

Dr. inż. URBĄSKI TADEUSZ i inż. PIETRZYK CZESŁAW.

BADANIA NAD WŁASNOŚCIAMI WYBUCHOWEMI IZONITROAMIN.

Cz. III.

Sole i estry metylenodwuizonitroaminy.

W dalszym ciągu badań nad własnościami izonitroamin¹⁾ autorzy otrzymali szereg nowych, dotychczas nieznanych lub też bliżej jeszcze niezbadanych soli metylenodwuizonitroaminy, oraz estrów tej substancji, wyjaśniając ich własności wybuchowe; pozatem w pracy dalszej starali się wyjaśnić mechanizm reakcji otrzymywania soli sodowej metylenodwuizonitroaminy, jak również również wyjaśnili możliwość otrzymywania tej soli nie tylko z acetonu lecz i z aldehydu octowego (użytego pod postacią paraldehydu²⁾), wreszcie spostrzegli, że alkohol etylowy również podlega reakcji tworzenia soli sodowej metylenodwuizonitroaminy pod działaniem NO w obecności NaOH.

Ta dalsza część pracy stanowić będzie temat komunikatu specjalnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

I. Sole metylenodwuizonitroaminy.

O t r z y m y w a n i e.

W pracy tej postanowiono otrzymać sole metali nie otrzymane poprzednio³⁾ i zbadać własności wybuchowe niektórych z pośród nich.

1) T. Urbański i J. Zacharewicz, Wiadomości Techniczno-Artyleryjskie Nr. 18, 16 (1932). T. Urbański i T. Wesołowski, Nr. 18, 28 (1932).

2) Pracę tę wykonał inż. J. Zacharewicz.

3) T. Urbański i J. Zacharewicz. l. c.

Sole pewnych metali otrzymane drogą podwójnej wymiany z wodnego roztworu soli sodowej, a mianowicie sole: wapnia, strontu srebra, rtęci, talu i w — 50%-wym alkoholu — sól cynawą. W ten sposób nie udało się otrzymać soli magnezu, cynku, niklu, manganu i chromu. Sole — potasową i litową otrzymano analogicznie do soli sodowej działaniem tlenku azotu na aceton wobec alkoholowych roztworów odpowiednich wodorotlenków. Ponadto drogą pośrednią otrzymano sól amonową.

Wstępne doświadczenia nad własnościami wybuchowymi tych soli wykazały, że najbardziej interesujące własności posiada sól cynawa i talawa, które to sole były też zbadane najdokładniej. Inne sole mniej ciekawe pod względem własności wybuchowych zbadano mniej szczegółowo.

Sól potasową otrzymano drogą syntezy bezpośredniej z acetonu, tlenku azotu i alkoholowego roztworu KOH. Powstaje ona jako żółty, kleisty osad trudno rozpuszczalny w wodzie. Po zakwaszeniu 80%-wym kwasem octowym wytrąca się biały, krystaliczny osad dość trudno rozpuszczalny w wodzie. Po wysuszeniu w 70° oznaczono metal. Wynik 20,04% odpowiada zawartości metalu w soli kwaśnej $\text{HN}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$. Teoretycznie zawartość K w soli kwaśnej: 20,18%, w soli obojętnej — 36,90%.

Sól litową otrzymano drogą syntezy bezpośredniej jako biały, krystaliczny osad. Oznaczenie metalu dało wynik 7,37%, co zbliżone jest do zawartości Li w soli dwuwodnej (teoretycznie 7,64%).

Sól amonową otrzymano w sposób zbliżony do podanego przez W. Traube⁴⁾). Przez działanie gazowego siarkowodoru na zawieszinę soli ołowiawej w alkoholu otrzymano roztwór wolnej metylenodwuwizitonitroaminy. Wytrącony osad siarczku ołowiu odsączano i przemywano alkoholem. Przez przesącz przepuszczano gazowy amoniak i otrzymano biały, krystaliczny osad soli amonowej. Sól ta przy przechowywaniu żółknie nie wydzielając tlenków azotu.

Z roztworów wodnych tej soli, sole metali strącają osady soli metylenodwuwizitonitroaminy. Za ogrzaniem sól rozkłada się spokojnie bez wybuchu, dając gazowe produkty rozkładu.

Sól wapniowa strąca się w postaci białego, bezpostaciowego osadu. Wysuszona w 70° ma postać twardej masy. Dla metalu otrzymane 19,15%, co odpowiada zawartości Ca w soli dwuwodnej (z obliczenia 19,08%).

⁴⁾ W. Traube An. 300. 81 (1898).

Sól strontową otrzymano w postaci białego, krystalicznego osadu. Po wysuszeniu w 70° oznaczono metal. Wynik 31,56% odpowiada soli trójwodnej (31,73% teoretycznie).

Sól srebrową strącono z wodnego roztworu soli sodowej azotanem srebra. Jest to biały, serowaty osad ciemniejący na świetle, zwłaszcza po wysuszeniu.

Sól rtęci strąca się jako biały bezpostaciowy osad.

Sól cynawą strącono z roztworu soli sodowej w 50%-wym alkoholu przez dodanie roztworu chlorku cynawego w 50%-wym alkoholu. W ten sposób otrzymano biały krystaliczny osad soli cynawej. Sól ta nie jest trwała na powietrzu: rozkłada się powoli z wydzielaniem tlenków azotu. Po wysuszeniu na powietrzu w temperaturze pokojowej oznaczono zawartość azotu i metalu.

Znaleziono 18,06% N i 43,68% Sn.

Dla soli jednowodnej teoretycznie: 20,60% N; 43,91% Sn.

Dla soli dwuwodnej: 19,30% N; 41,18% Sn.

Otrzymane wyniki wykazują, że sól ta nie jest czystą solą cynawą metylenodwuzonitroaminy. Zawartość cyny zbliżona jest do zawartości w soli jednowodnej; niską zawartość azotu można wytłumaczyć albo tem, że mamy do czynienia z solą zasadową, albo stratą azotu przez częściowy rozkład przy suszeniu.

Sól talawą otrzymano działaniem octanu talu na sól sodową w wodnym roztworze. Po wysuszeniu na powietrzu ma ona postać jasno żółtych kryształów. Rozpuszcza się dobrze w gorącej wodzie, w zimnej — źle. Z gorącej wody krystalizuje w postaci długich igieł. Jest trwała w zwykłej temperaturze. Analiza soli wysuszonej w temperaturze pokojowej dała wyniki: 10,05% N; 71,76% Tl. Teoretycznie dla soli jednowodnej: 10,00% N; 72,85% Tl.

Wyniki te wskazują, że sól talawa krystalizuje z jedną cząsteczką wody. Niezupełnie zgodny wynik dla metalu pochodzi niewątpliwie stąd, że przy oznaczaniu TlJ metodą *B a u b i g n y' e g o* daje zgodnie z danymi literatury wyniki nieco za niskie — podobnie jak to się zdarzyło w jednej z prac poprzednich⁵⁾.

Suszenie soli w suszarce zwykłej oraz próżniowej w temperaturze 70° nie prowadzi do usunięcia wody krystalizacyjnej; suszenie w temperaturach wyższych jest niebezpieczne ze względu na wybuchowy rozkład soli talawej w tych temperaturach.

⁵⁾ T. Urbański i T. Wesołowski. l. c.

Wszystkie wyszczególnione tu sole (poza solą amonową) posiadają własności wybuchowe: ogrzane w tyglu wybuchają, zapalone bezpośrednio płomieniem spalają się — niektóre z trzaskiem.

Sole Tl i Sn przy zapaleniu bezpośrednio płomieniem wybuchają, co nasuwało przypuszczenie, że są to materiały wybuchowe inicjujące.

Własności wybuchowe.

Wrażliwość na uderzenie oznaczono na kafarku ze stemplami K a s t a przy użyciu ciężaru 2 kg. Wyniki podane są w tablicy I ⁶⁾.

Tablica I.

Sól	A	B
Tl	2 cm	4 cm
Sn	2 „	5 „

Sole te są znacznie wrażliwsze na uderzenie od innych soli metylenodwuzonitroaminy ⁷⁾.

Przebiecie płytek ołowianych.

Dla porównania między sobą własności kruszących poszczególnych soli zbadano przebiecie płytek ołowianych w warunkach opisanych przy badaniu innych soli metylenodwuzonitroaminy ⁸⁾.

Biorąc ładunki równoważne pod względem zawartości azotu z 1,20 g soli sodowej, otrzymuje się dla soli talu i cyny ładunki zbyt duże, nie mieszczące się w łuskach. Wzięto więc do prób ładunki mniejsze równoważne 0,8 g. soli sodowej, co uczyniło dla soli cynawej ładunek 1,13 g., a dla soli talawej 2,26 g. Ładunki zaprasowano pod jednakowym ciśnieniem 140 kg/cm.²

Wygląd płytek przedstawia rys. 1. Z fotografii widać, że najsilniejszą jest sól talawa, najsłabszą sodowa, która jest jednak najsilniejszą z pośród poprzednio zbadanych soli metylenodwuzonitroaminy ⁹⁾.

⁶⁾ Znaczenie liczb pod A i B — ob. T. Urbański i J. Zacharewicz. l. c.

⁷⁾ T. Urbański i J. Zacharewicz. l. c.

⁸⁾ T. Urbański i J. Zacharewicz. l. c.

⁹⁾ T. Urbański i J. Zacharewicz. l. c.

Badanie własności inicjujących.

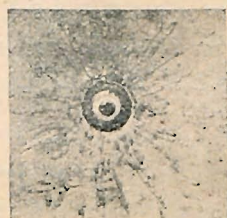
Przy zapaleniu lontem prochowym sól cynawa umieszczona w łusce mosiężnej spala się bez eksplozji — nie posiada więc własności materiału wybuchowego inicjującego; różni się od zbadanych po-



Sn



Na



Tl

Rys 1.

przednio tylko tem, że jest bardzo łatwopalna (wszystkie pozostałe sole nie zapalają się w tych warunkach).

Sól talawa w tych warunkach wybucha. Wybucha również przy zapaleniu od iskry.

Stwierdzono, że ze wzrostem gęstości ładunku sól talawa traci własności inicjujące. Do pięciu łusek mosiężnych ładowano po 1 g. soli talawej i zaprasowano pod różnemi ciśnieniami. (Tablica II).

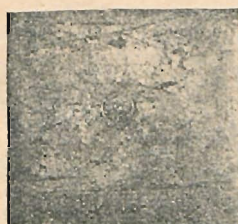
Tablica II.

	ciśnienie kg/cm. ²	wysokość ładunku m/m	gęstość ładunku
1	140,0	13,0	2,50
2	95,0	16,6	2,00
3	47,0	19,9	1,60
4	16,5	24,3	1,30
5	6,6	27,4	1,20

Porównano efekt kruszący na płytkach ołowianych. Ładunki zapalano lontem prochowym.

Na rys. 2 widoczne są wyniki badania. Najsilniejszy efekt daje sól zaprasowana pod małemi ciśnieniami (4 i 5); przy gęstości ładowania 2,5 sól nie detonuje.

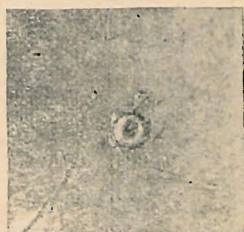
Dla poznania własności inicjujących soli talu zbadano zdolność jej do pobudzania do detonacji innych materiałów wybuchowych. Do łusek mosiężnych od spłonek Nr. 8 ładowano po 0,5 g. pentrytu i różne ilości soli talawej, lekko ją zaprasowując. Okazało się, że najmniejsza ilość soli talu, która powoduje całkowitą detonację pentrytu, wynosi 0,2 g.



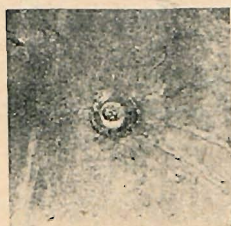
1.



2.



3.



4.



5.

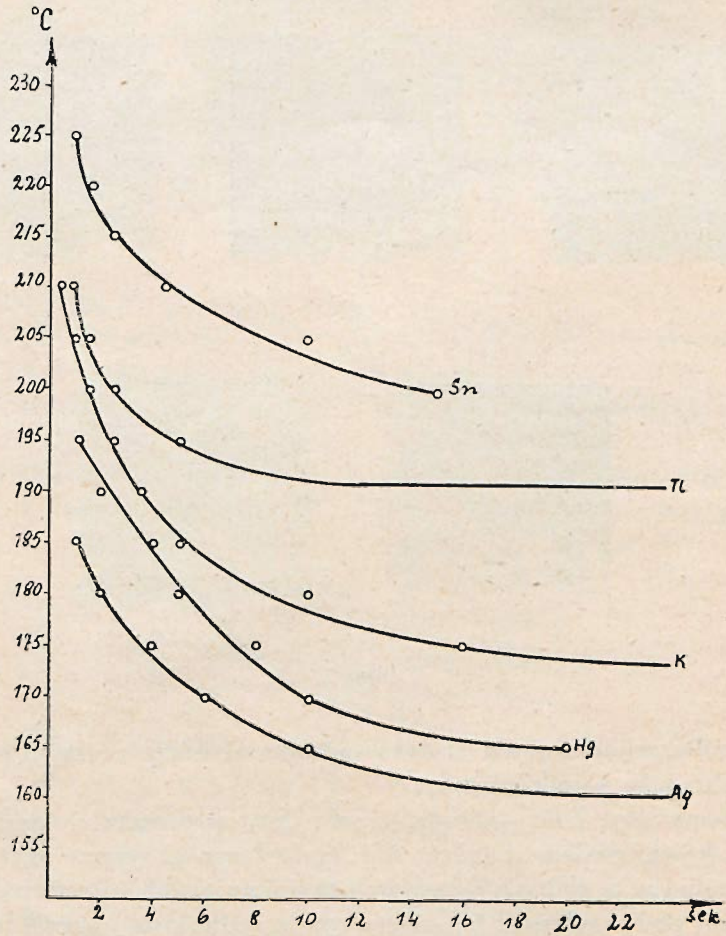
rys. 2.

Próby zdetonowania trotylu ładunkami inicjującymi 0,2—0,5 g. soli talu dały wynik ujemny.

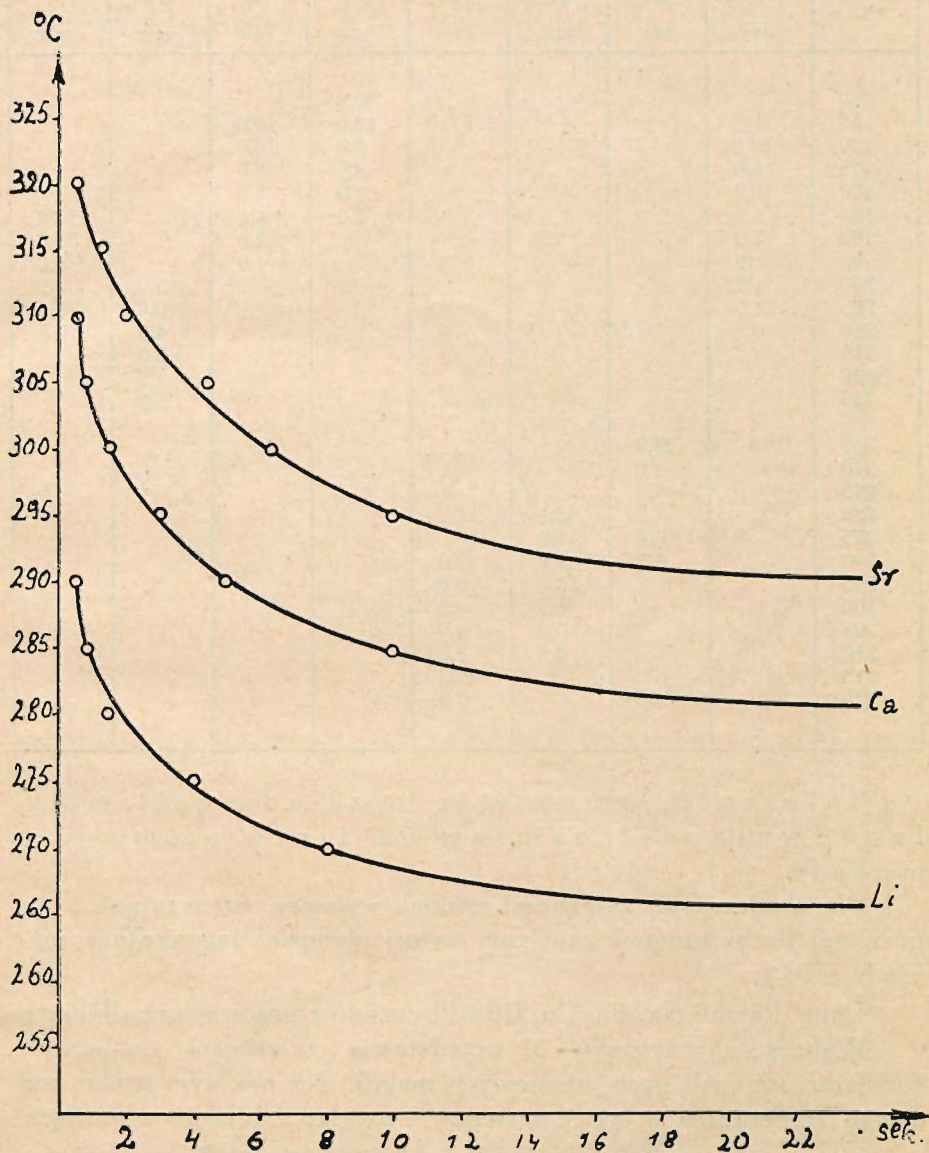
Mamy więc dużą analogję z solą talawą nitrometyloizonitroaminą¹⁰⁾, która posiada bardzo zbliżone własności, będąc materiałem wybuchowym o słabych własnościach inicjujących. Porównanie obu tych soli pod względem ich siły wypada jednak na korzyść soli metylenodwuizonitroaminy, co znów stoi w zgodzie z dotychczasowymi spostrzeżeniami, że metylenodwuizonitroamina jest substancją wybuchową silniejszą, niż nitrometyloizonitroamina.

¹⁰⁾ T. Urbański i T. Wesółowski. l. c.

Temperatury rozkładu soli oznaczone na bloku Maquenne'a dały wyniki podane na tablicy III i rysunkach 3 i 4.



Rys. 3.



Rys. 4.



Tablica III.

$t^{\circ}\text{C}$	K sek	Li sek	Ca sek	Sr sek	Ag sek	Hg sek	Sn sek	Tl sek
160					30,0			
165					10,0	18,0		
170	30,0				6,0	10,0		
175	16,0				4,0	8,0		
180	10,0				2,0	5,0		
185	5,0				1,0	4,0		120,0
190	3,5					2,0		35,0
195	2,5					1,0		5,0
200	1,5						15,0	2,5
205	1,0						10,0	1,5
210	0,5						4,5	0,8
215							2,5	
220							1,8	
225							1,0	
265		28,0						
270		8,0						
275		4,0						
280		1,5	40,0					
285		0,8	10,0					
290		0,5	5,0	30,0				
295			3,0	10,0				
300			1,5	6,5				
305			0,8	4,5				
310			0,5	2,0				
315				1,2				
320				0,5				

Zależność temperatur rozkładu soli metylenodwunonitroaminy od liczb atomowych metali.

Dla zbadania tej zależności robiono wykresy, oznaczając na osi poziomej liczby atomowe kationu, na osi pionowej temperatury rozkładu soli.

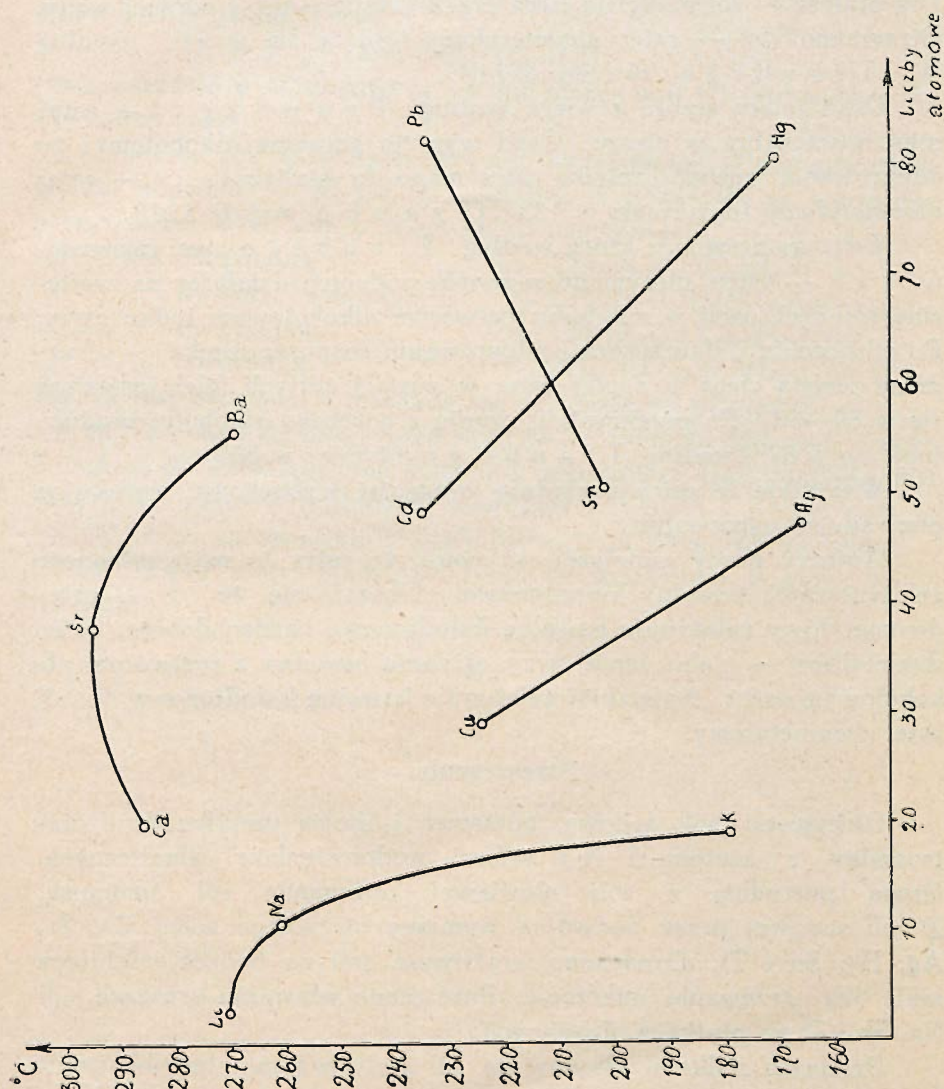
Dane dla soli Na, Ba, Cu, Cd i Pb wzięto z pracy poprzedniej¹¹⁾.

Wykres na rysunku 5 przedstawia zależności temperatur rozkładu soli od liczb atomowych metali. Na rys. tym brano pod uwagę temperatury, w jakich następował rozkład soli po 10 sekundach.

Łącząc odpowiednie punkty dla metali z jednych kolumn pionowych układu periodycznego pierwiastków otrzymuje się krzywe dla odpowiednich grup.

¹¹⁾ T. Urbański i T. Wesołowski. l. c.

Trudność otrzymania soli innych metali (bardziej kosztownych) nie daje pełnego obrazu zależności i nie pozwala na dokonanie ogólniejszych spostrzeżeń.



Rys. 5.

II. Estry metylenodwuizonitroaminy.

Estry przyrządzano według W. Traube¹²⁾. Na zawieszinę soli srebrowej w eterze działano roztworem eterowym jodku metylu. Po odsączeniu osadu, przesącz odparowano na łaźni wodnej. Pozostałość — żółtą, oleistą ciecz przekrystalizowano z gorącej wody. Otrzymano β — *ester dwumetylowy* topiący się w 74°. (według W. Traube^o również w 74°).

Osad jodku srebra zawiera według Traube^o — *ester nierozpuszczalny* w eterze. Osad wymyto gorącym alkoholem i po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano krystaliczny α — *ester dwumetylowy* topiący się w 133° (Traube podaje 134°).

Ester dwuetylowy, który według Traube^o jest mieszaniną α i β — estru, otrzymano w sposób podobny, działając na zawieszinę soli srebrowej w alkoholu roztworem alkoholowym jodku etylu. Po odsączeniu jodku srebra i odparowaniu rozpuszczalnika — otrzymano oleistą ciecz, a z niej ester w postaci żółtych igieł topiących się w 60—66°. Po przekrystalizowaniu z gorącego alkoholu, produkt topił się w 82° (według Traube^o również w 82°).

Wszystkie te estry posiadają własności wybuchowe, wyfukując przy silnem ogrzewaniu.

Autorzy pracy niniejszej wyjaśnili, że estry te mają własność żelatynowania bawełny kolodjonowej. Okazało się, że β — *ester dwumetylowy* żelatynuje bawełnę kolodjonową bardzo dobrze. *Ester dwuetylowy* — słabo, lepiej przy ogrzaniu bawełny z roztworem alkoholowym estru. Najslabiej żelatynuje bawełnę kolodjonową α — *ester dwumetylowy*.

Streszczenie.

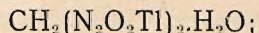
Otrzymano sól sodową, potasową i litową metylenodwuizonitroaminy z acetonu i NO wobec wodorotlenków alkalicznych. Droga pośrednią z soli ołowiawej otrzymano sól amonową. Z soli sodowej przez podwójną wymianę otrzymano sole: Ca, Sr, Ag, Hg, Sn i Tl. Oznaczono wrażliwość soli na bodźce inicjujące takie, jak ogrzewanie, uderzenie. Porównano własności kruszące soli Na, Sn i Tl na płytkach ołowiowych.

Działając jodkami alkylów na sól srebrową metylenodwuizonitroaminy otrzymano estry dwumetylowe i ester etylowy metylenodwuizonitroaminy.

¹²⁾ W. Traube An. 300, 81 (1898).

W wyniku tych badań poczyniono następujące ważniejsze spostrzeżenia:

1) Dla soli talawej metylenodwuzonitroaminy na podstawie wyników analiz ustalono wzór:



przez suszenie w temperaturze 70° nie można soli tej pozbać wody krystalizacyjnej.

Z pośród soli zbadanych bardziej pobieżnie, określono zawartość metalu w solach Li, K, Ca, Sr. Analiza ta pozwoliła na wyrażenie przypuszczenia, że sole te mają skład następujący:

sól Li jest dwuwodna	— $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{Li})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O};$
„ K „ kwaśna, bezwodna	— $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})(\text{N}_2\text{O}_2\text{K});$
„ Ca „ dwuwodna	— $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O};$
„ Sr „ trójwodna	— $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Sr} \cdot 3\text{H}_2\text{O};$

Sól Sn jest nietrwała i rozkłada się od stania na powietrzu.

2) Sól talu detonuje bezpośrednio od lontu prochowego i może pobudzać do detonacji inne materiały wybuchowe (jak pentryt), jest więc materiałem wybuchowym inicjującym.

3) Przy sprasowaniu sól talu łatwo traci własności inicjujące.

4) Estry metylenodwuzonitroaminy żelatynują bawełnę kolodjonową.