

O wpływie promieni ultrafioletowych na substancje wybuchowe.

Sur l'influence des rayons ultraviolets sur quelques substances explosives.

(Résumé v. p. 863).

Doświadczenia nad działaniem promieni ultrafioletowych na substancje wybuchowe są bardzo nieliczne i jedynie tylko fragmentaryczne. Podjęli je po raz pierwszy D. B e r t h e l o t i G a u d e c h o n¹⁾, badając rozkład prochu bezdymnego nitrocelulozowego i nitroglicerynowego pod wpływem promieni lampy kwarcowej. W wyniku swej pracy autorzy zaproponowali tego rodzaju badanie, jako próbę stałości prochu i nitrocelulozy, obok prób cieplnych — A b l a, próby w 110°, próby „silvered vessel“ i in. Propozycję tę rozwinął G u i l b a u d²⁾, projektując aparaturę do pomiaru prężności produktów gazowych, wydzielających się z prochu pod wpływem jego naświetlania.

Ostatnio P a t r y i L a f f i t t e³⁾ badali zmianę, jakiej ulega piorunian rtęci wskutek naświetlania promieniami lampy kwarcowej.

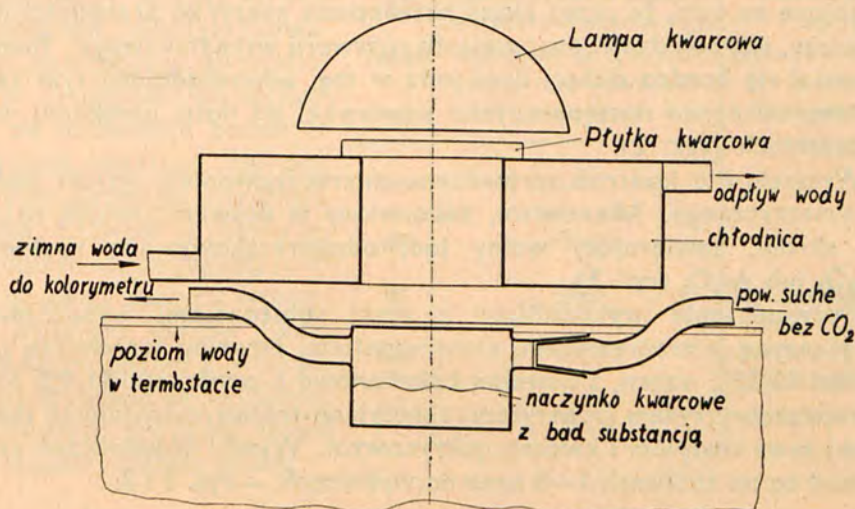
Poza tym istnieją prace, traktujące o wpływie światła na nitrozwiazki, w tej liczbie trójnitrotoluen i inne⁴⁾.

Celem pracy niniejszej było porównanie zachowania się rozmaitych materiałów wybuchowych wobec promieni ultrafioletowych i stworzenie tą drogą materiału doświadczalnego, który by częściowo chociaż wypełnił istniejącą w literaturze lukę.

Aparatura (rys. 1). Badaną substancję umieszczano w płaskim, cylindrycznym naczyniu kwarcowym, zaopatrzonym w dwa wyloty. Jeden z tych wylotów można było zamykać szlifowanym korkiem, zaopatrzonym w rurkę lub też w termometr, umożliwiający określanie temperatury wewnątrz naczynek. Naczynka umieszczano w termostacie wodnym tak, aby były aż po górny brzeg pogrążone w wodzie.

Źródłem promieniowania była lampa kwarcowa syst. Hanau. Siłę światła lampy kwarcowej zmierzaliśmy fotokomórką selenową. Wyjaśniło się przy tym, że przez pierwsze kilka minut od chwili zapalenia lampy siła światła stopniowo wzrastała, ustalając się po upływie ok. 9 min. Wobec tego we wszystkich doświadczeniach naświetlanie próbek rozpoczynaliśmy nie wcześniej, niż po upływie 10 min. od chwili zapalenia lampy.

Między naczynkami a lampą umieszczano chłodnicę wodną, zaopatrzoną w szybki kwarcowe, średnicą odpowiadające średnicy naczynek. Tą drogą można było bez trudu utrzymać w naczynkach pożądaną temperaturę. Wszystkie opisane dalej doświadczenia prowadzono w 28° ($\pm 0,5^{\circ}$) przy odległości lampy od powierzchni naczynek, równej 5 cm.



Rys. 1.

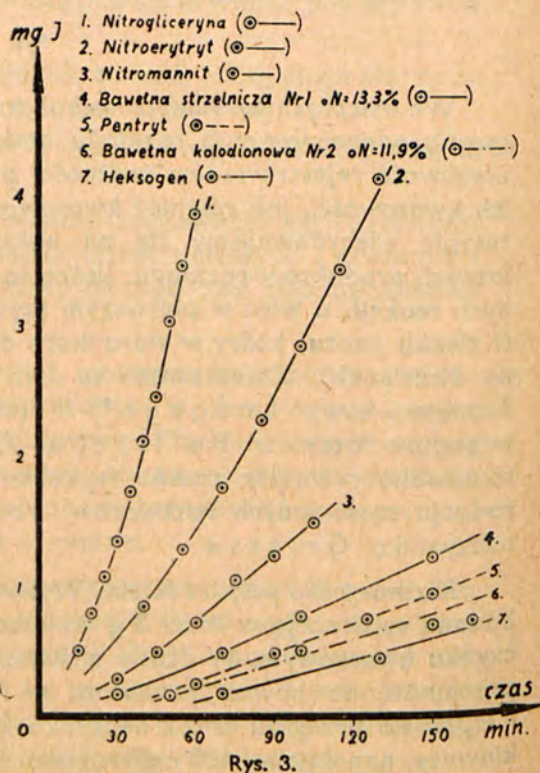
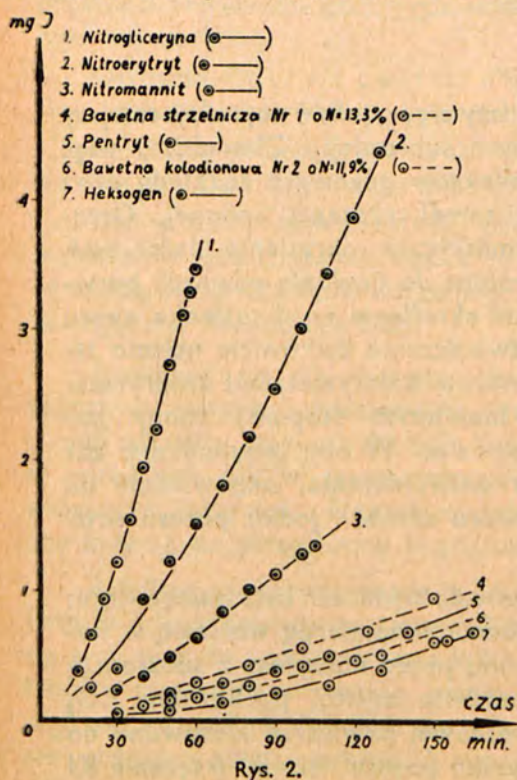
We wstępnych doświadczeniach staraliśmy się wyjaśnić najkorzystniejszy sposób odnotowywania rozkładu badanych substancji. Zbadaliśmy więc możliwość rejestrowania: prężności produktów gazowych rozkładu oraz ich kwasowości, jak również kwasowości samej substancji badanej. Ostatecznie zdecydowaliśmy się na kolorymetryczne określenie ilości tych lotnych produktów rozkładu, które są zdolne do dawania pewnych barwnych reakcji, a więc w pierwszym rzędzie określenie na dwutlenku azotu (i tlenku azotu, który w warunkach doświadczenia całkowicie utlenia się na dwutlenek). Zastosowano tu dwa rodzaje kolorymetrów: kolorymetr fotokomórkowy Langego⁵⁾ i (w mniejszym stopniu) znany powszechnie fotometr Pulfricha - Zeissa. W obu przypadkach zastosowano rozmaity sposób wykonania doświadczenia, odpowiednio do rodzaju stosowanych roztworów: roztworu skrobi i jodku potasu oraz odczynnika Griessa.

Roztwór jodku potasu i skrobi. Wykonanie doświadczeń było następujące: badaną substancję w ilości 3 g umieszczano równomierną warstwą w naczynku kwarcowym. W czasie naświetlania, przez naczynko z substancją przepuszczano powoli powietrze — możliwie czyste, pozbawione CO_2 i H_2O . Po przejściu przez naczynko kwarcowe, powietrze kierowano do kiuwety, napełnionej 100 cm^3 roztworu jodku potasu i skrobi (stężenie KJ

wynosiło 3 g, a skrobi 0,1 g w litrze roztworu). Kiuweta mieściła się w kolorymetrze L a n g e o. Dzięki temu w każdej chwili można było odczytać absorpcję światła przez zaciemniony roztwór. Kolorymetr uprzednio był przez nas wyczechowany w ten sposób, że do roztworu skrobi dodawaliśmy pewne ilości jodu i określiliśmy tą drogą ilość miligramów jodu, dających zabarwienie o danej intensywności. Poza tym wykonaliśmy „ślepa” próbę, polegającą na tym, że przez puste naświetlane naczynko przepuszczaliśmy powietrze, wprowadzane następnie do roztworu wskaźnikowego. Roztwór zabarwiał się bardzo słabo. Ilość jodu w mg, odpowiadającą tym zabarwieniom, odliczano następnie, jako poprawkę, od ilości uzyskanej w doświadczeniach (rys. 2).

Wreszcie dla kontroli sprawdzano miareczkowaniem wyniki badania kolorymetrycznego. Mianowicie, zabarwiony w doświadczeniach roztwór KJ i skrobi, zawierający wolny jod, odmiareczkowano roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lub As_2O_3 (rys. 3).

Doświadczenia wykonaliśmy z nast. substancjami wybuchowymi: nitrogliceryną, nitroerytrytem, nitromannitem, bawełną strzelniczą o zawartości 13,35% azotu, z bawełną kolodionową o zawartości 11,9% azotu, z nitropentaerytrytem (pentrytem) i metyleno-trójnitro-trójaminą (heksogenem) oraz trotylem i kwasem pikrynowym. Wyniki doświadczeń przedstawione są na tablicach 1—8 oraz na wykresach — rys. 2 i 3.



Rzuca się tu w oczy prostolinijna zależność intensywności zabarwienia cieczy wskaźnikowej w funkcji czasu. Tę prostolinijną zależność sprawdziliśmy w kilku seriach doświadczeń. Poza tym zauważamy następujące prawidłowości: nitrogliceryna najłatwiej ze wszystkich badanych substancji rozkłada się pod wpływem promieni ultrafioletowych. Łatwość rozkładu nitrogliceryny dostrzegamy również na oko: spośród wszystkich badanych estrów kwasu azotowego jedynie z nitrogliceryny wydziela się dwutlenek azotu w ilości tak dużej, że jest dostrzegalny gołym okiem.

Tablica 1.

Próba „ślepa”.
Epreuve sans explosif.

A. Czas	B. Absorpcja światła w kolorymetrze przeliczona na mg J.	C. Miareczkowo mg J.
Temps min.	Absorption de la lumière dans le colorimètre, calculée en mgrs de J.	Mrgs de J trouvés par la méthode titrométrique.
30	0,0	Znikome ilości jodu: poniżej 0,015 mg Traces de J — au dessous de 0,015 mg
60	0,017	
90	0,035	
120	0,035	
150	0,048	

Tablica 2.

Nitrogliceryna.
Nitroglycérine.

A.	B.	C.
5	0,075	—
10	0,161	—
15	0,382	0,506
20	0,660	0,790
25	0,936	1,072
30	1,220	1,346
35	1,540	1,730
40	1,938	2,108
45	2,227	2,457
50	2,725	3,035
55	3,104	3,464
58	3,284	—
59	3,354	—
60	3,463	3,860

Tablica 3.

Nitroerytryt.
Nitroérythrite.

A.	B.	C.
15	0,131	—
20	0,254	—
30	0,401	—
40	0,938	0,850
50	1,225	—
55	1,344	1,285
60	1,502	—
65	1,680	—
70	1,800	1,760
75	2,008	—
80	2,176	—
85	2,355	2,275
90	2,543	—
95	2,742	—
100	3,010	2,840
105	3,228	—
110	3,427	—
115	3,665	3,435
120	3,864	—
125	4,242	—
130	4,360	4,132

Tablica 4.

Nitromannit.
Nitromannite.

A	B	C
5	0,063	—
10	0,081	—
15	0,121	—
20	0,144	—
25	0,183	—
30	0,240	0,290
35	0,304	—
40	0,340	—
45	0,427	0,496
50	0,490	—
55	0,574	—
60	0,632	0,722
65	0,741	—
70	0,839	—
75	0,918	1,048
80	1,006	—
85	1,025	—
90	1,123	1,233
95	1,212	—
100	1,280	—
105	1,350	1,487

Tablica 6.

Nitropentaerytryt.
Nitropentaérythrite.

A	B	C
10	0,030	—
20	0,039	—
30	0,053	—
40	0,173	—
50	0,218	—
60	0,233	0,252
70	0,289	—
80	0,350	—
90	0,378	0,483
100	0,442	—
110	0,500	—
125	0,573	0,753
140	0,686	—
150	0,740	0,945

Tablica 5.

Bawełna strzelnicza o zawartości N=13,35%.
Coton poudre à 13,35 % d'azote.

A	B	C
10	0,006	—
20	0,060	—
25	0,078	—
30	0,150	0,175
40	0,112	—
50	0,223	—
60	0,296	—
70	0,373	0,486
80	0,423	—
90	0,438	—
100	0,560	0,770
110	0,614	—
125	0,695	—
140	0,839	—
150	0,950	1,220

Tablica 7.

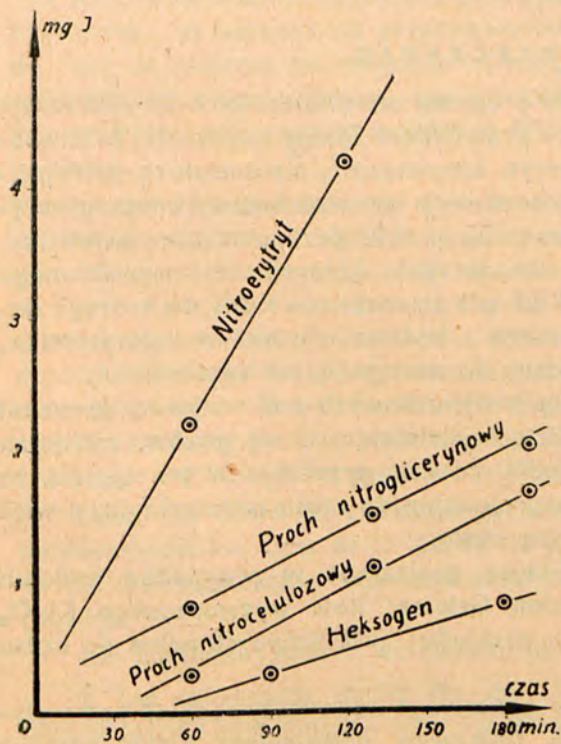
Bawełna kolodionowa o zawartości
N = 11,9%.
Coton collodion à 11,9% d'azote.

A	B	C
10	0	—
20	0	—
30	0,057	—
40	0,113	—
50	0,160	0,168
60	0,189	—
70	0,223	—
80	0,293	—
90	0,315	—
100	0,420	0,510
110	0,442	—
120	0,464	—
130	0,501	—
140	0,533	—
150	0,605	0,70

Porównanie zachowania się nitrogliceryny z nitroerytrytem, nitromannitem i nitrocelulozą świadczy o tym, że estry te są tym odporniejsze wobec promieni ultrafioletowych, im większą posiadają cząsteczkę. A więc odporność wobec promieni ultrafioletowych wzrasta zgodnie z podaną wyżej kolejnością połączeń. Wysokonitrowana celuloza (bawełna strzelnicza z 13,35% azotu) łatwiej rozkłada się od niżej nitrowanej bawełny kolodionowej. Nitropentaerytryt zajmuje pośrednie miejsce między tymi odmianami nitrocelulozy. Wreszcie największą odporność w sensie nie wydzielania gazów utleniających wykazał heksogen (metylenotrójnitro-trójamina). Substancja ta jednak uległa przy naświetlaniu pewnemu rozkładowi, które wyraziło się jej żółknięciem. Pod tym względem heksogen, należący do grupy nitroamin, zbliża się do nitrozwiaz-

T a b l i c a 8.

Heksogen. Hexogène.		
A	B	C
10	0	—
20	0,60	—
30	0,062	—
40	0,070	—
50	0,085	—
60	0,100	—
70	0,140	0,180
80	0,202	—
90	0,205	—
100	0,240	—
110	0,270	—
120	0,354	—
130	0,391	0,446
155	0,621	—
160	0,647	—
165	0,684	0,725



Rys. 4.

ków aromatycznych, które zachowują się podobnie: podlegają głębokim nieraz zmianom chemicznym⁴⁾, natomiast nie wydzielają dwutlenku azotu i ewent. innych gazów, posiadających własności utleniające.

Wykonane przez nas doświadczenia z trójnitrotoluenem potwierdziły to w zupełności: wskutek naświetlania promieniami ultrafioletowymi trójnitrotoluen zabarwił się na ciemnobrunatno, natomiast nie wywołał żadnej zmiany zabarwienia roztworu skrobi i jodku potasu. Podobnie zachował się kwas pikrynowy.

Roztwór Griessa. Zastosowano tu następujący sposób postępowania: powietrze, przepuszczane przez naczynko z na-

światłą substancją, wprowadzano do kali-aparatu z 10 cm³ 50% ługu potasowego. Następowo było rozpuszczenie dwutlenku azotu w ługu z utworzeniem azotynu (oraz azotanu). Po pewnym czasie zmienialiśmy kali-aparat na inny. Kali-aparat ważono przed przepuszczaniem gazów i po przepuszczaniu. Tą drogą określano ilość pochłoniętego gazu, co stanowiło próbę kontrolną. Zawartość kali-aparatu wylewano i 3 cm³ roztworu rozcieńczano, zobojętniano kwasem octowym, dopełniano do pewnej określonej objętości i zadawano określoną ilość odczynnika Griessa.

Serię tak przyrządzonych roztworów wstawiano następnie do łaźni wodnej o temp. 80° na 5 min., po czym roztwory badano w kolorymetrze fotokomórkowym Langego, porównyując je z roztworami wzorcowymi, zawierającymi określoną ilość azotynu potasu.

Zbadaliśmy tą drogą: nitroglicerynę, nitroerytryt, proch nitrocelulozowy (armatni) i nitroglicerynowy oraz heksogen, znajdując i tutaj prostoliniżną zależność między ilością rozpuszczonego w ługu KNO₂ a czasem trwania naświetlania. (Niektóre z doświadczeń podaje rys. 4 — ilość wytworzonego KNO₂ wyrażona jest tu równoważną ilością jodu).

Streszczenie.

W celu wyjaśnienia działania promieni ultrafioletowych na substancje wybuchowe poddano naświetlaniu promieniami lampy kwarcowej nast. substancje: nitroglicerynę, nitroerytryt, nitromannit, nitrocelulozę, nitropentaerytryt, heksogen oraz proch bezdymny nitrocelulozowy i nitroglicerynowy. Jednocześnie przez naświetlone próbki przepuszczano powietrze, które następnie wprowadzano do naczynia kolorymetru, wypełnionego roztworem jodku potasu i skrobi lub też do roztworu KOH, do którego następnie dodawano odczynnik Griessa i badano również w kolorymetrze.

Doświadczenia te doprowadziły do następujących spostrzeżeń:

1. Rozkład badanych substancji wybuchowych pod wpływem promieni lampy kwarcowej mierzony ilością wydzielających się gazów, mających własności utleniające roztwór jodku potasu, przebiega w ten sposób, że ilość wydzielonego jodu jest proporcjonalna do czasu naświetlania, a więc szybkość rozkładu jest wielkością stałą.

Podobną zależność prostoliniżną znaleziono w przypadku badania produktów rozkładu odczynnikami Griessa: ilość wytworzonego KNO₂ (z KOH i gazowych produktów rozkładu) jest proporcjonalna do czasu naświetlania.

2. Spomiędzy estrów kwasu azotowego najszybszy rozkład pod wpływem promieni ultrafioletowych (mierzony utlenieniem jodku potasu) wykazuje nitrogliceryna, znacznie wolniejszemu rozkładowi podlega nitro-

erytryt, a w dalszej kolejności: nitromannit i nitroceluloza. Można ustalić tu pewną regularność: szybkość rozkładu estrów kwasu azotowego o budowie łańcuchowej wzrasta w miarę zmniejszania ciężaru cząsteczkowego estru.

3. Z dwu rodzajów nitrocelulozy wyżej nitrowana ulega szybszemu rozkładowi.

4. Szybkość rozkładu nitropentaerytrytu zbliża się do szybkości rozkładu nitrocelulozy; jest więc znacznie mniejsza niż szybkość rozkładu nitroerytrytu, co tłumaczy się prawdopodobnie rozgałęzioną budową cząsteczki nitropentaerytrytu.

5. Metyleno-trójnitroamina (heksogen) ulega pod wpływem promieni ultrafioletowych widocznym zmianom (żółknięcie) jednak nie towarzyszy temu wydzielanie się większej ilości gazów utleniających. Pod tym względem zbliża się heksogen do nitrozwiązków aromatycznych.

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

Afin de déterminer l'influence des rayons ultraviolets sur des substances explosives, les auteurs du présent ouvrage ont soumis au rayonnement de l'arc de mercure les explosifs suivants: nitroglycérine, nitroérythrite, nitromannite, nitrocellulose, nitropentaérythrite, hexogène (méthylène-trinitramine) ainsi que la poudre à nitrocellulose et la poudre à nitroglycérine.

L'explosif a été enfermé dans un petit vase en quartz plongé dans un thermostat rempli d'eau à température constante de $28^{\circ} (\pm 0,5^{\circ})$, la distance entre le vase et l'arc de mercure étant de 5 cm. On faisait passer de l'air sec par l'intérieur du vase (fig. 1). En introduisant ensuite le courant d'air chargé ainsi de produits de la décomposition éventuelle des explosifs dans une solution d'iodure de potassium et d'amidon, on examinait au moyen d'un colorimètre muni d'une cellule photoélectrique à selène l'intensité de la coloration de la solution. Les résultats ainsi obtenus ont été contrôlés par titrimétrie en prenant du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou bien du As_2O_3 (fig. 2 et 3).

Dans une autre série d'essais on a introduit l'air chargé de produits de décomposition dans de la lessive de potasse additionnée de solution de Griess. L'intensité de la coloration a été examinée dans le même colorimètre (fig. 4).

Ces essais ont permis de relever les observations suivantes:

1. Les substances explosives mentionnées plus haut subissent une décomposition sous l'action de la radiation de l'arc de mercure. La décomposition, mesurée en quantités d'iode dégagé par les produits gazeux de la

décomposition est proportionnelle au temps de l'action du rayonnement, ce qui prouve que la vitesse de décomposition reste constante.

La même observation a été faite dans le cas de l'examen de la décomposition des explosifs en prenant la solution Griess.

2. C'est la nitroglycérine qui, parmi les éthers de l'acide nitrique, subit la décomposition la plus rapide, les autres éthers sont moins sensibles à l'action de la radiation de l'arc de mercure.

La stabilité augmente à mesure de l'agrandissement du poids moléculaire des substances étudiées. La nitroérythrite est plus résistante que la nitroglycérine; la nitromannite l'est plus que la nitroérythrite, et la nitrocellulose se décompose moins que la nitromannite.

3. La nitrocellulose à taux d'azote élevé (13,35%) est moins résistante que la nitrocellulose à 11,9% d'azote (coton collodion).

4. La résistance de la nitropentaérythrite se rapproche beaucoup de celle de la nitrocellulose. Elle est beaucoup plus grande que la résistance de la nitroérythrite, ce qui est probablement dû à la structure de la nitropentaérythrite contenant un atome central de carbone.

5. La méthylènetrinitramine (hexogène) subit, sous l'action des rayons de l'arc de mercure, une décomposition visible (jaunissement) qui n'est pas accompagnée de dégagement d'une grande quantité de gaz oxydants. A ce point, l'hexogène se rapproche aux nitrocomposés aromatiques.

Laboratoire des Explosifs
de l'Ecole Polytechnique
de Varsovie.

PRZYPISY.

- 1) D. Berthelot i Gaudechon, Compt. rend. **153**, 1220 (1911); 2) Guilbaud, Compt. rend. **161**, 212 (1915); 3) Patry i Laffitte, Bull. Soc. Chim. [4], **51**, 1204 (1932); Patry, Thèses, Nancy (1933); 4) np. Krauz i O. Turek, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **20**, 49 (1925); G. Schultz i K. L. Ganguly, Ber. **58**, 702 (1925); Pavlik, Chem. Ind. **29**, nr 6-bis, 245 (1933); 5) B. Lange, Chem. Apparatur **25**, 1 (1938).
-