строение становится понятным, если предположить, что нитрогруппа образуется из нитрозогруппы по схеме.



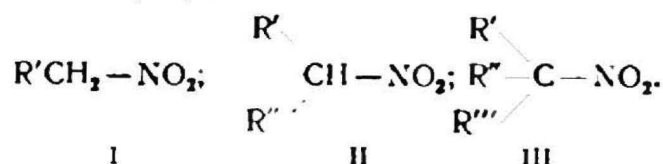
При этом между атомом азота и вторым атомом кислорода возникает электростатическое взаимодействие, так как атом азота затратил на создание валентной связи не один электрон из своей внешней оболочки, как это происходит при возникновении обычной ковалентной связи, а два и, таким образом, приобрел один положительный элементарный заряд; атом же кислорода не только не отдал ни одного электрона для образования связывающего его с азотом дублета, но получил при этом один электрон свободной пары азота, т. е. приобрел один элементарный отрицательный заряд. Таким образом, связь азота со вторым атомом кислорода является семиполярной связью.

Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты  $\text{R}-\text{ONO}$ , в которых содержится изомерный нитрогруппе одновалентный остаток  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ .

Нитрогруппа обычно усиливает кислотные свойства органических соединений, придавая или усиливая полярность. Наличие нитрогрупп затрудняет проведение реакций нитрования, сульфирования, хлорирования, Фриделя-Крафтса и т. п. В нитросоединениях ароматического ряда нитрогруппа направляет заместители главным образом в мета-положение.

По числу нитрогрупп нитросоединения подразделяются на моно-, динитросоединения и т. д. Мононитросоединения жирного ряда  $\text{R}-\text{NO}_2$

в зависимости от типа радикала разделяются на первичные (I), вторичные (II) и третичные (III):



Нитросоединения ароматического ряда образуют различные изомеры, отличающиеся друг от друга взаимным расположением нитро- и других групп в бензольном ядре.

### Глава первая

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Полинитросоединения ароматического ряда, такие как тринитротолуол, тринитроксидол, тринитрофенол и др., являются взрывчатыми веществами и нашли широкое применение на практике. Связь  $\text{C}-\text{NO}_2$  достаточно прочна, что и обуславливает высокую стойкость нитросоединений (например, тротил не разлагается при температуре до  $150^\circ$ ). Основные взрывчатые вещества этого класса сравнительно мало чувствительны. Все полинитросоединения ароматического ряда — твердые вещества, что делает удобным применение их в различных видах боеприпасов и особенно снарядах.

Исходными материалами для ВВ этого класса являются ароматические углеводороды, фенолы и нитрующие смеси. Ароматические углеводороды в значительных количествах получают непосредственно в коксохимической и нефтяной промышленности, а фенолы получают главным образом синтетически из бензола — также продукта коксохимической и нефтяной промышленности. Синтез нитросоединений не представляет больших затруднений. Несколько более сложен и требует особых мер предосторожности синтез нитросоединений фенолов, вследствие их некоторых специфических свойств.

Нитросоединения ароматического ряда получают нитрованием соответствующих соединений серно-азотной кислотной смесью. Технический нитропродукт редко бывает чистым веществом. Обычно при его получении образуется смесь нескольких изомеров.

Мононитросоединения широко применяются в анилино-красочной промышленности как исходные продукты для получения соответствующих аминов. В промышленности взрывчатых веществ их готовят также в больших количествах, так как они являются, кроме того, промежуточными продуктами для производства полинитросоединений — основных бризантных ВВ. Как самостоятельный продукт мононитросоединения ранее добавляли к взрывчатым тринитросоединениям. Например, мононитронафталин применялся в сплаве с пикриновой кислотой для ее флегматизации. Мононитросоединения не обладают взрывчатыми свойствами.

Динитросоединения обладают взрывчатыми свойствами. Некоторые из них используют во взрывчатых смесях; самостоятельно же, как взрывчатые вещества, они не применяются. Тринитросоединения, как отмечено выше, являются взрывчатыми веществами. Тетранитросоединения также являются взрывчатыми веществами, но менее стойкими и более чувствительными к механическим воздействиям, поэтому практического значения они, как правило, не имеют.

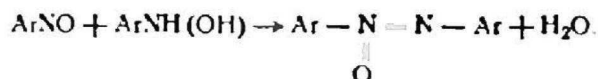
Взрывчатые вещества класса нитросоединений обладают рядом общих свойств. Характерной реакцией для них является реакция восстановления



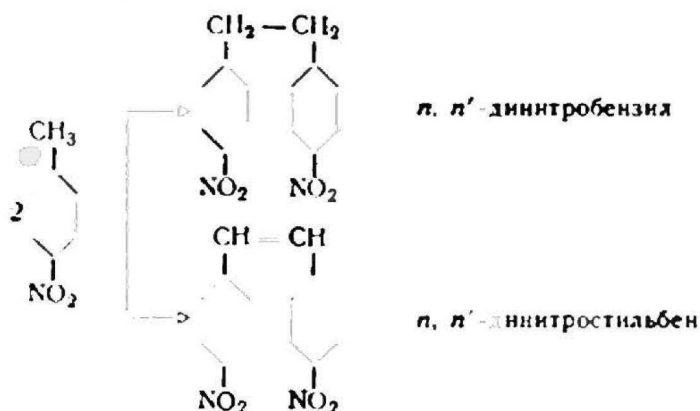
Восстановление нитросоединений протекает в несколько промежуточных стадий. В кислой среде восстановление идет энергично — в начале до нитрозосоединения, а затем до производного гидроксиламина, при дальнейшем восстановлении которого образуется амин:



В щелочной среде восстановление идет менее энергично; конечными продуктами его являются нитрозосоединение и производное гидроксиламина, конденсирующиеся в азоксисоединение:



В некоторых случаях при восстановлении нитрогрупп, связанных с ароматическим ядром, реакция протекает особым образом. Так, если восстанавливающиеся нитросоединения содержат метильную группу в пара-положении к нитрогруппе, один или два атома водорода метильной группы отщепляются, при этом образуются производные дибензила и стильбена [2].



С разбавленной серной кислотой нитросоединения не взаимодействуют, с концентрированной же образуют солеобразные ионные соединения, например  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{N}} \equiv \overset{-}{\text{O}} \right] \text{HSO}_4$ . Аналогичным образом они реагируют с хлористым алюминием и подобными ему веществами. Мононитросоединения более легко реагируют с серной кислотой, чем ди- и тринитросоединения. Образование комплексов с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  затрудняет их нитрование, а с  $\text{AlCl}_3$  — алкилирование и ацилирование по реакции Фриделя Крафта.

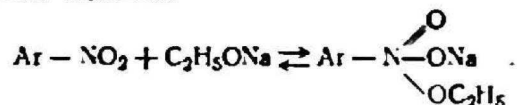
Полинитросоединения в связи с накоплением кислотных нитрогрупп способны реагировать с едкими щелочами, алкоголями, амином, с образованием окрашенных продуктов хинондного строения. На этом основано качественное открытие нитросоединений по реакции Яновского, установившего, что растворы нитросоединений в спирте или ацетоне со щелочами дают характерную яркую окраску (окраска нитросоединений в растворах щелочей приведена в приложении 1).

Эта реакция успешно может быть использована для отличия мононитропроизводных бензола от ди- и тринитропроизводных. Так, в присутствии ацетона и едкой щелочи мононитросоединения этого ряда раствор не окрашивают, динитросоединения окрашивают в красно-фиолетовый цвет, а тринитросоединения в кроваво-красный цвет. Цветной реакции может не быть при наличии большого числа заместителей, как например, в случае тринитромезитилена.

Изучение реакции Яновского дало возможность установить некоторые закономерности: 2,4-динитросоединения окрашивают раствор едкой щелочи в ацетоне в голубой цвет, если в орто- или пара-положении находится метильная группа; если же в этом положении находится какая-либо другая группа, образуется красное окрашивание. Ди- и тринитросоединения с иным расположением нитрогрупп образуют растворы бесцветные или окрашенные в бледно-желтый цвет.

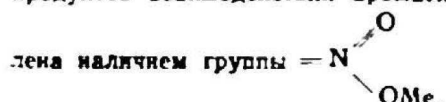
Наличие в ядре гидроксила или аминогруппы препятствует реакции. Ацилирование гидроксильной группы не дает эффекта, но введение алкоксильной группы вместо гидроксильной устраняет действие последней.

Согласно Ганчу и Кисселу [3] при взаимодействии ароматических нитропроизводных с алкоголями и спиртовыми растворами щелочей происходит образование солей, имеющих следующее строение:



Однако такое строение не объясняет окраску получаемых веществ.

Мейзенгеймер [4] предположил, что при действии спиртовых растворов щелочи бензонидная форма ядра переходит в хинондию и полученное соединение представляет соль хинолонитроновой кислоты. Позже Ганч [5] указал, что глубокая окраска продуктов взаимодействия ароматических нитросоединений с алкоголями обуслов-



И. В. Стефанович [6] выделял одно-, дву- и триметаллические производные для 2,4-динитротолуола, 2,4,6-тринитротолуола, 2,4,6-тринитро-*m*-ксилола, 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитрофенилметилнитроаминна и нашел, что указанные вещества, кроме тетрила, в безводной толуолаалкогольной среде присоединяют к молекуле нитросоединения молекулы алкоголей щелочных металлов в количестве, равном числу нитрогрупп в веществе. К тетрилу удалось присоединить только три молекулы алкоголята.

При действии щелочей в присутствии окислителей на полинитросоединения, имеющие метильную группу, получаются темно-бурые вещества сложного неоднородного состава. Кописаров [7] считает их производными дибензила и стильбена, получающимися в результате интрамолекулярного окисления и конденсации.

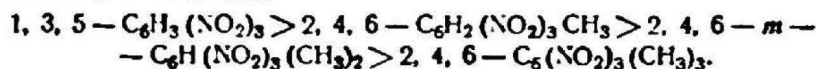
По чувствительности к удару металлические производные ароматических нитросоединений близки к инициирующим веществам, однако чувствительность к трению у них значительно меньше. Температура вспышки для некоторых из них очень низкая, например, для аммонийного производного 2, 4, 6-тринитротолуола около 50°.

Корчинский [8] показал, что при действии газообразного аммиака на нитропроизводные ароматических углеводородов в зависимости от условий обработки получают либо соли, либо продукты присоединения. При низкой температуре (порядка -10°) образуются соли, содержащие аммиака больше, чем это можно было бы ожидать по стехиометрии. Так, например, им получены следующие соли: 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH} \cdot 2\text{NH}_3$ ; 2,4,6- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} \cdot 2\text{NH}_3$ ; 2,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{COOH} \cdot 2\text{NH}_3$ ; 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{NH}_3$  и ряд других. Эти соли названы Корчинским «анормальными». Наряду с ними получают продукты присоединения.

С повышением температуры «анормальные соли» диссоциируют на аммиак и нормальные «аммонийные соли», которые при действии разбавленных минеральных кислот выделяют исходные нитросоединения. Продукты присоединения аммиака к нитропроизводным ароматических углеводородов при повышении температуры также теряют часть аммиака, но ни при действии разбавленных минеральных кислот, ни при других условиях не регенерируют исходных нитропроизводных.

Наличие влаги и низкая температура значительно повышают скорость взаимодействия с аммиаком.

По убывающей чувствительности к аммиаку исследованные соединения могут быть расположены в такой ряд:

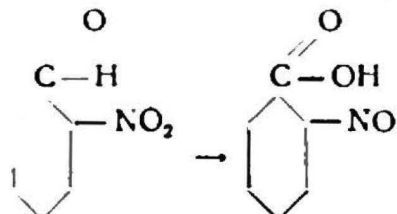


Тринитробензол при 15° почти моментально реагирует с сухим газообразным аммиаком, в тринитромезитиле совершенно не изменяется даже при многочасовом воздействии влажного газообразного аммиака при минус 15°.

Накопление нитрогрупп в ядре облегчает реакции со щелочными реагентами, при этом новый заместитель направляется в орто- или пара-положение; так, 1, 3, 5-тринитробензол легко дает при окислении в щелочной среде пикриновую кислоту, 1, 3-динитробензол с  $\text{NH}_2\text{OH}$  превращается в 1,3-динитро-2,4-дiamiнобензол. Орто- и пара-динитросо-

единения легко обменивают одну из нитрогрупп на гидроксил, алкоксил или аминогруппу при действии соответственно щелочей, алкоголей или аммиака [9].

Многие ароматические нитросоединения, особенно содержащие нитрогруппу в орто-положении к боковой цепи, чувствительны к действию света, вызывающего перемещение кислородного атома нитрогруппы. Так, например, орто-нитробензойный альдегид под влиянием света переходит почти количественно в орто-нитрозобензойную кислоту:



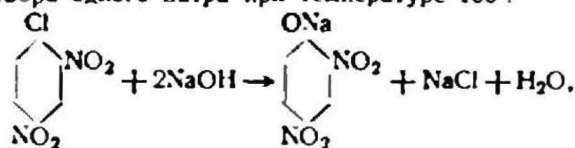
Полинитросоединения при действии света также претерпевают подобные превращения за счет нитрогрупп, стоящих в орто-положении к боковой цепи. При этом, как правило, образуются темноокрашенные продукты [10].

При действии солнечного света в течение нескольких месяцев на смесь ароматических нитросоединений с другими органическими соединениями нитросоединения проявляют свои окислительные свойства. Так, в смеси нитробензола с нафталином в этих условиях образуются следы β-нафтола, а смесь нитробензола с толуолом дает незначительное количество бензойной кислоты и пара-аминофенола. Из нитробензола и анилина получают нитрозобензол, фенилгидроксиламин, пара-аминофенол, азоксибензол и орто-оксиназобензол. При продолжительном действии света на смесь орто-нитротолуола и анилина образуется пара-аминофенол, 2-метилазоксибензол и 2-бензолазо-м-крезол. Светочувствительность нитросоединений изучалась достаточно подробно [11].

Нитрогруппа повышает кислотные свойства фенольного гидроксила и понижает основной характер аминогруппы, особенно в орто- и пара-положениях. Так, например, нитрофенолы — более сильные кислоты, чем фенолы. У полинитропроизводных ароматических амминов основность аминогруппы настолько падает, что эти соединения теряют способность к образованию солей с кислотами.

Нитрогруппа ароматических соединений способна активировать замещающие группы и водородные атомы бензольного ядра, находящиеся по отношению к ней в орто- и пара-положениях. Активирующее действие нитрогруппы выражается в ослаблении связи второй нитрогруппы или другого электроотрицательного заместителя с ядром, поэтому эти группы легко могут быть заменены другими.

Например, в динитрохлорбензоле хлор легко замещается гидроксильной группой при действии 7%-ного раствора едкого натра при температуре 100°:



в то время, как для этой же реакции в хлорбензоле требуется наличие катализатора — меди и температуры 300—375°, т. е. процесс должен проводиться в автоклаве.

С увеличением числа нитрогрупп в ядре, как правило, возрастает их подвижность, в связи с чем увеличивается возможность их замещения.

В орто-нитрофенолах и орто-нитроанилинах имеет место образование водород-

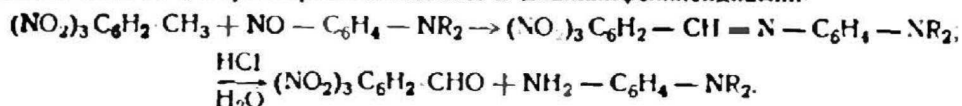
ной связи по типу  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}^+ \text{O}^- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ . вследствие этого такие соединения отличаются от

пара- и мета-изомеров более низкой температурой кипения и плавления, большей летучестью, интенсивной окраской, растворимостью в малополярных жидкостях и т. п. [12].

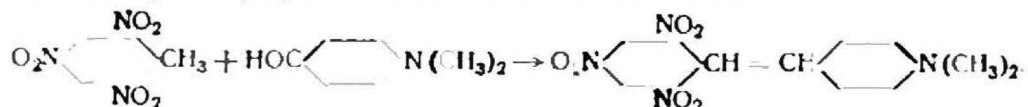


Ароматические нитросоединения обладают сильно выраженной способностью к образованию продуктов присоединения. Эта способность увеличивается при повышении числа нитрогрупп в ядре

Метилированные нитропроизводные вступают в конденсацию с ароматическими нитрозосоединениями и с альдегидами. В первом случае, например, при конденсации 2,4,6-тринитротолуола с нитрозодналкиланилином получается соединение, которое при гидролизе дает 2,4,6-тринитробензальдегид и диалкилфенилендиамина



Во втором случае образуются производные стильбена по схеме



Полинитросоединения образуют комплексы с ароматическими углеводородами, фенолами и их эфирами, с аминами и т. п. Комплексные соединения полинитросоединений, особенно пикраты, используются для идентификации ароматических соединений

Химическое строение вещества и характер заместителей влияют на взрывчатые свойства. Количество внутренней энергии возрастает с увеличением числа кислородсодержащих групп (нитро-, окси- и др.) и уменьшается при вступлении групп, не содержащих кислорода ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  и др.). Чувствительность ароматических нитросоединений к удару возрастает с увеличением числа заместителей в ядре. При этом влияние  $\text{CH}_3$  группы слабее влияния групп  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ . Повышение чувствительности к удару при введении заместителей свидетельствует об ослаблении устойчивости бензольного ядра, чем облегчается распад молекулы.

Все ароматические нитросоединения вредно действуют на нервную систему и главным образом на кровь, нарушая снабжение организма кислородом. Некоторые нитросоединения (например, динитрохлорбензол) оказывают также сильное действие на кожу, вызывая кожные заболевания (дерматиты). Степень вредного действия различных нитросоединений неодинакова. В общем случае токсичность понижается с увеличением числа нитрогрупп, а при одном и том же числе нитрогрупп при наличии в ядре метильной группы или сульфогруппы отравляющее действие уменьшается. Например, динитробензол более токсичен, чем динитротолуол или динитроксил.

Характерными признаками отравления ароматическими нитросоединениями являются головокружение, головная боль. Отравление происходит через кожу и дыхательные пути вследствие летучести нитросоединений. Средствами первой помощи при отравлении являются хинин и кислород [13].

## Глава вторая

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Подавляющее большинство принятых на вооружение бризантных взрывчатых веществ относится к классу нитросоединений.

Реакция нитрования была открыта в 1834 г. Митчерлихом, получившим нитробензол действием азотной кислоты на бензол. Практическое же значение реакция нитрования приобрела в производстве искусственных красителей после открытия знаменитым русским химиком Н. Н. Зинниным реакции восстановления нитробензола в анилин (1842 г.). По-