

TADEUSZ URBĄŃSKI, MIECZYŚLAW PISKORZ,
WŁADYSŁAW CETNER, MIROŚLAW MACIEJEWSKI.

O WŁASNOŚCIACH CZTERONITROMETANU (I). ANALIZA TERMICZNA MIESZANIN DWUSKŁADNIKOWYCH *) ZAWIERAJĄCYCH CZTERONITROMETAN

Zbadano przy pomocy analizy termicznej układy dwuskładnikowe czteronitrometanu z benzenem, nitrobenzenem, *p*-nitrotoluenem, α i β o-nitrotoluenem, α -nitronaftalenem, *m*-dwunitrobenzenem, α -trójnitrotoluenem, trójnitrofenylometylnitroamina.

* * *

Jak wiadomo, istnieją materiały kruszące utworzone z czteronitrometanu jako nośnika tlenu oraz substancji palnych, np. toluenu [1]. Mieszaniny takie odznaczają się wielką siłą kruszącą. W ostatnich czasach proponowane jest stosowanie podobnych mieszanin dwuskładnikowych czteronitrometanu z substancjami palnymi jako ciekłego paliwa rakietowego. W związku z tym wyłania się konieczność poznania oddziaływania wzajemnego obu składników takiego układu, w szczególności wpływu składu na temperaturę krzepnięcia. Należy też wyjaśnić czy tworzą się związki addycyjne, stałe roztwory itp. Pierwszym etapem w takim badaniu jest analiza termiczna. Stosuje się ją szeroko do badań układów wybuchowych [2], [3], [4], [5], [6]. Celem niniejszej pracy jest zbadanie powyższych zagadnień, a przez to wyjaśnienie możliwości i warunków praktycznego stosowania czteronitrometanu jako utleniacza do napędów ciekłych.

Czteronitrometan, otrzymany po raz pierwszy przez Szyszkowa w 1857 roku [7], wzbudził szerokie zainteresowanie dopiero w okresie II wojny światowej, kiedy Niemcy prowadzili w dużej skali próby stosowania go jako utleniacza z substancjami palnymi do napędu rakietowego [8]. Po wojnie prace nad zastosowaniem czteronitrometanu w technice wojskowej są kontynuowane w szeregu krajów [9].

Szczególą zaletą czteronitrometanu jako utleniacza jest jego duża gęstość (1,64) [10], która powoduje, że zawiera on w jednostce objętości prawie tyle tlenu co i ciekły tlen. Ponadto posiada on dodatnie ciepło tworzenia oraz nie wykazuje korodującego działania na materiały konstrukcyjne.

*) W tym samym czasie niezależnie od niniejszej pracy zostały zbadane przez Antoniego Rybarczyka dwa układy dwuskładnikowe czteronitrometanu, a mianowicie: z trotylem i nitronaftalenem.

Stosowanie czteronitrometanu w technice raketowej utrudnia jego zdolność do tworzenia z substancjami palnymi mieszanin wybuchowych (kruszących) jak i działanie toksyczne. Jednak najistotniejszą przyczyną ograniczającą stosowanie go do ciekłego napędu raketowego jest jego względnie wysoka temperatura krzepnięcia ($13,9^{\circ}$) [11]. Stąd też celem wielu obecnie prowadzonych prac badawczych jest znalezienie takich domieszek obniżających temperaturę krzepnięcia, które jednocześnie nie zmieniałyby pozostałych własności czteronitrometanu.

Na skalę techniczną czteronitrometan otrzymuje się przez działanie bezwodnego kwasu azotowego na acetylen w obecności azotanu rtęci jako katalizatora. W czasie II wojny światowej Niemcy w oparciu o prace MacKie i Ortona [12] uruchomili produkcję czteronitrometanu z wydajnością $10\div 14$ kg produktu na dobę [13].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie i oczyszczanie poszczególnych składników badanych mieszanin

Czteronitrometan

Czteronitrometan otrzymywano w warunkach laboratoryjnych według niemieckiej metody technicznej opartej na pracy MacKie i Ortona działaniem kwasu azotowego na acetylen w obecności azotanu rtęci.

Metoda ta posiada tę zaletę, w porównaniu z innymi metodami, że otrzymuje się produkt w stosunkowo krótszym czasie i o mniejszej zawartości zanieczyszczeń, co znacznie upraszcza proces jego oczyszczania.

W celu oczyszczenia czteronitrometanu stosowano wytrząsanie z kwasem siarkowym, a następnie destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Przy ciśnieniu 13 mm Hg temperatura wrzenia czteronitrometanu wynosiła $25\div 27^{\circ}$. W ten sposób otrzymany czteronitrometan posiadał gęstość oznaczoną w temp. 17° $d = 1,644$ g/cm³ oraz temperaturę krzepnięcia $13,7\div 13,9^{\circ}$.

Do analizy termicznej stosowano tylko frakcję krzepnącą powyżej $13,9^{\circ}$, otrzymaną oczyszczaniem przez wymrażanie.

Benzen

Do analizy brano frakcję krzepnącą powyżej $5,4^{\circ}$, otrzymaną przez wymrażanie benzenu czystego do analizy, wyprodukowanego przez Fabrykę Odczynników Chemicznych w Gliwicach.

Nitrobenzen

Nitrobenzen również oczyszczano przez wymrażanie i odbierano tylko frakcję krzepnącą powyżej $5,5^{\circ}$.

p-Nitrotoluen

p-Nitrotoluen oczyszczano przez krystalizację frakcjonowaną i odbierano do analizy frakcję o temperaturze krzepnięcia powyżej $51,0^{\circ}$.

o-Nitrotoluen

Do analizy używano dwu odmian krystalicznych *o*-nitrotoluenu α i β o temperaturach krzepnięcia: $-10,0^\circ$ i $-4,0^\circ$. Przy badaniu temperatury krzepnięcia mieszanin z czteronitrometanem, wywoływano zależnie od potrzeby krystalizację *o*-nitrotoluenu w jednej lub drugiej odmianie [5].

α -Nitronaftalen

W wyniku bezpośredniego nitrowania naftalenu powstaje głównie α -nitronaftalen, a tylko ślady β -nitronaftalenu.

α -Nitronaftalen stosowany do analizy termicznej poddawano trzykrotnej krystalizacji z mieszaniny alkoholu i acetonu w stosunku 1:1.

Temperatura krzepnięcia otrzymanego produktu wynosiła $58,8^\circ$.

m-Dwunitrobenzen

Techniczny dwunitrobenzen o temperaturze krzepnięcia $80 \div 82^\circ$ zawiera głównie *m*-dwunitrobenzen oraz izomery orto- i para- do 8%. Z technicznego dwunitrobenzenu usuwano izomery przez trzykrotne siarczynowanie 10%-owym roztworem Na_2SO_3 w temp. 50° . Temperatura krzepnięcia otrzymanego produktu wynosiła $90,1^\circ$.

α -Trójnitrotoluen (trotyl)

Temperatura krzepnięcia α -trójnitrotoluenu wg różnych autorów wynosi: $80,6^\circ$, $80,65^\circ$, $80,8 \div 80,85^\circ$, $80,66^\circ$ [12].

Trójnitrotoluen używany do analizy poddawano trzykrotnemu siarczynowaniu na zimno 5%-owym roztworem Na_2SO_3 .

Otrzymany produkt posiadał temperaturę krzepnięcia $80,5^\circ$.

Trójnitrofenylometylnitroamina (tetryl)

Tetryl do analizy oczyszczano przez trzykrotną krystalizację z acetonu. Temperatura krzepnięcia produktu wynosiła $129,5^\circ$.

ANALIZA TERMICZNA

W wykonywaniu analizy termicznej układów złożonych substancji organicznych napotyka się na trudności w uchwyceniu właściwej temperatury krzepnięcia ze względu na wielką łatwość przechłodzenia, spowodowaną między innymi dużą lepkością i małym przewodnictwem cieplnym takich mieszanin. W metodach pomiaru, pozwalających uniknąć przechłodzenia i właściwie określić temperaturę początku krystalizacji wykorzystano zjawisko powodujące, że energiczne mieszanie próbki (często nawet samym termometrem) oraz zaszczepianie mieszaniny kryształem pochodzącym z ustalonej mieszaniny o tym samym składzie eliminuje powyższe trudności.

W pracy niniejszej za temperaturę początku krystalizacji przyjęto temperaturę ukazania się „pierwszego” kryształu, przy silnym mieszaniu próbki. W wypadku przechłodzenia przyjmowano temperaturę nieco wyższą od wskazania termometru, określoną przez ekstrapolację.

Probówkę o średnicy 12 mm napełniano badaną mieszaniną w ilości około 3 g. Następnie probówkę umieszczano w innej, o średnicy 16 mm, a tę ostatnią z kolei w jeszcze innej o średnicy 24 mm, stanowiącej płaszcz chłodzący. Całość natomiast znajdowała się w łaźni glicerynowej. Probówkę zawierającą badaną mieszaninę zaopatrywano w mieszađło i sprawdzony termometr z podziałką co $0,1^{\circ}$. Drugie mieszađło znajdowało się w łaźni glicerynowej.

Mieszaninę stapiano przez ogrzanie łaźni glicerynowej do temperatury przewyższającej o $5\div 10^{\circ}$ punkt krzepnięcia, po czym przy powolnym stygnięciu łaźni glicerynowej i energicznym mieszaniu zawartości próbki obserwowano ukazanie się „pierwszego” kryształu oraz notowano wskazania termometru co 30 sek.

W przypadku, gdy temperatura końca krzepnięcia mieszaniny była niższa niż temperatura otoczenia, stosowano chłodzenie za pomocą wody lub wody z lodem, wykorzystując wyżej wspomniane płaszcz chłodzący. Przy bardzo niskich temperaturach krzepnięcia jako środka chłodzącego używano mieszaniny lodu z wodą i NaCl lub mieszaniny acetonu ze stałym CO_2 .

Badanie każdego składu prowadzono dwu- lub trzykrotnie przy użyciu tej samej próbki. W przypadku jednak obserwowanego rozkładu stosowano świeżą próbkę o tym samym składzie.

Dokładność określenia początku krzepnięcia przy opisanym sposobie wykonywania analizy wynosiła około $0,2^{\circ}$.

Jednak dla mieszanin o składzie znacznie oddalonym od składu eutektycznego dokładność pomiaru była mniejsza, zależna od całego szeregu czynników, jak zdolność do przechłodzenia, lepkość, twardość stopu itp.

Do uzyskanych wartości temperatur z bezpośredniego pomiaru dawano poprawkę na wystającą część słupka rtęci [14].

Układy

Poniżej podano tabele zawierające wyniki pomiarów oraz wykresy układów temperaturowych czteronitrometanu z substancjami palnymi i wybuchowymi o ujemnym bilansie tlenowym.

Próby określenia równowagi w układach czteronitrometanu z czterozotanem pentaperytrytu (pentrytem) i cyklotrójmetylenotrójnitroaminą (heksogenem) nie dały wyników pozytywnych. Przy ogrzewaniu próbki powyżej temperatury wrzenia czteronitrometanu następuje jego odparowanie i widoczny rozkład.

Również w przypadku czteronitrometanu i 2,4-dwunitroaniliny stwierdzono widoczny rozkład już przy ogrzewaniu do temperatury 105° . W wyniku krótkotrwałego ogrzewania następuje zesmolenie produktów.

Benzen — czteronitrometan

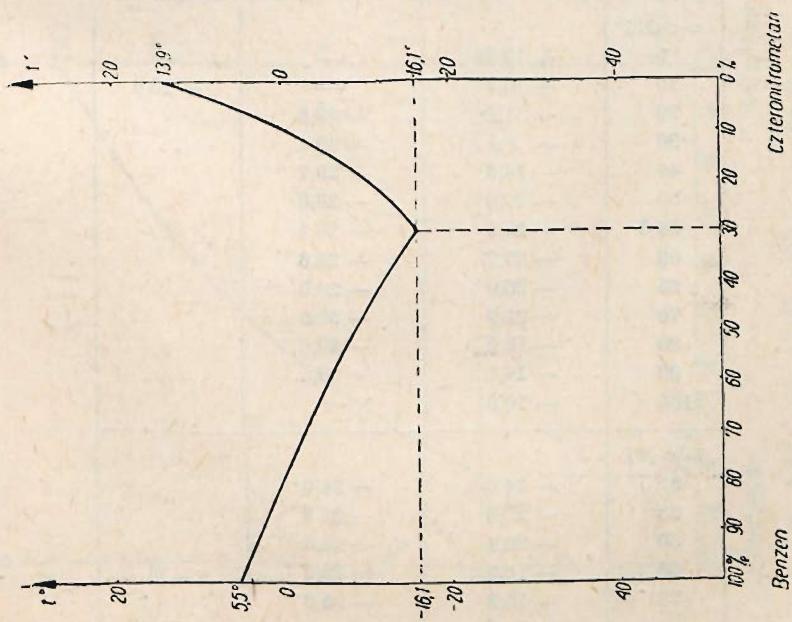
Tabela 1 (do rys. 1)

% benzenu	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Początek topnienia °C
0	+ 13,88	—	—
5	+ 5,8	—	— 16,4
10	— 1,1	—	— 16,1
15	— 5,4	—	— 16,1
20	— 10,3	—	— 16,1
25	— 13,7	—	— 16,1
30	— 16,1	— 16,1	— 16,1
40	— 12,0	—	— 16,1
50	— 8,6	—	— 16,1
60	— 5,4	—	— 16,1
70	— 2,6	—	— 16,2
80	+ 0,2	—	— 17,0
90	+ 2,8	—	— 16,4
95	+ 3,9	—	— 16,5
100	+ 5,5	—	—

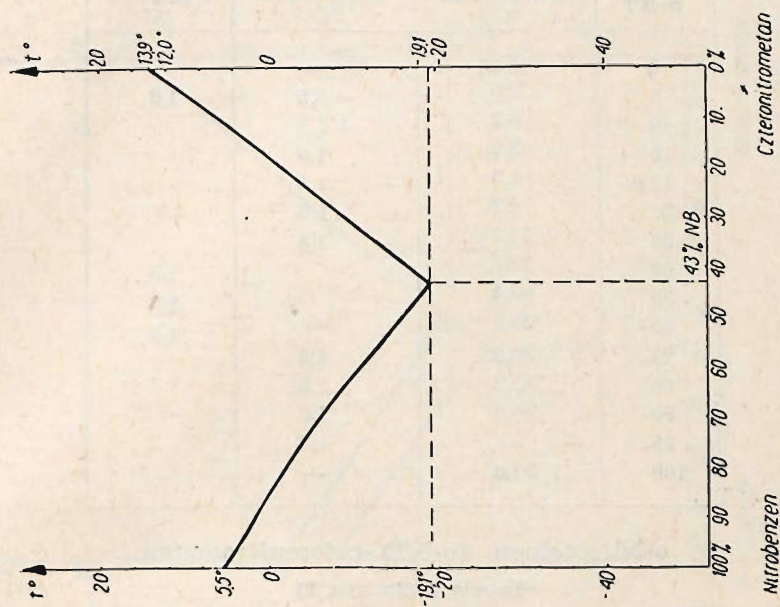
Nitrobenzen (NB) -czteronitrometan

Tabela 2 (do rys. 2)

% NB	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Początek topnienia °C
0	+ 13,88	—	—
10	+ 5,7	—	— 19,2
20	— 2,0	—	— 19,2
30	— 9,3	—	— 19,2
35	— 13,0	—	— 19,2
40	— 17,1	— 19,1	—
42	— 18,4	—	— 19,4
43	— 19,1	— 19,1	—
45	— 18,2	—	— 19,4
47	— 17,3	—	— 19,5
50	— 16,0	— 19,1	— 19,2
55	— 13,4	—	— 19,3
60	— 10,5	—	— 19,2
70	— 5,9	—	— 19,6
80	— 2,0	—	— 19,5
90	+ 1,7	—	— 19,6
100	+ 5,5	—	—



Rys. 1. Układ: benzen — czteronitrometan



Rys. 2. Układ: nitrobenzen — czteronitrometan

Czteronitrometan — p-nitrotoluen (p-NT)

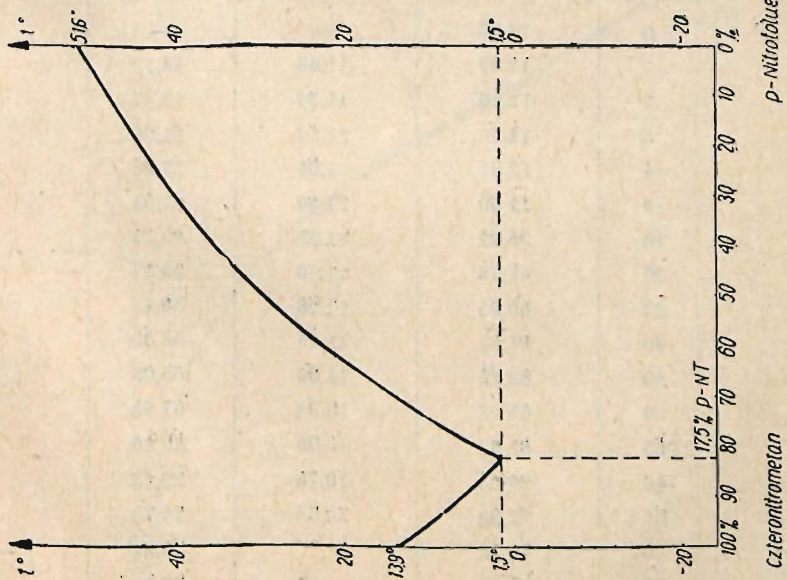
Tabela 3 (do rys. 3)

% p-NT	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Początek topnienia °C
0	13,88	—	—
5	9,6	— 0,5	1,6
10	6,2	+ 1,6	
15	3,0	1,5	
17,5	1,5	1,5	
20	4,2	1,6	
30	14,2	1,5	
40	22,7		1,5
50	29,4		1,5
60	35,2		1,5
70	39,8	1,6	
80	43,8	1,6	
90	46,8	1,5	
95	—	1,3	
100	51,6	—	

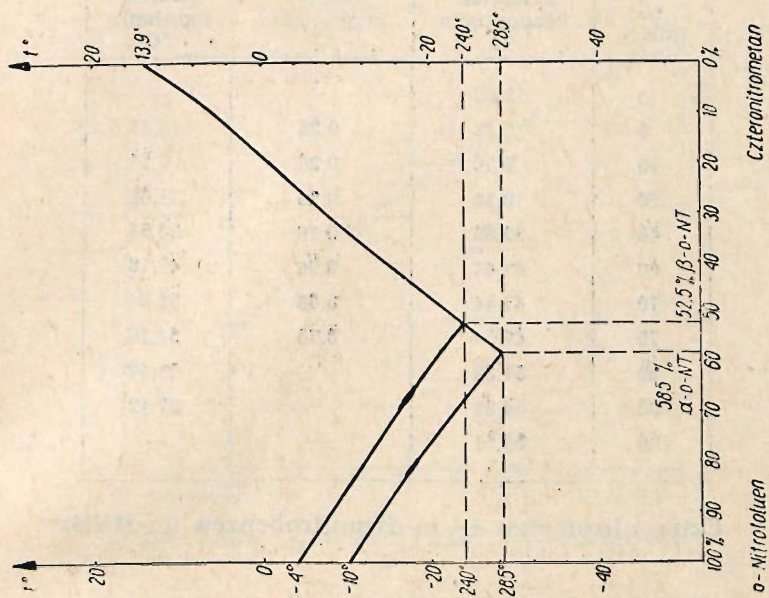
o-Nitrotoluen (o-NT) -czteronitrometan

Tabela 4 (do rys. 4)

% o-NT	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Początek topnienia °C
α -o-NT			
0	+ 13,88	—	—
10	+ 5,7	—	— 28,6
20	— 1,2	— 29,8	
30	— 8,1	— 29,1	
40	— 14,6	— 28,7	
50	— 22,0	— 28,8	
58,5	— 28,5	— 28,5	
60	— 27,2	— 28,6	
65	— 25,0	— 29,0	
70	— 22,9	— 30,0	
80	— 18,2	— 28,6	
90	— 14,1	— 29,0	
100	— 10,0	—	
β -o-NT			
52,5	— 24,0	— 24,0	
55	— 22,6	— 24,3	
60	— 20,4	— 24,6	
65	— 18,2	— 25,0	
70	— 16,2	— 25,0	
80	— 12,2	—	— 24,3
90	— 8,1	— 25,3	
100	— 4,0	—	—



Rys. 3. Układ: czeronitrometan — p-nitrotoluen



Rys. 4. Układ: α i β -o-nitrotoluen — czeronitrometan

Czteronitrometan — α -nitronaftalen (MNN)

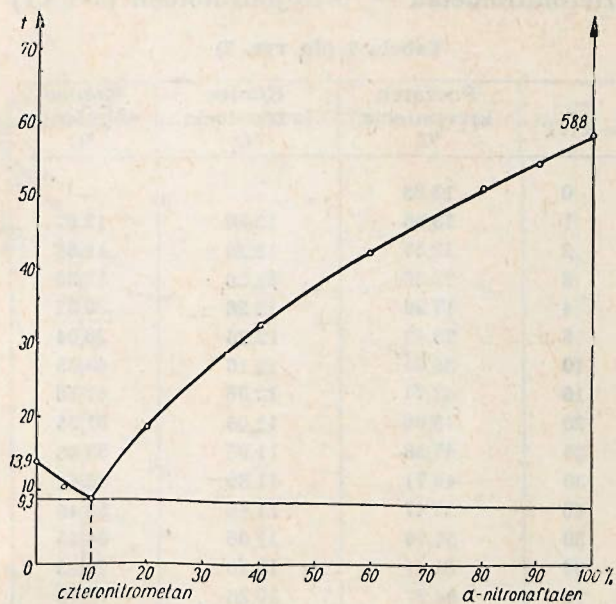
Tabela 5 (do rys. 5)

$\%$ MNN	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Koniec topnienia °C
0	13,88	—	—
5	10,46	9,26	10,65
10	9,36	9,26	9,54
20	18,50	9,26	21,62
40	32,86	9,16	36,64
60	42,47	8,96	47,18
70	47,44	8,85	51,24
75	48,54	8,75	52,16
80	51,38	—	55,42
90	54,83	—	57,12
100	58,81	—	—

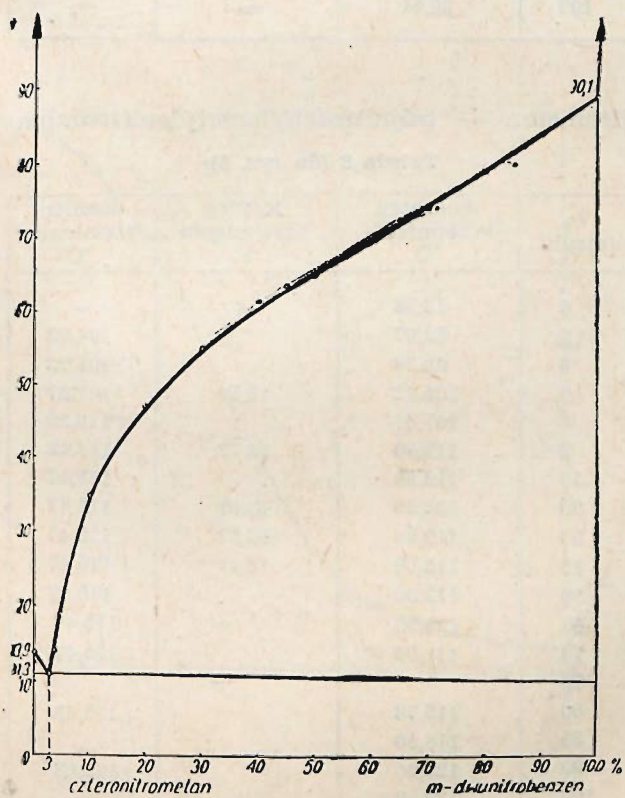
Czteronitrometan — m-dwunitrobenzen (m-DNB)

Tabela 6 (do rys. 6)

$\%$ m-DNB	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Koniec topnienia °C
0	13,88	—	—
1	12,97	11,36	13,17
2	12,26	11,36	12,47
3	11,46	11,36	11,66
4	13,97	11,36	17,99
5	19,00	11,36	23,02
10	35,22	11,26	42,21
20	47,78	11,26	53,37
30	55,60	11,26	58,45
40	61,53	11,16	64,55
45	63,45	11,06	65,05
50	65,08	10,96	67,63
55	67,53	10,85	69,66
60	70,08	10,75	72,23
65	72,32	10,65	74,78
70	74,58	—	76,31
80	79,39	—	79,90
90	84,22	—	85,03
100	90,16	—	—



Rys. 5. Układ: czteronitrometan — α -nitronaftalen



Rys. 6. Układ: czteronitrometan — *m*-dwunitrobenzen

Czteronitrometan — α -trójnitrotoluen (α -TNT)

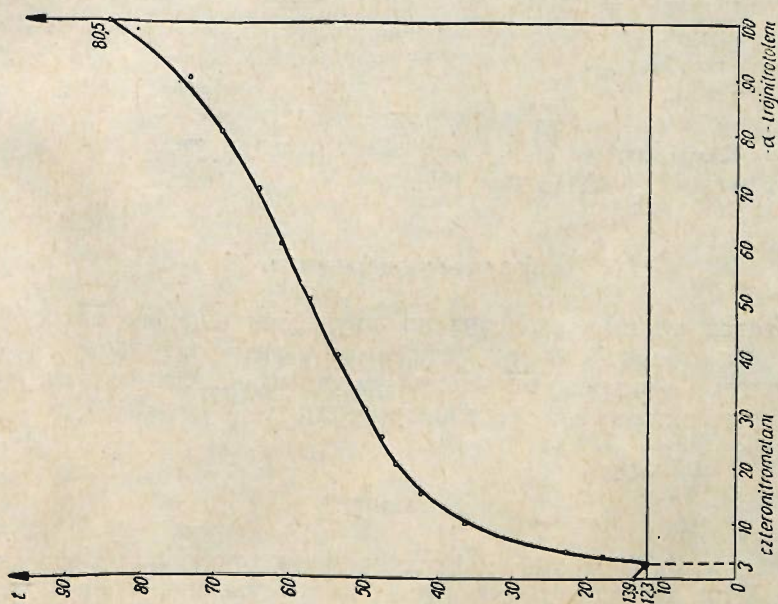
Tabela 7 (do rys. 7)

% α -TNT	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Koniec topnienia °C
0	13,88	—	—
1	13,56	12,26	13,67
2	12,57	12,26	12,66
3	12,36	12,26	12,36
4	17,99	12,26	23,52
5	23,42	12,26	28,04
10	36,64	12,16	49,65
15	42,71	12,06	47,78
20	45,65	12,06	51,35
25	47,58	11,96	53,88
30	49,71	11,86	55,40
40	53,47	11,46	58,45
50	57,74	11,06	64,55
60	61,41	10,76	72,23
70	64,77	10,26	72,73
80	69,77	9,76	76,83
90	73,96	8,76	78,86
100	80,51	—	—

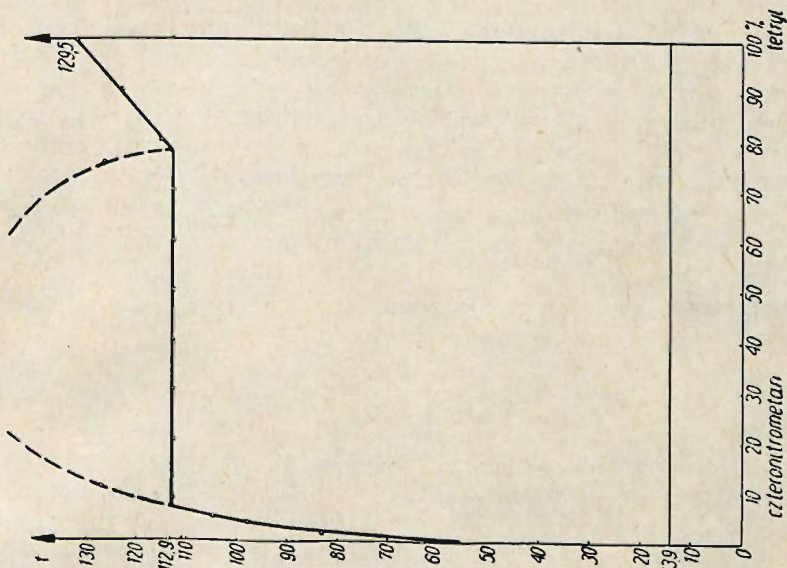
Czteronitrometan — trójnitrofenylometylnitroamina (tetryl)

Tabela 8 (do rys. 8)

% tetrylu	Początek krzepnięcia °C	Koniec krzepnięcia °C	Koniec topnienia °C
0	13,88	—	—
2	82,97		94,22
4	98,39		105,22
5	105,22	13,77	107,27
6	107,07		112,39
8	112,90	13,77	113,42
10	112,90		115,47
20	112,90	13,67	115,47
30	112,90	13,57	115,47
40	112,90	13,47	115,47
50	112,90		115,47
60	112,90		115,47
70	112,90		115,47
75			
80	115,78		116,49
85	116,90		
90	123,06		123,68
100	129,50	—	—



Rys. 7. Układ: czteronitrometan — α -trójnitrotoluen



Rys. 8. Układ: czteronitrometan — tetryl

Uwagi ogólne nad rezultatami badań

Zbadane układy dwuskładnikowe pozwalają stwierdzić, że czteronitrometan tworzy z benzenem oraz z nitrozwiązkami aromatycznymi, jak: *p*-nitrotoluen, α i β *o*-nitrotoluen, nitrobenzen, α -nitronaftalen, *m*-dwuninitrobenzen, α -trójnitrotoluen, zwykle eutektyki.

Skład o zerowym bilansie tlenowym czteronitrometanu z materiałami wybuchowymi o niedostatecznej zawartości tlenu nie pokrywa się ze składem eutektyki, wskutek tego układ jest niejednorodny i faza ciekła czteronitrometanu wydziela się łatwo i wycieka z takiego układu.

W przypadku układu czteronitrometanu z trójnitrofenylometylonitroaminą obydwa składniki mają ograniczoną wzajemną rozpuszczalność w stanie ciekłym.

W żadnym przypadku nie stwierdzono tworzenia się połączeń cząsteczkowych ani też roztworów stałych.

LITERATURA

- [1] Ph. Naoum — Z. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. 15, 179 (1920).
- [2] M. Giua — Ber., 47, 1718 (1914); Gazz. Chim. Ital. 14, 1, 339, 356, 357, 359, (1915).
- [3] N. Jefremow — J. Rus Phys. Chem. Soc., 50, 421, 441, (1917); 51, 553, (1918).
- [4] T. Urbański — Roczn. Chem., 13, 339, (1933); 14, 925, (1934); 15, 191, (1935); 16, 359, (1936); 17, 585, (1937).
- [5] J. Hackel — Roczn. Chem. 16, 323, 366, (1936); 18, 524, (1938).
- [6] Hrynakowski i Z. Kapuściński — Roczn. Chem. 14, 151, (1934).
- [7] A. Szyszkow — Ann. 119, 247, (1861).
- [8] G. Heller, W. Thiel — Peenemünde Archiv. 81, Nr 12, October (1941).
- [9] H. Ficheroule, A. Gay-Lussac — Mem. des poudres, 34, 55, (1952).
- [10] D. L. Hammick, H. F. Wilmut — J. Chem. Soc. 1533, (1949).
- [11] A. J. C. Nicholson — J. Chem. Soc. 1533, (1949).
- [12] T. MacKie i Orton — J. Chem. Soc. 117, 295, (1920).
- [13] Raport aliancki, B. I. O. S. — 709.
- [14] GOST 3471, (1946).

Краткое содержание.

Проведен термический анализ двухкомпонентных смесей тетранитрометана с бензолом, нитробензолом, *p*-нитротолуолом, α и β *o*-нитротолуолом, α -нитронафталеном, *m*-динитробензолом, α -тринитротолуолом, тринитрофенилметилнитроамином.

Summary

On the way of thermal analysis the two component sets of tetranitromethane with benzene, nitrobenzene, *p*-nitrotoluene, α and β *o*-nitrotoluene, α -nitronaphthalene, *m*-dinitrobenzene, α -trinitrotoluene, trinitrophenylmethylnitroamine have been examined.