

O ZASTOSOWANIU NITROPARAFINÓW W TECHNICIE WYBUCHOWEJ

Do niedawna sądzono, że tylko wielonitrowe związki alifatyczne mają własności wybuchowe lub też, że mogą być użyte jako nośniki tlenu w mieszaninach wybuchowych.

Ostatnio wyjaśniono, że mononitroparafiny są materiałami wybuchowymi, które detonują trudno, tj. wymagają bardzo silnego pobudzenia. Również ustalono, że mogą stanowić istotny składnik mieszanin ciekłych wybuchowych lub palnych, służących do napędu odrzutowego.

Prócz tego nitroparafiny mogą służyć do otrzymywania szeregu materiałów wybuchowych.

Wszystko to razem wskazuje na ważność badań nad nitroparafinami z punktu widzenia techniki wybuchowej.

Otrzymywanie nitroparafinów

Metody bezpośredniego nitrowania

Otrzymywanie nitroparafinów przez bezpośrednie nitrowanie węglowodorów parafinowych kwasem azotowym rozcieńczonym, pod ciśnieniem (w zatopionych rurach) było po raz pierwszy zrealizowane przez rosyjskiego chemika Konowałowa¹⁾. Prace te kontynuowali: Markownikow²⁾ i Namietkin³⁾.

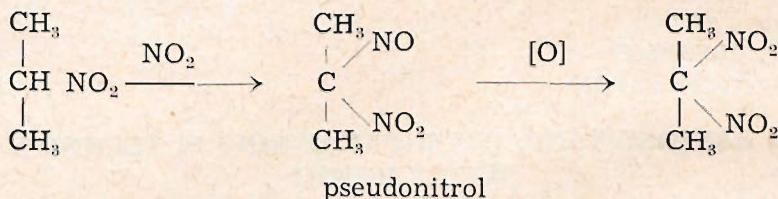
Inny sposób bezpośredniego nitrowania węglowodorów parafinowych opracował T. Urbański i M. Słoń⁴⁾, działając na te węglowodory dwutlenkiem azotu w fazie gazowej, w temperaturze powyżej 200°. Używając dużego nadmiaru dwutlenku azotu, autorzy uzyskali obok mononitrozwiązków również dwunitrowe pochodne, bliżej nie zdefiniowane.

Wydajność nitrozwiązków przy jednorazowym przejściu przez rurę reakcyjną wynosiła:

w przypadku nitrowania

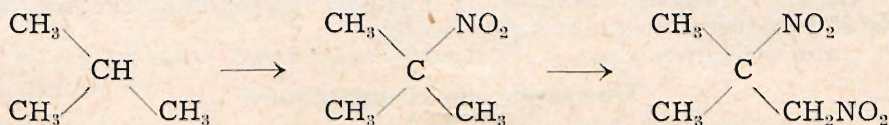
etanu	— do 20 %	w temp. ponad 250°	
propanu	— do 30 %	w temp. ponad 220°	
n-butanu	— do 30 %	„ „ „	200°
n-pentanu	— do 40 %	„ „ „	200°
n-heksanu	— do 50 %	„ „ „	200°
n-heptanu	— do 60 %	„ „ „	200°
n-oktanu	— do 60 %	„ „ „	200°
n-nonanu	— do 80 %	„ „ „	180°

W przypadku nitrowania propanu otrzymano pewną ilość dwunitropropanu. Autor sądzi, że mechanizm tworzenia się tego związku z drugorzędowego nitropropanu jest następujący:



Tym się prawdopodobnie tłumaczy, że w produktach nitrowania propanu głównymi produktami był 1-nitropropan i dwunitropropan, natomiast wyodrębniono niewielką tylko ilość 2-nitropropanu, gdyż zgodnie z powyższym schematem ulega on zamianie w dwunitropropan.

W przypadku nitrowania węglowodorów z trzeciorzędowym atomem węgla, grupa nitrowa przylacza się do tego właśnie węgla. Tak więc T. Urbański, M. Słoń i J. Wolnicki⁵⁾ ustalili, że nitrowanie izobutanu prowadzi do utworzenia trzeciorzędowego nitroizobutanu, obok którego powstaje związek dwunitrowy- pierwszo- trzeciorzędowy:



Obecnie przy współpracy ze Słobodzińskim, Łukasiewiczem i Makarukiem autor zbadał nitrowanie n-heksanu dwutlenkiem azotu.

Oto najważniejsze nasze spostrzeżenia podane w streszczeniu:

biorąc stosunek molowy $\frac{\text{NO}_2}{\text{heksan}} = 5$ w temperaturze 300°, osiąga się wydajność nitrozwiązków (mono — i mniejszą ilość dwunitrowych pochodnych) do 40% w obliczeniu na heksan wprowadzony do pieca oraz produktów utlenienia (aldehydów i kwasów tłuszczowych) — około 6%;

biorąc stosunek $\frac{\text{NO}_2}{\text{heksan}} = \frac{1}{5}$ uzyskuje się

wydajność nitrozwiązków (prawie wyłącznie mononitrowych pochodnych) dochodzi do 46% na heksan wprowadzony do pieca i produktów utlenienia (aldehydów, w tym znacznej ilości formaldehydu i kwasów tłuszczowych) — ok. 5%.

Mononitrozwiązkami są głównie: drugorzędowe nitroheksany (40—60% całej ilości nitrozwiązków), pierwszorzędowy nitroheksan (20—35%), pierwszorzędowe nitroparafiny o krótszym łańcuchu, jak nitrometan, nitroetan, 1-nitropropan (8—12%).

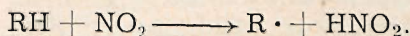
Dwunitrowe związki są w głównej mierze substancjami oleistymi trudnymi do zdefiniowania, łatwo rozkładającymi się w czasie próby destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Niezależnie od autora niniejszej pracy Hass ze współpracownikami⁶⁾ zrealizował w tym samym czasie nitrowanie węglowodorów parafinowych w fazie gazowej. Zastosował on do nitrowania pary kwasu azotowego w temperaturze 410—430°.

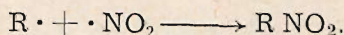
W czasie reakcji w tak wysokiej temperaturze zachodzi szczególnie łatwo rozszczepienie węglowodorów o dłuższym łańcuchu na krótsze odcinki i powstają niższe nitroparafiny. Np. nitrowanie n-pentanu w 400° dało mieszaninę nitroparafinów, zawierającą około 65% nitropentanów (1-, 2- i 3-) i 35% mieszaniny nitroparafinów o krótszym łańcuchu: nitrometanu, nitroetanu, 1-nitropropanu i 1-nitrobutanu.

Nitrowanie butanu w 450° dało tylko 31% 1-nitrobutanu, natomiast 69% mieszaniny nitrometanu, nitroetanu i nitropropanów (1- i 2-).

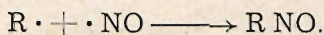
Fakt rozczłonkowywania się łańcuchów węglowodoru w czasie nitrowania w wysokiej temperaturze zauważony przez Hassa i przez nas świadczy o tym, że mamy do czynienia z reakcjami wolnych rodników. Interesującą teorię tłumaczącą mechanizm nitrowania węglowodorów dwutlenkiem azotu jako reakcję wolnych rodników podał Titow⁷). Zdaniem tego wybitnego badacza, dwutlenek azotu reaguje w pierwszym stadium z węglowodorem tworząc wolny rodnik:



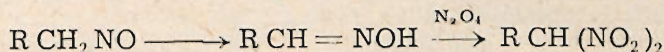
Następnie wolny rodnik reaguje z dwutlenkiem azotu, który również może istnieć w postaci wolnego rodnika (szczególnie w wysokiej temperaturze):



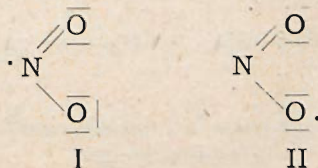
Ponieważ dwutlenkowi azotu towarzyszy zawsze tlenek azotu, mogą również powstawać związki nitrozowe:



Jeżeli nitrozwiązek jest pierwszo- lub drugorzędowy, izomeryzuje się do oksymu, który podlega dalszej reakcji nitrowania, tworząc dwunitrozwiązek:



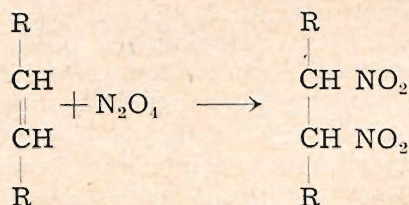
Działając na węglowodory dwutlenkiem azotu w niskiej temperaturze, Titow otrzymał nie tylko nitrozwiązki, lecz i estry kwasu azotowego. Autor ten tłumaczy to tym, że rodnikowy dwutlenek azotu może reagować w dwóch postaciach: I i II:



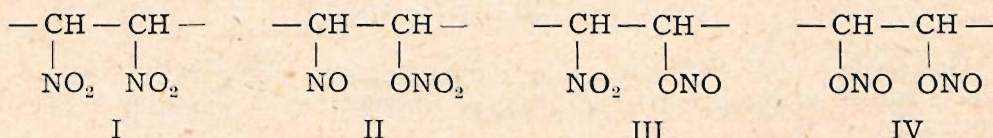
Przyłączenie się rodnika o postaci I do rodnika R· daje nitrozwiązek, a przyłączenie się rodnika II do R· daje ester kwasu azotowego.

Jeżeli parafiny nitruje się parami kwasu azotowego (tak jak w metodzie Hassa), to zdaniem Titowa czynnikiem nitrującym jest również rodnik NO₂, a kwas azotowy jest tylko **dostarczycielem dwutlenku azotu**.

Istnieje jeszcze inna możliwość otrzymywania nitroparafinów. Jest nią reakcja przyłączania dwutlenku azotu do olefinów w myśl schematu:



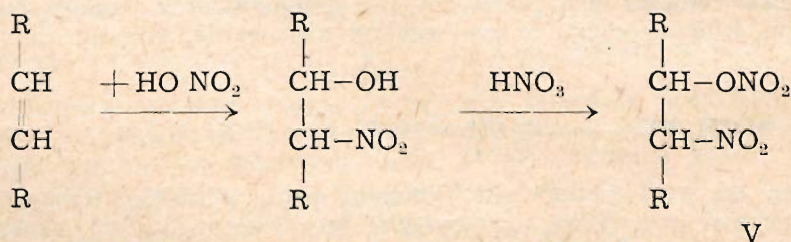
Reakcja ta była badana przez wielu autorów: Guthrie⁸⁾, Wallacha⁹⁾, Demianowa¹⁰⁾, Wielanda¹¹⁾, Schaarschmidta¹²⁾. Nie ma ona jednak większego znaczenia praktycznego jako metoda otrzymywania dwunitrozwiązków (I), gdyż prócz tych związków powstają estry: tzw. nitrozaty (II), nitroazotyny (III), dwuazotyny (IV), które są nietrwałe i należy je oddzielić od produktu (I).



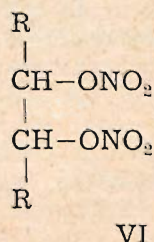
Dwunitroparafiny typu (I) odznaczają się dużą reaktywnością i jest to również czynnik ograniczający ich zastosowanie.

Dwunitroparafiny typu (I) mają charakter silnych kwasów i są bardzo reaktywne. Ogranicza to również możliwość ich zastosowania praktycznego.

Działanie kwasu azotowego na olefiny prowadzi do mieszaniny nitrozwiązków i zarazem estrów, np.:



Obok tego tworzą się estry:



Oddzielenie substancji o budowie V od substancji VI jest dosyć trudne i z tego względu metoda ta nie znalazła zastosowania praktycznego do otrzymywania materiałów wybuchowych.

Z powyższego opisu wynika, że właściwą ogólną metodą otrzymywania nitroparafinów, mającą widoki na zastosowanie praktyczne, jest bezpośrednie nitrowanie parafinów w fazie gazowej.

Bezpośrednie nitrowanie parafinów jest związane (jak każde nitrowanie) z niebezpieczeństwem wybuchu. Niebezpieczeństwo to jest szczególnie duże ze względu na to, że reakcja przebiega w fazie gazowej, a mieszanina gazowa utworzona z par kwasu azotowego lub dwutlenku azotu i parafinów jest (przy pewnym stosunku składników) mieszaniną wybuchową. Aby możliwie zmniejszyć niebezpieczeństwo, do reagującej mieszaniny gazowej wprowadzamy (w obecnych naszych pracach) azot. Istotnie, takie rozcieńczenie mieszaniny reagującej tym gazem obojętnym dało dobre wyniki: osiągnięto dość duży stopień bezpieczeństwa pracy.

Mniej skuteczne okazało się rozcieńczenie reagującej mieszaniny dwutlenkiem węgla.

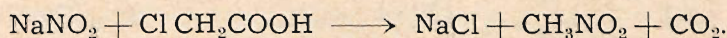
Niemniej metoda otrzymywania niższych członów szeregu nitroparafinów (np. nitrometanu, nitroetanu) drogą bezpośredniego nitrowania daje mniej zadowalające wyniki, gdyż wydajności tych nitroparafinów są niższe aniżeli nitroparafinów wyższych poczynających od nitropropanu.

W związku z tym do otrzymywania nitrometanu i nitroetanu należy również uwzględniać metody pośrednie.

Metody pośrednie otrzymywania nitroparafinów

Nitrometan można otrzymać dwiema drogami:

- 1) Przez działanie azotynu sodu lub potasu na kwas chlorooctowy (metoda Kolbego¹³):



- 2) Przez działanie siarczanem metylo-sodowym na azotyn sodu¹⁴):



Zamiast siarczanu metylo-sodowego można stosować siarczan dwumetylowy, jednakże metoda daje gorszą wydajność. Nadto siarczan dwumetylowy jest kosztowniejszy niż siarczan metylo-sodowy.

Inne metody otrzymywania nitroparafinów — z bromków lub jodków alkilów i azotynu srebra, przez utlenienie oksymów — mają tylko znaczenie metod laboratoryjnych.

Własności wybuchowe nitroparafinów

Ostatnio Médard¹⁵) stwierdził, że nitrometan jest silnym materiałem wybuchowym, aczkolwiek detonuje z wielkim trudem. Stosując wyjątkowo silne pobudzenie, osiągnął on szybkość detonacji 6650 m/sek., a wyłączenie w bloku ołowianym takie same lub nieco większe, jak i kwas pikrynowy.

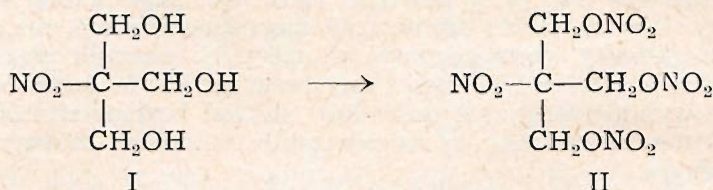
Ostatnio zaproponowano nitrometan jako składnik mieszanin palnych do napędu odrzutowego.

Zastosowanie nitroparafinów do otrzymywania materiałów wybuchowych

Jednym z najbardziej znanych sposobów otrzymywania materiałów wybuchowych z nitroparafinów jest nitrowanie alkoholi, które otrzymuje się z nitroparafinów przez przyłączenie do nich formaldehydu.

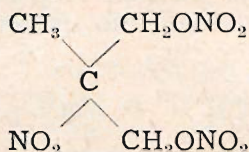
Ta reakcja przyłączenia aldehydów została znaleziona przez Henry¹⁶). W przypadku nitrometanu prowadzi ona do utworzenia alkoholu trójwodorotlenowego, tzw. nitroizobutylogliceryny (I), która jest najbardziej

interesująca, gdyż daje przez nitrowanie produkt oleisty (II) o całkowicie zrównoważonym bilansie tlenowym. Jest to bardzo silny materiał wybuchowy, zarazem dobry rozpuszczalnik nitrocelulozy, a więc może znaleźć zastosowanie jako składnik prochu bezdymnego, zamiast nitrogliceryny.



Na przeszkodzie do praktycznego użycia stoi jednak niedostateczna trwałość. Nie jest wszakże rzeczą pewną, czy trwałość gorsza niż np. nitrogliceryny jest spowodowana mniejszą trwałością chemiczną samej substancji, czy też jest wynikiem zanieczyszczeń, a w szczególności trudnością usunięcia z produktu śladów kwasu nitracyjnego.

Produkt nitrowania alkoholu, który otrzymuje się z nitroetanu przez przyłączenie formaldehydu (III) jest oczywiście materiałem wybuchowym znacznie słabszym niż (II), jednakże jest silniejszy niż trotyl (o ok. 30 %).



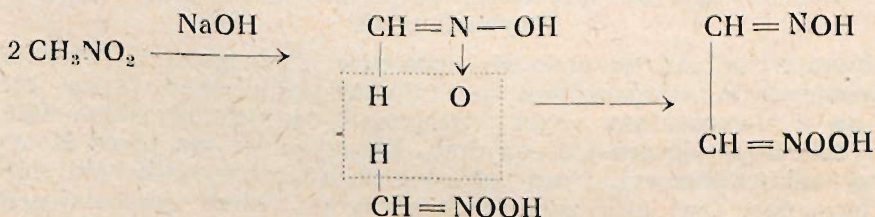
Jest to ciało krystaliczne (t. t. 38°), które wykazuje większą trwałość chemiczną niż (II), jednakże niższą niż nitrogliceryna. Również i tutaj pozostaje do ustalenia, czy niższa trwałość substancji jest wynikiem budowy chemicznej czy też spowodowana jest zanieczyszczeniami.

Nitrometan może służyć do otrzymywania soli kwasu piorunowego — piorunianów. Okazało się bowiem¹⁷⁾, że sól rtęciowa nitrometanu rozkłada się pod wpływem gotowania z rozcieńczonym kwasem solnym, tworząc piorunian rtęci. Zachodzi tu reakcja, którą sumarycznie można wyrazić równaniem:



Metoda ta nie może oczywiście konkurować z niezwykle prostym sposobem wytwarzania piorunianu rtęciowego z alkoholu, kwasu azotowego i azotanu rtęciowego, niemniej jednak świadczy o niezwykle wszechstronnych możliwościach, jakie stwarzają nitroparafiny w chemii materiałów wybuchowych.

Nitrometan przeistacza się pod wpływem alkaliu na gorąco w tzw. kwas meta-zonowy, czyli nitroacetaldotsym. Według Meistera¹⁸⁾ reakcja przebiega według następującego schematu:



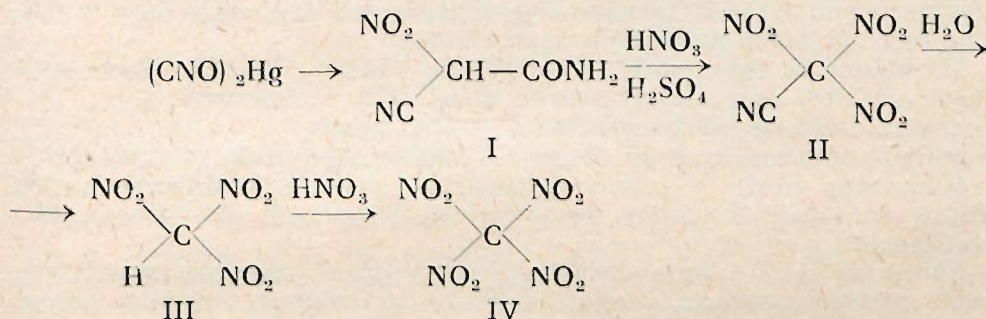
Lecco¹⁹⁾ zwrócił uwagę na wybuchowość tego związku, ale dopiero T. Urbański i Kowalczyk²⁰⁾ zbadali dokładniej własności wybuchowe samego związku i jego soli.

Ustalili oni, że kwas metazonowy daje wyście w bloku ołowianym równe 240 cm³, czyli 80—85% tego co trotyl. Nie jest to jednak związek trwały i ulega rozkładowi wybuchowemu po 1 sek. już w 145° (temperaturę tę można więc przyjąć jako temperaturę pobudzenia według definicji D. Smoleńskiego²¹⁾). Z soli kwasu metazonowego najciekawsze własności ma sól talawa. Posiada ona według T. Urbańskiego i Kowalczyka własności słabego materiału inicjującego, temperatura pobudzenia (przy okresie indukcyjnym 1 sek) wynosi 230°²⁰⁾.

Otrzymywanie i zastosowanie wyżej nitrowanych parafinów

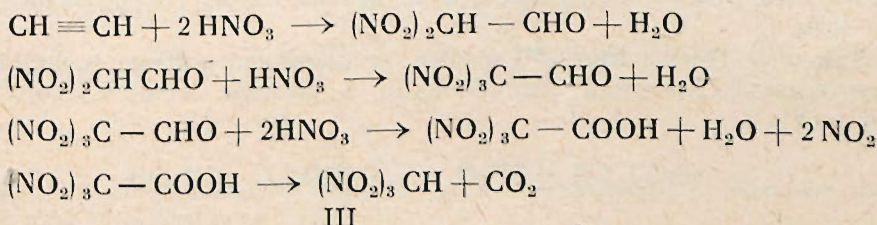
Spośród wyżej nitrowanych pochodnych parafinów najważniejszy jest czteronitrometan (IV). Otrzymał go po raz pierwszy Sziszkow w 1857 r.²²⁾ nitrując trójnitrometan (nitroform) (III), który przyrządził już poprzednio z trójnitroacetonitrylu (II), ten zaś z nitrocyanoacetamidu (I) (tzw. kwasu fulminurowego, otrzymanego z hydrolizy piorunianu rtęci²³⁾).

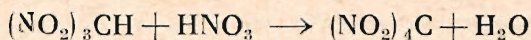
Całkowity przebieg reakcji jest następujący:



Reakcja ta ma obecnie tylko historyczne znaczenie. Okazało się bowiem, że czteronitrometan powstaje działaniem kwasu azotowego na kwas octowy²⁴⁾ lub bezwodnik octowy²⁵⁾. Zamiast bezwodnika octowego można stosować keten²⁶⁾.

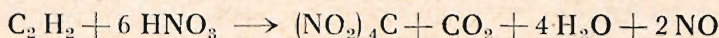
Inna metoda o dużym znaczeniu praktycznym polega na działaniu bezwodnym kwasem azotowym na acetylen w obecności azotanu rtęciowego, jako katalizatora. Metodę wynaleźli Mac Kie i Orton²⁷⁾, a w czasie II wojny światowej w Niemczech Schimmelschmidt²⁸⁾ opracował ją w skali półtechnicznej. Reakcja przebiega w granicach temperatur 45—50° (maks. 60°) prawdopodobnie w myśl następującego schematu z przejściowym utworzeniem nitroformu (III):



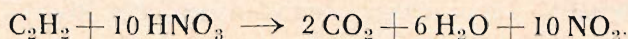


IV

Sumarycznie reakcja ma postać:



Prócz tego biegnie reakcja uboczna:



Wskutek bardzo dużej zawartości tlenu, sam czteronitrometan nie posiada wyraźnych własności wybuchowych lub posiada je w nieznacznym stopniu, może jednak być użyty jako nośnik tlenu. Czteronitrometan zmieszany z substancjami palnymi, np. nitrobenzenem, toluenem tworzy mieszaniny o wyjątkowo dużej sile wybuchowej.

Naoum²⁹⁾ przytacza następującą charakterystykę czteronitrometanu i jego mieszanin.

Czteronitrometan daje w bloku ołowianym wydęcie zaledwie 40 cm³, z czego 8 cm³ przypada na spłonkę.

Mieszanina o całkowitym wykorzystaniu tlenu, mająca skład 86,5% czteronitrometanu i 13,5% toluenu daje wydęcie 465 cm³, czyli staje w rzędzie najsilniejszych materiałów wybuchowych.

Mieszanina ta ma gęstość 1,45. Według badań Chemisch Technische Reichsanstalt³⁰⁾ daje ona wyjątkowo dużą szybkość detonacji:

w rurze szklanej średnicy 12 mm — 7100 m/sek,

w rurze stalowej średnicy 25 mm — 8300—9300 m/sek.

Mieszaniny ciekłe z czteronitrometaniem znalazły praktyczne zastosowanie w czasie II wojny światowej w Niemczech do napędu odrzutowego³¹⁾.

Należy sądzić, że kraje zachodnie interesują się obecnie produkowaniem czteronitrometanu, o czym świadczą np. patenty. Tak więc patent uzyskany przez firmę szwedzką Nitroglycerin Aktiebolaget³¹⁾ omawia odzyskiwanie trójnitrometanu (nitroformu) z wód kwaśnych z przemywania (odkwaszania) czteronitrometanu.

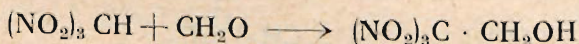
Pewne znaczenie praktyczne może mieć trójnitrometan (nitroform) (III). Otrzymuje się go w postaci soli metali alkalicznych, działaniem wodorotlenku tego metalu na czteronitrometan. Zazwyczaj stosuje się wodny roztwór amoniaku, dający sól amonową:



Sole nitroformu mają własności wybuchowe, na co zwrócił uwagę już Szyszkow²²⁾.

Nitroform może służyć do dalszych syntez, dzięki obecności aktywnego wodoru.

Tak więc Hurd i Starke³²⁾ ustalili, że nitroform podlega reakcji Henry, przyłączając cząsteczkę formaldehydu i tworząc alkohol trójnitroetylowy (V):

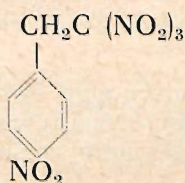


V

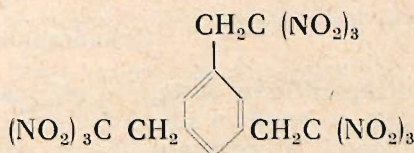
Według autorów francuskich³³⁾ jest to substancja o temp. topn. 36—37° nietrwała, rozkładająca się gwałtownie już w 120°. Alkohol ten można zestryfikować bezwodnikiem octowym. Otrzymuje się ester octowy, który (zdaniem tychże autorów) jest znacznie trwalszy niż sam alkohol i nie zdradza wyraźnego rozkładu w temperaturze 120—140°. Jest on dobrym rozpuszczalnikiem nitrocelulozy, co sugeruje użycie tego estru do wyrobu prochu bezdymnego.

Na inną możliwość wykorzystania nitroformu do otrzymania materiałów wybuchowych wskazał Reich³⁴⁾. Działając solą srebrową nitroformu na chlorki aralkili, otrzymał on nitrozwiązki aromatyczno-alifatyczne o dużej liczbie grup nitrowych.

Np. z chlorku — p-nitrobenzylu otrzymał on związek (VI), a z ω, ω', ω'' — trójjodomezitylenu otrzymał związek (VII). Są to silne materiały wybuchowe, jednakże nie mają na razie znaczenia praktycznego wobec zbyt kosztownej metody otrzymywania.



VI



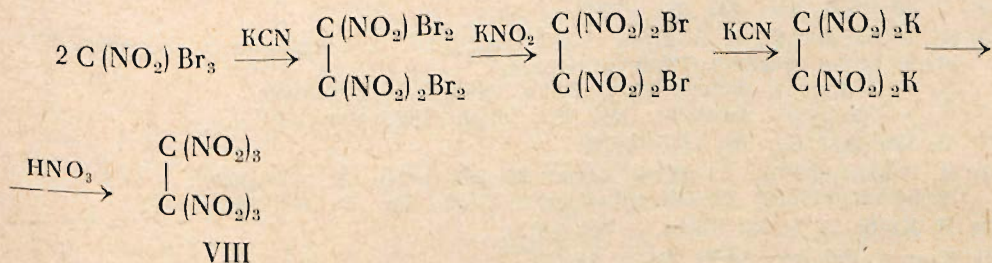
VII

Spośród wyżej nitrowanych pochodnych innych (wyższych niż metan) nitroparafinów, pewne znaczenie praktyczne w okresie I wojny światowej miał sześciornitroetan (VIII).

Jest to substancja krystaliczna (t. t. 142°), która rozpuszcza nitrocelulozę. W związku z tym, na propozycję Willa³⁵⁾, fabryka Köln — Rottweil zastosowała sześciornitroetan jako składnik próbnych partii prochu bezdymnego, który spełnia trojaką rolę: jest materiałem wybuchowym, nośnikiem tlenu i rozpuszczalnikiem nitrocelulozy.

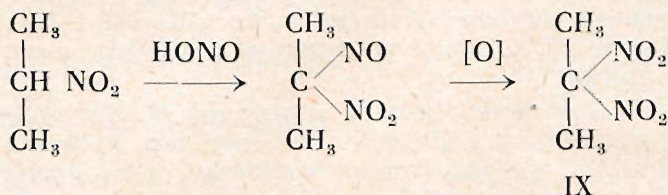
Sześciornitroetan zmieszany z trotylem lub tetrylem w stosunku dającym kompletne utlenienie, tworzy mieszaniny wybuchowe o wielkiej sile, przewyższającej siłę wybuchową poszczególnych składników.

Na przeszkodzie do praktycznego zastosowania tej substancji jest uciążliwe i kosztowne otrzymywanie. Jediną metodą jest na razie metoda Scholla i Willa³⁵⁾ z bromopikryny:



Z innych wyższych nitroparafinów pewne znaczenie praktyczne ma 2,2-dwunitropropan (IX).

Otrzymuje się go z 2-nitropropanu przez nitrozowanie do tzw. pseudo-nitrolu, a następnie jego utlenienie, albo przez nitrowanie 2-nitropropanu w fazie gazowej:



Dwunitropropan jest silnym materiałem wybuchowym, silniejszym niż trotyl (w bloku ołowianym daje wydęcie o 20% większe niż trotyl).

Ostatnio proponowano³⁶⁾ dodawać dwunitropropan do oleju pędnego do silników Diesla w celu podwyższenia liczby cetanowej paliwa.

Zakończenie

Chemia nitroparafinów wstępuje obecnie w nowy etap swego rozwoju. Charakteryzuje go większa niż dotychczas łatwość otrzymywania nitroparafinów metodami, które mają widoki na zastosowanie w skali przemysłowej.

W związku z tym wyłaniają się różnorodne możliwości zastosowania nitroparafinów w technice wybuchów. Mogą być one użyte same lub w mieszaninach wybuchowych albo palnych; mogą też służyć za substancje wyjściowe do wytwarzania materiałów wybuchowych.

L I T E R A T U R A

- 1) M. J. Konowałow, *Ž. Chim. Obszcz.* **25**, 389, 472, 501 (1893); **31**, 57 (1899); **35**, 935 (1902); **36**, 937 (1904); **37**, 1119 (1905); **38**, 109 (1906).
- 2) W. Markownikow, *Ž. Chim. Obszcz.* **31**, 47, 530 (1899).
- 3) S. S. Namietkin, *Ž. Chim. Obszcz.* **40**, 184, 1570 (1908); **41**, 145, 307 (1909); **42**, 58 (1910).
- 4) T. Urbański, M. Słoń, *Roczniki Chemii* **16**, 466 (1936); **17**, 161 (1937); *Compt. rend.* **203**, 620 (1936); **204**, 870 (1937).
- 5) T. Urbański, M. Słoń, J. Wolnicki — Praca nieopublikowana (1939).
- 6) H. B. Hass, E. B. Hodge, B. M. Vanderbilt, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 339 (1936).
- 7) A. I. Titow, *Ž. Obszcz. Chim.* **16**, 1896 (1946); **18**, 473, 534 (1948); **19**, 1472 (1949).
- 8) F. Güthrie, *Ann.* **116**, 2448 (1860); **119**, 84 (1861).
- 9) O. Wallach, *Ann.* **241**, 288 (1887).
- 10) N. J. Demjanow, K woprosu o wzaimodiejstwiu uglewodorow z wyższymi okislami azota, Moskwa (1899) (dysertacja).
N. J. Demjanow, Sidorenko, *Ž. Chim. Obszcz.* **41**, 832 (1909);
N. J. Demjanow, Iwanow, *Dokl. Ak. Nauk. SSSR* **318** (1934).
- 11) H. Wieland, *Ber.* **54**, 1776 (1921).
- 12) A. Schaarschmidt, *Z. angew. Chem.* **34**, 933 (1924); **36**, 1457 (1926);
A. Schaarschmidt, H. Balcerkiewicz, J. Gante, *Ber.* **58**, 499 (1925).
- 13) H. Kolbe, *J. prakt. Chem.* **5**, 427 (1872).
- 14) Krause, *Pat. niemiecki* 294 755 (1916);
Desseigne, Giral, *Mém. poudres* **34**, 29 (1952).
- 15) Medard, *Mém. poudres* **33**, 125 (1951).
- 16) Henry, *Compt. rend.* **120**, 1265 (1895); **121**, 215 (1895); **122**, 121 (1896).

- 17) Nef Ann. **280**, 291 (1894).
- 18) W. Meister, Ber. **40**, 3435 (1907).
- 19) M. Lecco, Ber. **9**, 705 (1876).
- 20) T. Urbański, M. Kowalczyk. Wiad. Techn. Uzbrojenia, IV, 22 (1935).
- 21) D. Smoleński. Teoria Materiałów Wybuchowych, 33, Warszawa (1954).
- 22) L. Sziszkow, Ann. **101**, 213 (1857); **103**, 364 (1857).
- 23) J. Liebig, Ann. **95**, 282 (1855).
- 24) A. Pictet, Ber. **36**, 2225 (1903); **40**, 1165 (1907); Compt. rend. **144**, 211 (1907).
- 25) Chattaway, J. Chem. Soc. **97**, 2100 (1910).
- 26) Darzens, Levy. Compt. rend. **229**, 1081 (1949).
- 27) MacKie, Orton, J. Chem. Soc. **117**, 295 (1920).
- 28) Schimmelschmidt, BIOS Final Rept. No 709.
- 29) Ph. Naoum, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **15**, 179 (1920).
- 30) Jahresber, Chem. Techn. Reichsanstalt **6**, (1926).
- 31) G. A. Wetterholm, E. L. Nilson (Nitroglycerin Aktiebolaget), Patent Szwedzki 139 234 (1953).
- 32) C. D. Hurd, A. C. Starke, wg Ficherouille, Gay Lussac, Mém. poudres **34**, 121 (1952).
- 33) H. Ficherouille, A. Gay-Lussac, Mém. poudres **34**, 121 (1952).
- 34) W. S. Reich, Rose, Wilson, J. Chem. Soc. 1234 (1947).
- 35) W. Will, Ber. **47**, 704, 963 (1914).
- 36) Albright, Nelson, Raymond, Ind. Eng. Chem. **41**, 929 (1949).