

苦味酸的合成

一、前言

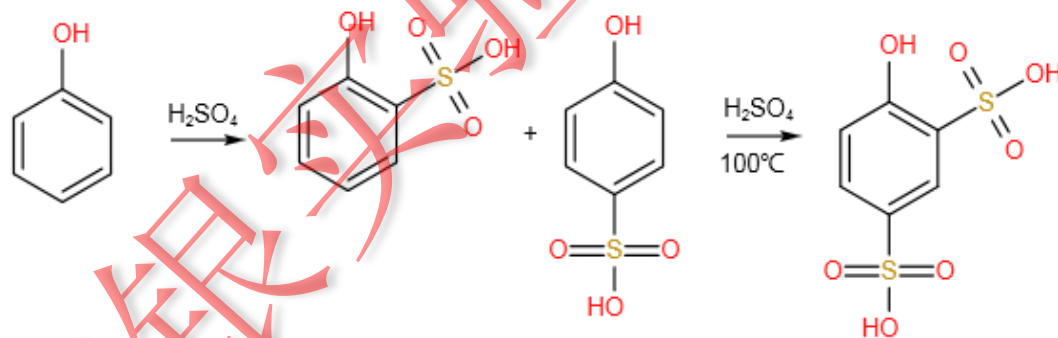
苦味酸即 2,4,6-三硝基苯酚，简称为 PA (Picric Acid)，因其为黄色晶体，又称黄色炸药。苦味酸是一种十九世纪广泛使用的炸药，但由于苦味酸的酸性很强 ($pK_a=0.25$)，能与弹体金属形成易爆炸的苦味酸盐，常常引起炸膛事故，因此在一战前后被更加稳定和安全的 TNT 取代。关于苦味酸的物理性质简要摘录如下：（摘自《火炸药的化学与工艺学》，第 I 卷，国防工业出版社，1976 年）

苦味酸是无色或黄色的针状或片状晶体，属于斜方-双角锥晶系，熔点 122.5°C ，凝固点 121.3°C ^[40]。加热至超过熔点就开始升华。

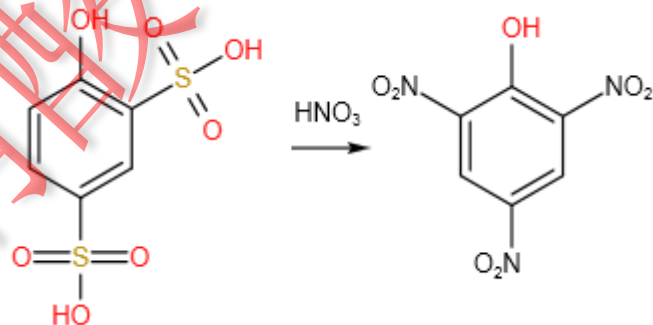
苦味酸的吸湿性很小。将苦味酸放置于 32°C 饱和温度的空气中 48 小时，吸收 0.37% 的水^[48]。但是，在同样条件下，如果苦味酸中含有以硫酸盐或硫酸形式存在的 0.05% 的 SO_3 ，就吸收 1.9% 的水，而当 SO_3 含量为 0.16% 时，就吸收约 5% 的水。

苦味酸的比重为 1.813，熔态产品在 124°C 的比重为 1.589，在 170°C 为 1.513。晶体物质的表观密度为 0.9~1.0。

由于苯酚直接与硝酸作用，会使苯酚在硝化前已经被氧化而报废，所以需要使苯酚先与浓硫酸作用，生成磺化产物。在低温 (0°C - 20°C) 下主要生成邻羟基苯磺酸（动力学产物），在高温 (80°C - 100°C) 下则主要生成对羟基苯磺酸（热力学产物）。两者在高温下进一步与硫酸作用，则都生成 4-羟基-苯-1,3-二磺酸。



然后，再用 4-羟基-苯-1,3-二磺酸与硝酸作用，用硝基取代磺酸基，得到苦味酸成品。



下面介绍合成苦味酸的各个步骤。

二、合成苦味酸的详细步骤介绍

准备试剂：苯酚（最好为分析纯级别），浓硫酸（98%），浓硝酸（68%）



安全警告：苯酚有毒且有刺激性，浓硫酸和浓硝酸都有强氧化性和腐蚀性。实验时戴丁腈手套，必要时戴口罩。实验不必在室外进行，但必须通风。

第一部分：苯酚的磺化

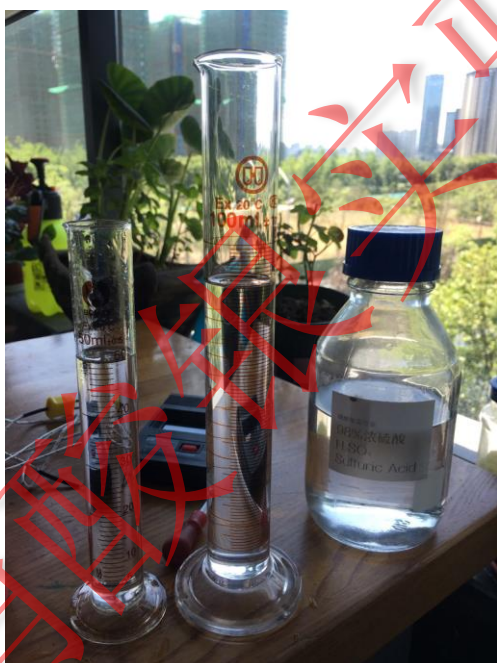
- 1、将装苯酚的试剂瓶置于大烧杯中，水浴加热，使苯酚熔化。最好不要尝试直接取用苯酚固体，否则可能导致工具损坏且过程会使人十分恼火。水浴加热温度不必太高，50℃左右即可。



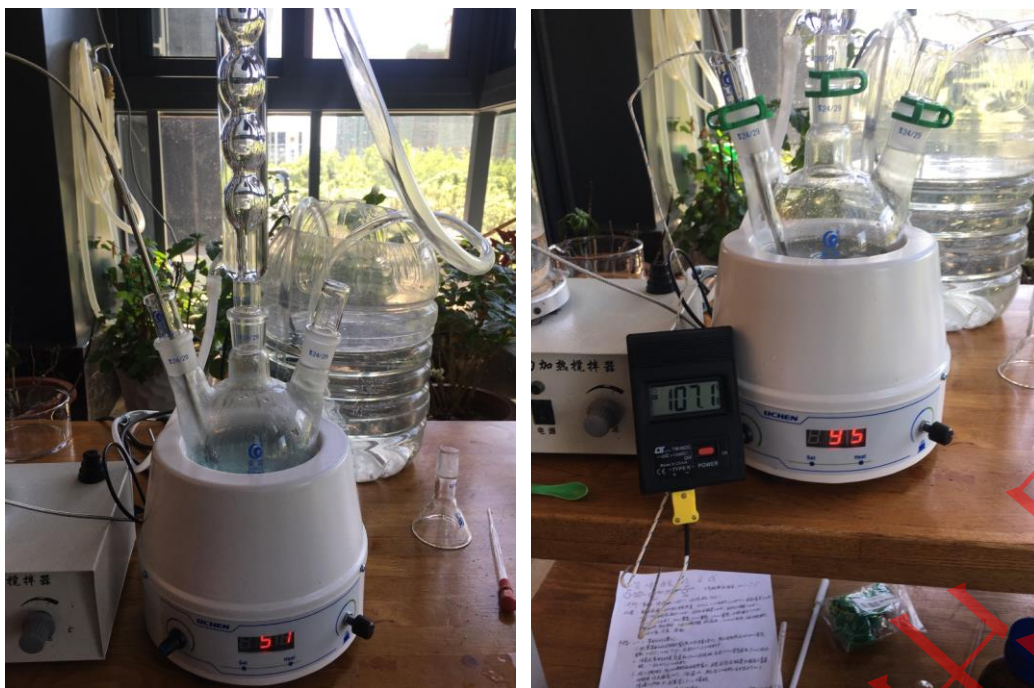
- 2、苯酚熔化后，用量筒量取 50ml，称量其质量为 51.8g（用于计算产率。由于各种资料中有关苯酚的密度说法差别较大，故此处采用实际测量的数据）



- 3、通过加料漏斗，将苯酚倒入三口烧瓶。此处加料漏斗，尤其是磨口处最好用热风枪或酒精灯预热，防止苯酚碰到冷的玻璃后凝固造成磨口粘连。本人进行实验室就碰到了这个情况。如有粘连，可用热风枪对准磨口处加热 15s 左右，即可将磨口顺利拔出。然后用量过苯酚的量筒量取 50ml 浓硫酸，再用另一个量筒量取 90ml 浓硫酸（总共 140ml），一起倒入三口烧瓶。



- 4、将三口烧瓶置于电热套上，安装温度计套管和回流冷凝管，投入磁力搅拌子，设定温度 100℃，回流 1h。



5、1h 后，取出三口烧瓶，置于装有冷水的结晶皿中冷却。烧瓶中的黑褐色液体即为磺化产物 4-羟基-苯 1,3-二磺酸。



第二部分：4-羟基-苯-1,3-二磺酸的硝化

- 1、把结晶皿置于磁力搅拌器上，里面装入水，然后把三口烧瓶置于水浴中，调节水面高度，使其超过烧瓶内液面 1-2cm。在三口烧瓶的三个口上分别安装温度计套管、回流冷凝管和恒压滴液漏斗。将磁力搅拌器的温度探头插入水浴中，用电子温度计实时监测反应液温度。最好在冷凝管顶端装一个塞有碱液的面团的干燥管，以吸收尾气。



- 2、量取 150ml 浓硝酸，倒入恒压滴液漏斗。打开磁搅的加热功能，设定温度 45℃。待温度到达后，开始逐滴滴加浓硝酸。



滴加硝酸的初期，随硝酸的加入，反应放热明显，电子温度计的示数迅速上升。此时应关闭磁搅的加热功能，并且移去部分水浴中的水，补加冷水。控制反应液温度不超过 80℃。



滴加硝酸的后期，反应液温度开始自然下降。此时打开磁搅的加热功能，控制水浴温度为 75°C 左右，同时适当加快滴加硝酸的速度，控制反应液温度为 90°C 左右。



- 3、硝酸滴加完毕后，再量取 100ml 浓硝酸加入滴液漏斗，同时加大水浴温度至 95°C ，以较快速度滴加完这部分硝酸。注意：这一步中会冒出大量红棕色二氧化氮气体，务必保持场地通风。



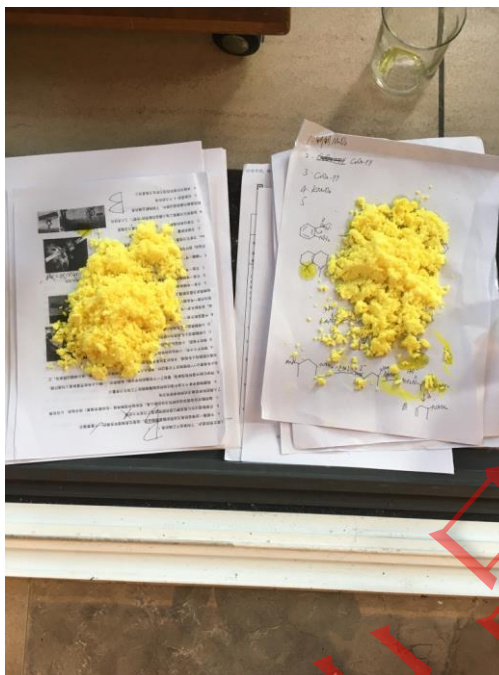
4、硝酸全部加完后，撤去滴液漏斗，塞上玻璃塞，沸水浴 10min。



5、10min 后，关闭加热，撤去热水，像结晶皿中加入冷水，反应液温度下降到 70℃左右时，可以看见大量黄色固体析出。待反应液冷却至 50 摄氏度以下时，将烧瓶内液体倒入一个 1000ml 的大烧杯中，并用蒸馏水冲洗烧瓶内壁，洗涤液也注入大烧杯中，然后静置沉淀。



5、抽滤，用 100ml 蒸馏水分三次洗涤沉淀，然后将滤渣挖出（必须使用塑料药匙，严禁使用金属药匙），置于干燥的 A4 纸上，自然晾干。



6、干燥后称重，得产物 98.74g，产率 78.29%。



三、反思与结论

本次实验产率较高，产品成色较好。制得的苦味酸如需精制，可用热水对其进行重结晶。但由于苦味酸在水中有一定的溶解度，重结晶会造成较大损失。如对纯度无特殊要求不必精制。苦味酸的火焰感度较高，严禁苦味酸接近明火。苦味酸装药时严禁使用金属弹壳，常规起爆药如 HMTD、NHN、LA 等均可起爆苦味酸。

硝酸银实验室出品

2021-7-9