

精制 TNT



制备 TNT 需对甲苯进行三段硝化，其中一、二段硝化分别生成一硝基甲苯和二硝基甲苯时使用浓度为 68% 的硝酸即可，第三段硝化则需要 98% 硝酸。如果想节约成本的话，废酸可以循环利用。TNT 是各方面均很稳定的炸药，通常条件下对酸不敏感，但注意其对碱敏感，能与碱产生复杂反应。不腐蚀金属。热安定性非常好， 100°C 一下长时间不变化。TNT 受日光照射后颜色加深，性质变化，应避免日光直射。TNT 毒性较大，能通过呼吸、消化系统及皮肤进入人体，引起肝、血液和眼中毒。应做好个人防护，避免直接接触 TNT。

制备过程：

一段硝化（制备一硝基甲苯 MNT）：

原料：43ml 68% 硝酸

116ml 98% 硫酸

40ml 水

58ml 甲苯

制备步骤：

1. 配制混酸。先量取 43ml 68% 硝酸于 500ml 烧杯中，加入 40ml 水，最后小心加入 116ml 98% 硫酸。搅拌，把烧杯置于冷水浴中冷却到室温，然后改换温水浴，使混酸温度逐渐上升至 30°C 。如果当地室温已经达到 30°C ，可使用与室温温度一样的水浴，使混酸温度降至 30°C 。
2. 使混酸温度控制在 30°C 后，开始往混酸中滴加甲苯。注意，刚开始滴加甲苯时要注意控制滴加速度，不能过快，甲苯进入混酸后，并不会马上开始反应，而是大约过了 4~5 分钟后才开始反应。如果温度不上升，应该停止滴加甲苯，加大搅拌速率，同时稍微提高水浴温度，是反应液温度从 30°C 开始缓慢地上升。一般来说在强搅拌情况下，反应温度会小幅度上升。此时维持恒定的水浴温度，继续滴加甲苯。



3. 在不断搅拌的情况下，一方面控制滴加甲苯的速度，一方面控制水浴温度，使在整个滴加甲苯的过程中，温度从 30°C 缓慢上升至 50°C 。如果某段时间温度上升过快，应该及时关闭水浴加热设备，并迅速移去水浴中部分热水，代之以同等量的冷水。这个过程较考验实验者的操作技巧，总之使滴加甲苯的整个过程中，温度缓慢上升，最好有增无减，在加完 58ml 甲苯后温度维持在 50°C 。整个滴加过程中反应液逐渐由无色变为橙黄色。注意不要让反应温度超过 60°C ，否则反应副产物会进一步生成无法分解回反应物的树脂化物，使得率下降。



4. 滴加完所有甲苯后，在 50°C 左右，强搅拌 30 分钟。由于一段硝化反应是两相反应，搅拌速度控制反应温度，故应始终快速搅拌，以增大两相接触面。若产物颜色较深（樱桃红或更深），在保温过程中应逐渐变淡，否则应补加 5~10ml 98% 硝酸，以分解副产物。最后把烧杯从温水浴中取出，静置分层。上层浑浊橙黄色油状液体为一硝基甲苯，下层澄清液为硝化液。有浓厚的苦杏仁味。



5. 把混合液倒入恒压分液漏斗中，静置分层，分液，弃去下层硝化液。把上层产物倒入

200ml 烧杯中，加 10ml 水，充分振荡萃取。用 50ml 针筒吸去上层橙红色液体，剩下的橙黄色油状液体即为一硝基甲苯。将其倒入预先烘干并称重的 100ml 小烧杯中，称量，约得到成品 73.6g，得率达到 97%~98%。其中邻硝基甲苯约占 59%，对硝基甲苯约 36%，间硝基甲苯约 5%。把一硝基甲苯转移到带塞的磨口锥形瓶中储存，用于进行二段硝化制取二硝基甲苯 DNT。



二段硝化（制备二硝基甲苯 DNT）：

原料：52ml 68%硝酸

150ml 98%硫酸

4ml 水

73.6g 一硝基甲苯

制备步骤：

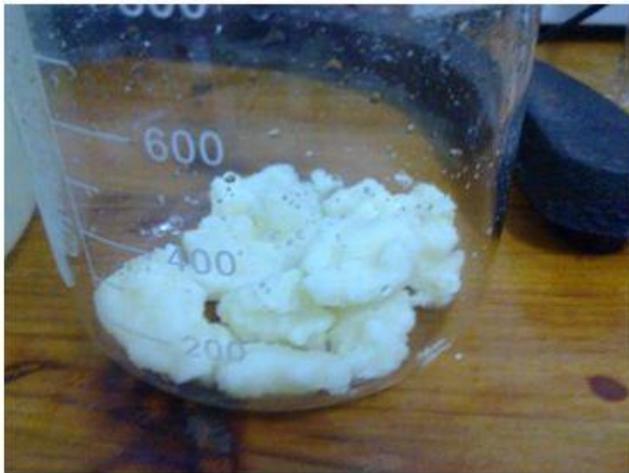
1. 类似一段硝化方法配制好混酸置于 500ml 烧杯中，水浴升温混酸到 60° C。把一段硝化得到的 73.6g 一硝基甲苯倒入 100ml 烧杯中，开始用滴管往混酸中滴加一硝基甲苯。注意上面的混酸配比是根据一硝基甲苯 73.6g 而得，若要硝化其他质量的一硝基甲苯，应按比例折算配制混酸。一硝基甲苯的硝化仍为两相反应，存在传质过程，且反应快，故加料过程需快速搅拌，以加强传质和传热。



2. 控制加料速度，同时控制水浴温度尽量保持恒定，使反应液的温度处在 70° C，可以上下小幅度摆动，一般控制得好的话，可以使温度保持在 69° C 到 73° C 之间。加料时间约为 40~50 分钟。加完料后，待温度不升反有下降趋势时，提高水浴温度，升温反应液至 85° C 附近，可控制在 80° C 到 90° C 之间，继续在此温度下搅拌 30~40 分钟。之后把烧杯从水浴中移出，自然冷却到室温。可观察到有大量淡黄色针状晶体析出，即为二硝基甲苯。刚移出水浴时二硝基甲苯为熔融状态。



3. 把反应液倒入大量冷水中稀释，余下小部分晶体析出。过滤稀释液，连同杯底凝固成块的二硝基甲苯一并回收。



4. 将所得固体加入适量 70° C 到 80° C 的热水中，使其熔融，搅拌 5 分钟，倾去上层橙色废水，洗涤两次。不断搅拌，自然冷却。过滤，得到二硝基甲苯，为淡黄色洁净晶体。晾干，称量约为 81.6g，得率约 83.6%。产物为异构体混合物，其中 2, 4-二硝基甲苯约占 75%，2, 6-二硝基甲苯约占 20%，含间位硝基的二硝基甲苯及氧化杂质约占 5%。所得 DNT 凝固点在 50° C 以上。



三段硝化（制备三硝基甲苯 TNT）：

原料：38ml 98% 硝酸

127ml 98% 硫酸

81.6g 二硝基甲苯

制备步骤：

1. 三段硝化操作难度最大。在此使用了电热套，三口烧瓶和恒压分液漏斗。和之前预先配制混酸不同，三段硝化先加硫酸，后加硝酸。往三口烧瓶中加入所有二硝基甲苯，用电热套升温至 50°C ~ 60°C 。二硝基甲苯融化，往分液漏斗中加入 127ml 硫酸，控制滴加硫酸速度，适当升温，使滴加过程温度保持 80°C ~ 90°C 。配合适当速度的电动搅拌，滴加未到一半时 DNT 就已完全溶解于硫酸中。溶液为黄色澄清液体。



2. 关闭分液漏斗阀门，往分液漏斗加入 38ml 硝酸，开始往烧瓶中小心滴加。注意控制滴加速度，不可像滴加硫酸时那么快。否则容易造成温度上升过快，最后导致冒料甚至起火。滴加硝酸的同时需要加快搅拌速度，由于硝酸量不是很多，整个滴加过程约 30 到 45 分钟，温度保持在 85°C ~ 95°C 。滴加硝酸后反应液变为棕红色浑浊液体，伴随大量氮氧化物生成。



3. 待所有硝酸加完，温度有下降趋势时，调节电热套温控旋钮，缓慢升温，使反应液温度维持在 $110^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ ，快速搅拌，保温一个小时。由于温度升高，会有更多氮氧化物气体生成。要严格控制最高温度，否则反应物已被硝酸氧化。损失与氧化反应的硝酸约占用于硝化反应硝酸量的 40%。一个小时过后，伴随缓慢搅拌自然冷却至室温，可看到混合物分层，上层油状液体即为熔融的 TNT。小心把烧杯中混合物倒入大量冷水中，大量三硝基甲苯析出。抽滤，水洗 3 次。



4. 把粗制 TNT 加入适量即将沸腾的热水中（温度大于 90°C ），TNT 融化，搅拌，倒去上层废水，重复 3 到 4 次。过滤，自然晾干。得到约 90g 粗制 TNT，为淡黄色固体，得率 88.4%。三步总计得率为 72.4%。其中 2, 4, 6-三硝基甲苯（ α -TNT）约占 94%~95%，其他不对称 TNT 约占 4.3%，二硝基甲苯约占 0.8%，还有微量的其他副产物。所得粗制品凝固点在 74°C 以上融化后体积较室温固态时减少约 12%。TNT 的水溶液见光极易发生复杂的光化学反应，生成多种物质，包括 2 个或 3 个硝基的酚、芳醛、酰胺、醛、羧酸等等，呈粉红色。因此此步虽然降低了粗制 TNT 的酸性，但是同时又产生了其他杂质，很容易使熔融再凝固的 TNT 药块变成橘红色。这些杂质必须通过精制除去。



TNT 的精制：

粗品 TNT 含有一些杂质，如无机酸、带有酸性的有机物、四硝基甲烷、不对称 TNT、DNT 以及其他杂质和副产物。这些杂质会降低 TNT 的安定性，因此必须对粗品 TNT 进行精制。精制的方法有亚硫酸钠法和稀硝酸法。

工业上采取的是亚硫酸钠法，原理是用磺基取代不对称 TNT 间位上的硝基，生成溶于水的二硝基甲苯磺酸钠而被除去。而其他大部分杂质也均能与亚硫酸钠反应生成溶于水的物质被除去。

稀硝酸法的原理是根据稀硝酸对 α -TNT 及杂质的溶解度不同，是 TNT 从过饱和溶液中析出，而大部分杂质留在溶液中，即通过重结晶来精制 TNT。

实验室精制 TNT 不宜采用亚硫酸钠法，原因是操作复杂，产生的碱性废水量大。在此采用稀硝酸法精制 TNT，操作简单，无再另需试剂亚硫酸钠。

原料：62%硝酸 194ml

粗制 TNT90g

精制步骤:

1. 用 68%硝酸配制 62%硝酸 194ml (加水稀释), 倒入 500ml 烧杯中, 加入粗品 TNT90g。把烧杯置于热水浴中升温, 使烧杯中的混合物升温至 65°C 左右, 不断搅拌, 大约十分钟左右粗品 TNT 完全溶解。



2. 粗制 TNT 完全溶解后, 搅拌 2 分钟, 把烧杯从热水浴中移出。自然冷却至室温。冷却的整个过程中要不断搅拌。随着温度下降大量针状 TNT 从硝酸中析出, 聚集成团变成絮状物。不断搅拌直至冷温度降到室温。注意由于硝酸浓度不低且被加热, 酸雾较大, 搅拌过程注意做好防护。



3. 直接抽滤, 然后用大量的冷水清洗。可以多次少量地洗, 直至漏斗中的 TNT 呈现白色或淡黄色, 且洗涤后的水呈中性为止。第一次抽滤的滤液呈黄色浑浊状, 大部分杂质被除去。如果有条件, 还可以进行二次重结晶。



4. 自然晾干, 称重, 约为 88.8g, 精制回收率为 98.6%。精制后的 TNT 熔点不低于 80.2°C 。注意

TNT 毒性较大，要做好防护，避免吸入 TNT 粉尘以及皮肤的直接接触。保存 TNT 时应避免其与碱性物质接触，防止造成事故。

