

O nitrowaniu celulozy kwasem azotowym w obecności soli nieorganicznych.

Sur la nitration de la cellulose au moyen de l'acide nitrique dans la présence des sels minéraux.

(Resumé v. p. 392).

(Otrzymano 17. IV. 1939 r.)

W pracy nad nitrowaniem celulozy roztworami pewnych soli nieorganicznych w kwasie azotowym Bouchonnet, Trombe i Petitpas¹⁾ spostrzegli zależność liczby azotowej od stężenia roztworu. Okazało się, że istnieje maksimum zawartości azotu w otrzymanej bawełnie strzelniczej, które wynosi 13,87% N w przypadku użycia kwasu azotowego 100%-go, zawierającego 12% NH_4NO_3 , albo 13—15% K_2SO_4 , lub też 20% KH_2PO_4 . Roztwór 10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lub 30% KNO_3 w kwasie azotowym daje nitrocelulozę z liczbą azotową 13,81% N, roztwór 12—15% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — 13,91% N. Czysty kwas azotowy 100% nitruje do zawartości azotu tylko 13,3%. W przypadku stosowania kwasu azotowego 97% maksymalną zawartość azotu (około 13,37% N) osiągnięto roztworem zawierającym 14—16% KNO_3 , a zawartość 12,91% N — roztworem zawierającym 18% NH_4NO_3 .

Celem pracy niniejszej było zbadanie działania nitrującego kwasu azotowego w obecności kilku soli (w tej liczbie takich, których nie badali przytoczeni autorzy). W szczególności chodziło nam o zbadanie, jak na zawartość azotu w nitrocelulozie wpływa obecność soli bezwodnych, które łatwo przechodzą w sole uwodnione.

Do nitrowania wzięliśmy *linters*, który w celu zwiększenia zawartości α -celulozy przemyliśmy 17,5% roztworem NaOH. Przemyta i wysuszona bawełna wykazała zawartość 98,6% α -celulozy (metodą B u b e c k a²⁾).

Kwas azotowy o c. wł. 1,51 wykazał zawartość HNO_3 , równą 98,65%. Kwas ten mieszano z następującymi solami nieorganicznymi bezwodnymi: KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , Na_2SO_4 , NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Wszystkie sole były użyte w stanie zupełnie suchym. Trzy ostatnie sole bezwodne przyrządzono przez wysuszenie wodzianów: $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nitrowanie wykonano w następujący sposób: 10 g suchej bawełny wsypywano do 500 g kwasu azotowego z solą. (Zawartość soli w kwasie nitrującym wyrażamy dalej procentami wagowymi w stosunku do ogólnego

ciężaru roztworu lub mieszaniny soli z roztworem). W czasie nitrowania utrzymywano temp. 30°. Nitrowanie trwało 1½ godz., po czym odsączaliśmy nitrocelulozę od kwasu. Nitrocelulozę zatapialiśmy następnie w dużej ilości wody i pozostawialiśmy w bieżącej wodzie na 24 godz. Następnie poddawaliśmy nitrocelulozę stabilizacji, składającej się z pięciokrotnego gotowania po 4 godziny (z każdorazową zmianą wody). Celem osiągnięcia bardziej skutecznego działania stabilizującego wody przed każdym gotowaniem nitrocelulozę rozcieraliśmy dokładnie w moździerzu. Wystabilizowaną nitrocelulozę po osuszeniu bibułą suszyliśmy następnie przez 8 godzin w 50°.

Otrzymany tą drogą produkt poddawaliśmy następującym badaniom:

1. próbie stałości według Abla w 76—77°,
2. analizie zawartości azotu nitrometrem Lungego-Horna,
3. zawartości substancji, rozpuszczalnej w alkoholo-eterze (mieszaninie 1:2 w stosunku objętościowym),
4. oznaczaniu lepkości 3% roztworu w acetonie 95%, metodą spadającej kulki,
5. oznaczaniu ilości nieznitrowanej celulozy — w przypadku nitrocelulozy nie całkowicie rozpuszczalnej w acetonie — przez określenie zawartości substancji nie rozpuszczalnej w acetonie.

Uzyskane wyniki zebrane są w tablicach 1—3 oraz częściowo na wykresie.

I. Nitrowanie czystym kwasem azotowym i mieszaną kwasu azotowego z kwasem siarkowym o składzie: 23% HNO_3 , 66% H_2SO_4 , 11% H_2O .

Czysty kwas azotowy dał produkt nierównomiernie znitrowany, silnie spęczniejący i zbity wskutek tego w grudki. Mieszanina nitracyjna — produkt o wyglądzie zwykłym dla nitrocelulozy. Analiza obu rodzajów nitrocelulozy dała następujące wyniki:

Tablica 1.

	1	2	3	4	5
Środek nitrujący (Agent nitrifiant)	Próba Abla (Epreuve d'Abel) min	% N (Taux d'azote % Az)	% subst. roz- puszczalnej w alkoholoete- rze (Taux de mat. soluble dans l'alcool-éther) %	Lepkość 3% roztw. aceto- now. (Viscosité de la solution acéto- nique) centi- poises	% subst. nie- rozp. w ace- tonie (Taux de ma- tières insolubles dans l'acétone) %
Kwas azotowy (Acide nitrique 98,6%)	13—20	12,90—12,85	5,3—2,0	1,3—7,0	0,8—2,6
Mieszanina (Mélange sulfonitrique à 23% HNO_3 , 11% H_2O)	7	13,0	14,1	0,5	0

II. Nitrowanie kwasem azotowym w obecności saletry sodowej, potasowej i amonowej.

Wyniki tych doświadczeń zebrane są w tabl. 2. W doświadczeniach nie ograniczyliśmy się do zastosowania wyłącznie roztworów soli w kwasie azotowym, lecz zastosowaliśmy również mieszaninę niejednorodną soli z jej nasyconym roztworem w kwasie azotowym.

Oto określona przez nas rozpuszczalność poszczególnych soli w kwasie azotowym, wyrażona %-wą zawartością soli w roztworze:

NaNO_3 — 9,1%

KNO_3 — 50,0%

NH_4NO_3 — 52,5%

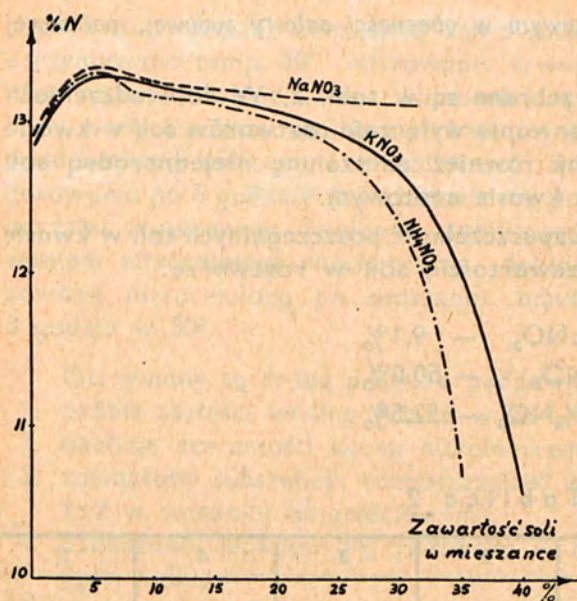
Tablica 2.

Środek nitrujący — kwas azotowy z solą (Agent nitrifiant — acide nitrique avec:)		1	2	3	4	5
NaNO_3	5%	15	13,35	3,4	5,4	0
	9 n *)	18	13,26	3,5	13,2	0
	10 **)	20	13,25	3,6	12,7	0
	20 **)	25	13,18	5,4	7,2	0
	30 **)	20	13,12	7,3	3,1	0
KNO_3	5	22	13,30	1,5	5,5	0
	10	25	13,25	3,5	2,9	0
	20	30	13,07	11,8	0,8	0,1
	30	> 30	12,70	78,5	—	10
	40	25	10,55	22,0	—	78
	50 n *)	> 60	6,45	2,8	—	94
NH_4NO_3	5	18	13,32	1,3	8,5	0
	10	28	13,18	2,3	5,0	0
	20	35	13,02	3,8	1,9	6,8
	35	35	10,80	30,0	—	75
	52 n *)	> 60	5,50	0,8	—	97,5

*) n = roztwór nasycony (solution saturée).

**) Mieszaniny roztworu z solą (mélanges hétérogènes des solutions avec des sels.).

Wyniki zależności zawartości azotu od ilości soli wchodzącej w skład mieszanki nitrującej, przedstawia wykres.



Rys. 1.

Dostrzegamy w przypadku wszystkich 3 soli, że maksimum zawartości azotu (13,30-13,55%) występuje w razie obecności 5% soli w kwasie nitrującym.

Zawartość azotu jest przy tym wyższa, niż w przypadku nitrowania samym kwasem azotowym. Zwiększenie zawartości soli ponad 5% powoduje obniżenie liczby azotowej nitrocelulozy — najsilniejsze w przypadku NH_4NO_3 (co zgadza się z wynikami Bouchonneta i współpracowników), najslabsze w przypadku NaNO_3 , a więc w przypadku soli, która najslabiej rozpuszcza się w kwasie.

III. Nitrowanie kwasem azotowym w obecności soli bezwodnych, tworzących wodziany.

Wobec trudnej rozpuszczalności w kwasie azotowym odwodnionego azotanu wapnia i magnezu zastosowaliśmy roztwory nasycone tych soli z pewnym nadmiarem soli nierozpuszczonej. Rozpuszczalność stosowanych przez nas soli jest następująca (według naszych doświadczeń):

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — ok. 0,1% Na_2SO_4 — 4%
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — „ 0,1% NaHSO_4 — ok. 5%.

Wyniki doświadczeń podaje tabl. 3.

Tablica 3.

Środek nitrujący — kwas azotowy z solą (Agent nitrifiant — acide nitrique avec:)		1	2	3	4	5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5% **)	22	13,20	2,1	5,8	0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5% **)	15	13,50	0,6	10,0	0
Na_2SO_4	4% n *)	25	13,52	1,2	21,4	0
	10% **)	14	13,40	2,6	9,5	0
NaHSO_4	5% n *)	40	13,42	2,5	22,0	0

*) Roztwór nasycony (solution saturée).

**) Roztwór z nadmiarem soli stałej (mélanges hétérogènes des solutions avec des sels).

Z porównania wyników, podanych w tabl. 2 i 3, wypływa, że obecność w roztworze kwasu azotowego soli odwodnionych, takich jak $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , NaHSO_4 , tworzących łatwo wodziany, dają nitrocelulozę o wyższej liczbie azotowej, niż w przypadku użycia roztworu soli nie dających wodzianów. Wyjątek stanowi azotan wapnia, który daje nitrocelulozę o względnie niskiej zawartości azotu. Poza tym zwraca na siebie uwagę wysoka lepkość nitrocelulozy otrzymanej przez nitrowanie w obecności Na_2SO_4 i NaHSO_4 . We wszystkich zbadanych przypadkach nitrowania w obecności soli lepkość jest wyraźnie większa, niż w przypadku zwykłej mieszanki nitracyjnej, co tłumaczyć należy przede wszystkim wpływem wysokiej liczby azotowej, uzyskanej przez nas, jak również ujemnym wpływem (hydrolitycznym) kwasu siarkowego, zawartego w zwykłej mieszance nitracyjnej.

Streszczenie.

Autorzy zbadali działanie na celulozę roztworów kilku soli nieorganicznych w kwasie azotowym 98,65%-wym. Zbadano roztwory nast. soli bezwodnych, nie dających wodzianów: KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 ; bezwodnych, dających wodziany: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Zastosowano roztwory o rozmaitym stężeniu oraz roztwory nasycone, zmieszane z nadmiarem nierozpuszczonej soli.

1. Znaleziono, że działaniem roztworów kwasu azotowego, zawierających sole: NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , osiąga się zawartość azotu najwyżej 13,30—13,35% N, w razie użycia roztworów zawierających 5% tych soli. Bieg krzywych zależności liczby azotowej od zawartości soli podaje rys. 1. Czysty kwas azotowy daje nitrocelulozę o 12,85 do 12,90% N.
2. Wyższą zawartość azotu osiąga się w przypadku użycia roztworu, zawierającego 4% Na_2SO_4 — 13,52% N, roztworu, zawierającego 5% NaHSO_4 — 13,42% N oraz mieszaniny zawierającej 5% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — 13,50% N.
3. Wszystkie próbki otrzymanej opisanym sposobem nitrocelulozy wykazują stałość chemiczną lepszą od nitrocelulozy, przyrządzonej przez działanie mieszanki kwasu azotowego i siarkowego. Wyjątek stanowi nitroceluloza, otrzymana przez estryfikację mieszaniny kwasu azotowego i 10% Na_2SO_4 .

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej

Résumé.

Les auteurs ont étudié la nitration des linters contenant 98,6% de α -cellulose au moyen de solutions dans l'acide nitrique à 98,65% de sels qui ne forment pas de hydrates: KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , ainsi que d'autres: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, dont les hydrates existent. Les nitrations furent exécutées en prenant des solutions de sels de concentrations différentes, qui allaient jusqu'à la saturation, ainsi que des solutions saturées contenant un excès de sel non dissout.

Voici les principaux résultats des essais:

1. En faisant agir des solutions de NaNO_3 , KNO_3 et NH_4NO_3 on a pu atteindre un taux d'azote 13,30 — 13,35%, qui correspond à 5% de ces sels dans l'agent nitrant. Les détails se trouvent au tab. 2 (voir aussi fig. 1.).

L'acide nitrique sans sels fournit la nitrocellulose avec un taux d'azote inférieur — 12,85 — 12,90% (cf. tab. 1).

2. On a obtenu des taux d'azote encore plus élevés avec les agents de nitration suivants:

solution à 4% de Na_2SO_4 : taux d'azote — 13,52%

solution à 5% de NaHSO_4 : taux d'azote — 13,42%

mélange contenant 5% de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (excès de sel non dissout) — 13,50%

Un mélange analogue où entrent 5% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ permet d'obtenir un produit dans lequel le taux d'azote ne s'élève qu'à 13,20% (cf. tab. 3.).

3. La stabilité chimique (épreuve d'Abel) des échantillons de nitrocellulose obtenus par l'action de l'acide nitrique contenant des sels est supérieure à celle des produits de nitration avec le mélange sulfonitrique. On n'a pu observer qu'une exception: la stabilité de la nitrocellulose qui résulte d'une nitration au moyen d'acide nitrique avec 10% de Na_2SO_4 (excès de sel) est assez basse.

Laboratoire des Explosifs
de l'Ecole Polytechnique
de Varsovie.

PRZYPISY.

- 1) A. Bouchonnet, F. Trombe, G. Petitpas, Compt. rend. **197**, 332 (1933); Bull. Soc. Chim. [5], **4**, 899 (1937); Mém. des Poudres **28**, 277 (1938); 2) H. Bubeck, Papier-Fabr., Fest-Heft **66** (1926).