

MIECZYŚLAW PISKORZ, TADEUSZ URBĄSKI

PORÓWNANIE WŁASNOŚCI NIEKTÓRYCH SOLI METYLENODWUIZONITROAMINY Z WŁASNOŚCIAMI ODPOWIEDNICH SOLI METYLENODWUNITROAMINY

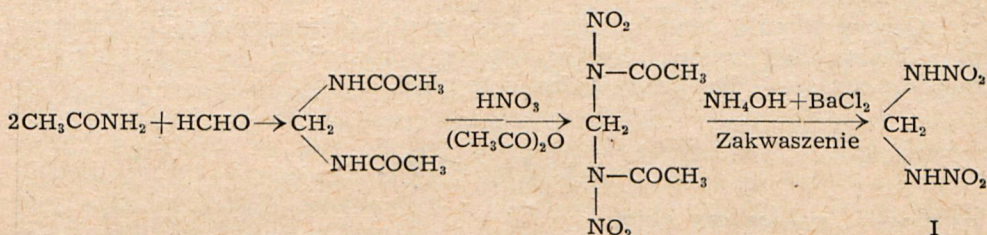
STRESZCZENIE

Otrzymano niektóre sole metylenodwunitroaminy, określono ich własności wybuchowe i porównano z własnościami odpowiednich soli metylenodwuiizonitroaminy. Na podstawie wyników porównań stwierdzono, że w środowisku alkalicznym nie zachodzi tautomeryczne przekształcenie metylenodwunitroaminy w metylenodwuiizonitroaminę.

* * *

W chemii związków o własnościach wybuchowych są znane dwie substancje o identycznym wzorze sumarycznym $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$, z których jedną stanowi metylenodwunitroamina o budowie strukturalnej $\text{CH}_2(\text{NHNO}_2)_2$, zaś druga substancja izomeryczna w stosunku do metylenodwunitroaminy, nazwana metyleno-dwuiizonitroaminą, nie została wyodrębniona w wolnej postaci, natomiast niektóre z otrzymanych jej soli posiadają interesujące własności wybuchowe.

Metylenodwunitroamina została wyodrębniona przez Hirsta i współpracowników [1], a syntetycznie otrzymana przez Briana i Lambertona [2] drogą kondensacji acetamidu z formaldehydem a następnie przez nitrowanie, hydrolizę i zakwaszenie według następującego schematu:

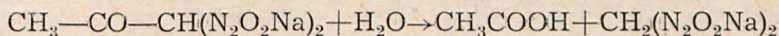
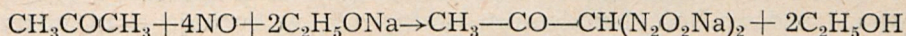


Jednocześnie ww synteza potwierdza budowę metylenodwunitroaminy.

Związek (I) posiada silne własności kruszące, jednak ze względu na to, że łatwo ulega rozkładowi przy pH 3 ÷ 8, nie znalazł on praktycznego zastosowania.

Według Hantzsha [3] w środowisku alkalicznym przechodzi w formę pseudokwasu i może tworzyć sole. Pogląd ten opierający się na autorytecie Hantzsha został potwierdzony przez otrzymanie O-alkilowych pochodnych nitroamin a mianowicie O-metylonitroaminy przez Gillibranda i Lambertona [4].

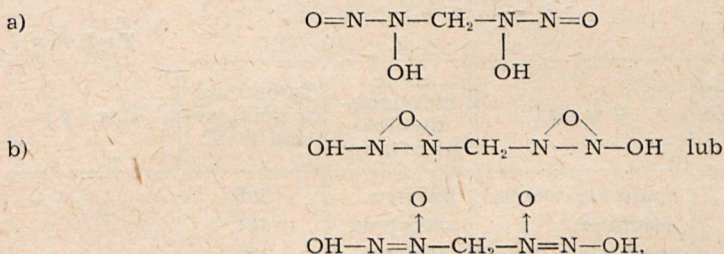
Metylenodwuizonitroamina została otrzymana w postaci soli sodowej przez Taubego [5] działaniem tlenku azotu na aceton w obecności alkoholanu sodu.



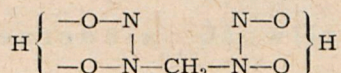
Traube otrzymał szereg soli metylenodwuizonitroaminy i stwierdził, że niektóre z nich posiadają własności wybuchowe. Na podstawie dokładniejszych badań własności wybuchowych tych soli, przeprowadzonych przez Urbańskiego, Zacharewicza, Pietrzyka [6], [7] wynika, że szczególnie sól talawa posiada interesujące własności incjujące i może mieć praktyczne zastosowanie.

Wstępne próby zastosowania soli talawej zamiast piorunianu rtęci do mas zapłonowych wykonane przez Urbańskiego, Piskorza i Sawickiego [8] dały wyniki pozytywne.

Traube i Hantzsch [9] przypuszczali, że grupa $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ metylenodwuizonitroaminy może mieć następującą budowę:



przy czym z wzorów b) skłonniejsi byli wybrać pierwszy. Sól srebrowa tego związku daje według Traubego z jodkiem metylu dwa izomeryczne estry i stąd przyjmuje się za Hantzchem, że ruchliwy atom wodoru zmienia swe położenie i jest stale połączony z atomem tlenu, a nigdy azotu.



Ponieważ nie ma dostatecznie przekonywających dowodów potwierdzających budowę metylenodwuizonitroaminy, podjęto prace nad określeniem tej budowy. Wstępne prace nad tym zagadnieniem objęły otrzymywanie niektórych soli metylenodwunitroaminy, zbadanie ich własności wybuchowych i porównanie z odpowiednimi solami metylenodwuizonitroaminy, w celu stwierdzenia czy w środowisku alkalicznym występuje przekształcenie tautomeryczne metylenodwunitroaminy w metylenodwuizonitroaminę.

Sole metylenodwunitroaminy, a mianowicie: sodową, barową, ołowiową, srebrową, rtęciową, żelazową i talawą otrzymano przez działanie metylenodwunitroaminy na wodorotlenki odpowiednich metali lub ich octany, azotany [10]. Stwierdzono, że sól talawa metylenodwunitroaminy w odróżnieniu od soli metylenodwuizonitroaminy posiada bardzo małą trwałość, w przeciagu krótkiego czasu ulega rozkładowi. Oznaczone tem-

peratury pobudzenia odpowiednich soli metylenodwunitroaminy i metylenodwuizonitroaminy wskazują znaczne różnice w wartościach, dochodzące np. dla soli barowych do 133 ° (tabela 1). Podobnie nie wykazują zgodności wyniki oznaczenia wrażliwości na uderzenie i tak sole barowa i sodowa metylenodwunitroaminy nie wybuchają przy uderzeniu ciężarka 2 kg z wysokości 100 cm, podczas gdy odpowiednie sole metylenodwuizonitroaminy dają 50% wybuchów przy tym samym ciężarku z wysokości 75 cm (tabela 2).

Na podstawie przeprowadzonych badań własności wybuchowych odpowiednich soli metylenodwuizonitroaminy i metylenodwunitroaminy można stwierdzić, że sole te nie są identyczne i wobec tego nie zachodzi tautometryczne przekształcenie metylenodwunitroaminy w metylenodwuizonitroaminę w środowisku alkalicznym.

Część doświadczalna

Własności wybuchowe soli metylenodwunitroaminy i metylenodwuizonitroaminy.

Temperatura pobudzenia

Wrażliwość na działanie temperatury określone na bloku Macquena.

Tabela 1

Sole metylenodwunitroaminy	Temperatura pobudzenia w °C	U w a g i	Sole metylenodwuizonitroaminy	Temperatura pobudzenia w °C	U w a g i
barowa	162	spala się wolno	barowa	295	
srebrkowa	195	detonuje	srebrkowa	181	
rtęciowa	195	spala się z trzaskiem	rtęciowa	195	
sodowa	198	rozkład niewybuchowy	sodowa	290	
ołowiawa	213	detonuje	ołowiawa	250	
—	—	—	talawa	208	

Wrażliwość na uderzenie

Określenie wrażliwości na uderzenie zostało przeprowadzone na kafarze Kasta, przy pomocy którego została określona wysokość spadku ciężarka 2 kg, dająca 50% wybuchów.

Tabela 2

Sole metylenodwunitroaminy	Wysokość w cm	Sole metylenodwuizonitroaminy	Wysokość w cm
ołowiawa	12	ołowiawa	65
rtęciowa	10		—
srebrkowa	10		—
barowa	przy 100 cm niewybuch.	barowa	75
sodowa	„	sodowa	75

LITERATURA

- [1] E. L. Hirst i współpracownicy wg Lambertona — A. H. Quart. rev. 5, 75 (1951).
- [2] A. H. Lamberton, R. C. Brian — J. Chem. Soc. 1633 (1949).
- [3] A. Hantzsch, F. E. Dollfus — Ber. 52, 258 (1920).
- [4] A. H. Lamberton, M. I. Gillibrand — J. Chem. Soc. 1833 (1949)
- [5] W. Traube — Ann. 300, 81 (1898).
- [6] T. Urbański, Cz. Pietrzyk — Wiad. Techn. Uzbr. IV, 10 (1935).
- [7] T. Urbański, J. Zacharewicz — Wiad. Techn. Uzbr. 18, 16 (1932).
- [8] T. Urbański, M. Piskorz, P. Sawicki — Praca nieopublikowana (1958).
- [9] A. Hantzsch — Ber. 31, 177 (1898).
- [10] T. Urbański, M. Piskorz, J. Mazur — Praca nieopublikowana (1958).