

Prof. dr URBAŃSKI TADEUSZ  
członek korespondent Polskiej Akademii Nauk

## O ZASTOSOWANIU TEORII REAKCJI ŁAŃCUCHOWYCH DO TŁUMACZENIA NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH

Teoria reakcji łańcuchowych zapoczątkowana została przez rosyjskiego chemika Sziłowa,<sup>1</sup> który wprowadził pojęcie reakcji „indukcyjnych“ i „samoindukcyjnych“. W myśl przyjętej obecnie terminologii odpowiada to pojęciom reakcji łańcuchowych zwykłych i łańcuchowych rozgałęzionych.<sup>2</sup>

Bodenstein następnie założył istnienie łańcuchów energetycznych,<sup>3</sup> w których cząsteczka pobudzona przekazuje cząsteczce niepobudzonej nadmiar swej energii, a Nernst rozwinął schemat łańcuchów materiałowych.<sup>4</sup> Tutaj łańcuchy rozwijają się przez atomy i rodniki, które niekoniecznie muszą mieć nadmiar energii.

Na celowość zastosowania teorii reakcji łańcuchowych do wytłumaczenia reakcji wybuchowych, a mianowicie wybuchu acetyleny, wskazał po raz pierwszy Aleksiejew.<sup>5</sup>

Na uwagę zasługuje też praca Christiansena i Kramersa,<sup>6</sup> w której autorzy próbowali zastosować teorię reakcji łańcuchowych do objaśnienia mechanizmu reakcji termicznych. Starali się oni wyjaśnić bardzo dużą wartość B w znanym równaniu:

$$K = B \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

znalezioną w przypadku reakcji monomolekularnych, szczególnie zaś rozkładu  $N_2O_5$ . Dla reakcji tych B wynosiła  $10^{12}$  —  $10^{15}$ , podczas gdy w przypadku innych reakcji wielkość B ma wartości mniejsze.

Późniejsze prace licznych autorów wykazały jednak, że anomalie charakterystyczne dla reakcji jednocząsteczkowych można wytłumaczyć bez uciekania się do teorii reakcji łańcuchowych. Wobec tego praca Christiansena i Kramersa byłaby zapomniana, gdyby zagadnienia ostatecznie nie rozwiązał Rogiński.<sup>7</sup>

Zwrócił on uwagę na bardzo dużą wartość współczynnika B w reakcjach rozkładu substancji wybuchowych. Również energia aktywacji E jest dla tych substancji duża. Rogiński znajduje, że energia aktywacji E większości materiałów wybuchowych wynosi 40 000 — 60 000 kal., a współczynnik B około  $10^{20}$ .

Zgodnie z teorią Rogińskiego i Rozenkiewicza<sup>8</sup> rozkład spontaniczny, charakterystyczny dla wybuchu, rozpoczyna się wskutek zmian energii wewnątrz cząsteczki. Jeżeli energia przekraczająca wielkość krytyczną E skoncentruje się na pewnym wiązaniu powinowactwa chemicznego, wiązanie to może pęknąć i cząsteczka rozkłada się.

Wielkość B wyraża natomiast odwrotność czasu, potrzebnego do osiągnięcia rozkładu cząsteczki. Dla większości reakcji monomolekularnych B nie przekracza  $10^{15}$ . Aby wytłumaczyć, dlaczego wielkości B są w przypadku materiałów wybuchowych duże, trzeba przyjąć, że rozkład polega na tworzeniu się bardzo długich łańcuchów. Liczby Rogińskiego wskazują na to, że wielkość E z lekka wzrasta ze wzrostem temperatury. Stanie się to zrozumiałe, jeśli przyjmujemy, że długość łańcuchów również wzrasta ze wzrostem temperatury.

Te wywody Rogińskiego spotkały się z pewną krytyką K. Andrejewa, H. Muraoura. Siemionow w swej znanej książce,<sup>9</sup> poświęconej reakcjom łańcuchowym, zwraca uwagę na to, że prawdopodobnie duża wartość B i E w materiałach wybuchowych jest spowodowana nakładaniem się dużej liczby następujących po sobie reakcji.

W pracy T. Urbąńskiego i K. Kruszyńskiej-Szyclowej<sup>10</sup> autorzy znaleźli dla soli metali ciężkich i rozmaitych nitrofenoli lub nitrokwasy, że te sole, które mają własności inicjujące, wykazują ciepło aktywacji E rzędu 70 000 — 80 000 kal., podczas gdy ciepło aktywacji soli, które nie mają własności inicjujących, wynosi 20 000 — 30 000 kal. Ponieważ porównuje się tutaj sole jednakowych albo podobnych kwasów, wydaje się słusznym twierdzenie, że im bardziej dane substancje są zdolne do gwałtownego wybuchu, tym większe są ich ciepła aktywacji.

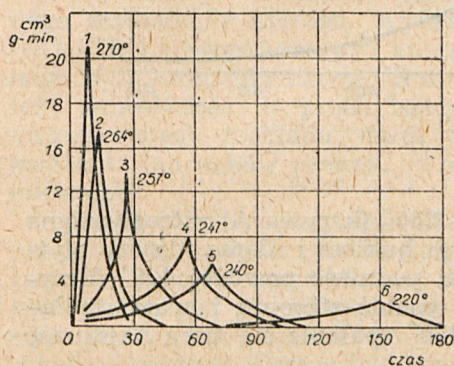
Rozpatrując rozkład nitrogliceryny pod wpływem ogrzania do 200°, Siemionow<sup>9</sup> doszedł do wniosku, że pierwotna przyczyna wybuchu może polegać albo na rozgałęzieniu łańcuchów (łańcuchy wybuchu), albo na silnym rozgrzaniu się substancji. Wskutek tego ilość ciepła nagromadzonego jest większa aniżeli ilość ciepła odprowadzonego. Wzrost temperatury przyspiesza reakcję i ostatecznie mamy wybuch.

Rogiński i Magid<sup>7</sup> badali szybkość rozkładu małych próbek nitrogliceryny i trotylu w rozmaitych temperaturach. Stopień rozkładu mierzono objętością gazów, wydzielających się na minutę, obliczoną na jeden gram substancji. Dzięki stosowaniu małych

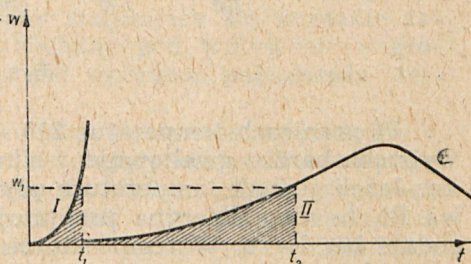
próbek substancji zachodzi odprowadzenie ciepła wydzielającego się w czasie rozkładu i czynnik wzrostu temperatury zostaje wyeliminowany.

Kształt krzywych uzyskanych w temperaturach 220 — 270° podaje rys. 1. Na początku mamy silny wzrost szybkości rozkładu. Szybkość wzrasta z czasem wskutek nagromadzenia się produktów reakcji takich, jak  $\text{NO}_2$ , działających katalitycznie. Im wyższa jest temperatura, tym więcej produktów reakcji wydziela się w pierwszych chwilach i tym większy jest wzrost szybkości, tym prędzej osiąga się maksimum i tym większe jest to maksimum.

Po przejściu przez maksimum, szybkość reakcji obniża się wskutek zbyt małej ilości substancji pozostałej.



Rys. 1.



Rys. 2.

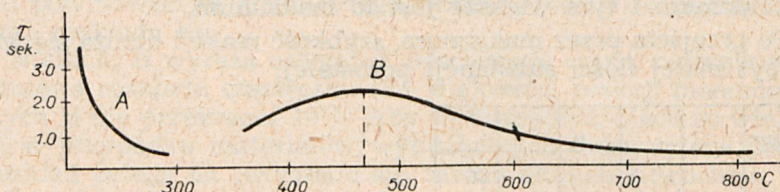
Krzywe te przypominają bardzo krzywe typowych reakcji łańcuchowych, np. utlenienia metanu lub etanu, rozkładu  $\text{Cl}_2\text{O}$ , rozkładu ozonu w obecności bromu. Kształt krzywych zatem wskazuje na to, że rozkład trotylu jest rozkładem również łańcuchowym. Kształt krzywych nadto świadczy o tym, że zachodzi tu „wybuch degenerowany” według określenia Siemionowa.<sup>9</sup>

Różnicę między reakcjami, charakteryzującymi wybuch „normalny” i „degenerowany” przedstawia rys. 2. Krzywa I odpowiada wybuchowi normalnemu, a krzywa II „degenerowanemu”. W przypadku I po pewnym okresie czasu mamy wybuch z całkowitym rozkładem substancji i szybkością bardzo dużą. Natomiast w przypadku II osiąga się pewną szybkość maksymalną, po czym dalsza reakcja charakteryzuje się szybkością malejącą.

Ilość substancji, która przereagowała w ciągu czasu  $t$ , wynosi  $\int w dt$ . Jest ona znacznie większa w przypadku I niż II; natomiast szybkość  $w_1$  w przypadku I osiąga się po okresie czasu  $t_1$ , który jest znacznie krótszy niż  $t_2$ .

Inny rodzaj degenerowanego wybuchu znaleźli T. Urban i S. Rychter<sup>11</sup> w czasie badania zachowania się różnych materiałów wybuchowych, a szczególnie nitrogliceryny na gorącej płytce metalowej.

Na wykresie (rys. 3) podana jest zależność czasu indukcji od temperatury. Czas indukcji mierzono od chwili zetknięcia się kropli nitrogliceryny z płytką do chwili wybuchu.



Rys. 3.

W granicach temperatur 215 — 250° (krzywa A) nitrogliceryna wybuchu bardzo gwałtownie, z silnym hukiem i nieraz niszczy płytkę. Jeżeli jednak temperaturę płytki podnieść powyżej 420° (krzywa B), to nitrogliceryna przyjmuje postać sferoidu i spala się łagodnie bez huku. W temperaturze 470° spalanie się trwa najdłużej — ok. 2,0 sek.

Obliczenie ciepła aktywowania w obu obszarach temperatur dało następujące liczby:

|               |                                        |
|---------------|----------------------------------------|
| dla krzywej A | $E = \text{ok. } 40\,000 \text{ kal.}$ |
| dla krzywej B | $E = \text{ok. } 5\,000 \text{ kal.}$  |

Rozkład w temperaturach powyżej 420° możemy nazwać swego rodzaju wybuchem zdegenerowanym prawdopodobnie wskutek powstawania zbyt krótkich łańcuchów reakcji. Ciepło aktywowania takiego wybuchu degenerowanego jest wskutek tego blisko dziesięciokrotnie większe niż ciepło aktywowania wybuchu zwykłego.

Rogiński<sup>7</sup> zwrócił również baczniejszą uwagę na wpływ katalityczny, jaki wywierają produkty rozkładu substancji wybuchowych —  $\text{NO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  — na dalszy bieg reakcji. Rogiński trzymał próbkę nitrogliceryny z 5%  $\text{HNO}_3$  w termostacie w 41°. Temperaturę substancji mierzył co pewien czas. Po 320 min. nastąpił wybuch nitrogliceryny. Rzecz bardzo charakterystyczna, że przez cały prawie czas temperatura nitrogliceryny nie ulegała zmianie i dopiero na kilka minut przed wybuchem zachodził lekki wzrost temperatury. Ten wzrost był jednak zbyt słaby, aby mógł zwiększyć

szyć szybkość reakcji do granicy dającej wybuch. Jest więc jasne, że raptowny wzrost szybkości reakcji jest spowodowany nie czynnikiem termicznym, lecz gwałtownym powstaniem silnie rozgałęzionych łańcuchów reakcji.

Wynik tego doświadczenia radykalnie zmienił dotychczasowe poglądy, w których przeważała opinia, że inicjowanie wybuchu ogrzewaniem ma charakter pobudzenia termicznego. Okazało się, że pobudzenie termiczne jest czynnikiem, który w warunkach opisanego doświadczenia wcale nie występuje.

W świetle tego doświadczenia stają się zrozumiałe pomiary efektów cieplnych prochów bezdymnych rozkładających się, które wykonali W. Świątosławski, T. Urbański, Calusi i Rosiński.<sup>12</sup> Okazało się, że proch nitrocelulozy w stanie silnego rozkładu, z którego wydzielają się obficie kwaśne produkty ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i kwas azotowy) nie wydziela ciepła reakcji, dostrzeganego w mikrokalorymetrze Świątosławskiego. A więc należy wnioskować, że proch bezdymny znajdujący się w stanie zaawansowanego rozkładu, może wybuchnąć pod wpływem **nagromadzenia łańcuchów reakcji**, a nie pod wpływem **pobudzenia termicznego**.

Rzecz ciekawa, że proch nitrocelulozowy świeżo wyprasowany, nie moczony, a tylko podsuszony, zawierający około 15% rozpuszczalnika pozostałego, wykazał obecność nikłego efektu cieplnego, spowodowanego prawdopodobnie reakcjami utlenienia rozpuszczalnika pozostałego tlenem powietrza, przy możliwym współudziale dwufenyloaminy. Oczywiście reakcje takie nie mają nic wspólnego z reakcjami rozkładu samego prochu.

T. Urbański, Malendowicz i Dybowicz<sup>13</sup> zauważyli zjawisko polegające na tym, że nitrogliceryna naświetlona przez względnie krótki okres czasu (od kilkunastu minut do godzin) promieniami ultrafioletowymi o długości fal 3 200 — 4 100 Å ulega dalszemu rozkładowi w ciemności nawet wówczas, gdy bezpośrednio po naświetleniu będzie dokładnie przemyta wodą, aby usunąć z niej ślady kwaśnych produktów, jakie mogły powstać pod wpływem rozkładu w czasie naświetlania.

Po upływie dwóch do trzech dni dalszy rozkład ulegał zahamowaniu. Uzyskano następujące liczby w przypadku naświetlania nitrogliceryny przez 1 godz. promieniami lampy kwarcowej, przepuszczanymi przez filtr. Badano pH wyciągu wodnego z nitrogliceryny naświetlonej:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| bezpośrednio po naświetleniu pH | = 6,86 |
| po 6 godz.                      | 6,12   |
| po 24 godz.                     | 4,66   |
| po 48 godz.                     | 4,48   |
| po 72 godz.                     | 5,22   |

Naświetlenie nitrogliceryny przez 10 min. bez filtru dało wyniki:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| bezpośrednio po naświetleniu pH | = 6,24 |
| po 4 godz.                      | 5,96   |
| po 24 godz.                     | 5,70   |
| po 48 godz.                     | 5,32   |
| po 72 godz.                     | 5,44   |

Prawdopodobnie mamy tutaj do czynienia z zapoczątkowanym przez naświetlenie rozkładem łańcuchowym. Reakcja przebiega przez pewien czas samorzutnie, następnie jednak łańcuchy ulegają przerwaniu i reakcja ustaje. Prawdopodobnie w razie intensywniejszego naświetlenia nitrogliceryna mogłaby ulec bardzo energicznemu rozkładowi. Zarazem z doświadczeń wypływa wniosek praktyczny: raz naświetlona promieniami słonecznymi nitrogliceryna jest niebezpieczna do dalszego magazynowania. Należy wobec tego kontrolować jej trwałość. Jeżeli następuje stałe pogarszanie się trwałości — należy substancję zniszczyć.

#### LITERATURA:

1. N. A. Szilow. O sopriażonnych reakcjach okislenija, Moskwa 1905 r.
2. N. S. Akułow. Teoria cepnych processow, 12, Moskwa 1951 r.
3. Bodenstein Z. Elektrochem. **19**, 836 (1913); **22**, 56 (1916).
4. Nernst. Z. Elektrochem. **24**, 325 (1918).
5. D. W. Aleksiejew. O wzrywnom rozłożenii acetylena, Moskwa 1915 r.
6. Christiansen i Kramers. Z. Phys. Chem. **106**, 451 (1923).
7. Rogiński. Fiz. Żurnał **1**, 640 (1932).
8. Rogiński i Rozenkiewicz. Z. Phys. Chem. **15 B**, 103 (1931).
9. Siemionow. Cepnyje reakcji. Leningrad 1934.
10. T. Urbański i K. Kruszyńska-Szyc-Lewańska. Praca nieopublikowana.
11. T. Urbański i S. Rychter. Compt. rend. **208**, 900 (1939).
12. W. Świętosławski, T. Urbański, Calus i Rosiński. Roczniki Chemii **17**, 444 (1937).
13. T. Urbański, Malendowicz i Dybowicz. Compt. rend. **209**, 103 (1939).