

Dr. inż. URBANSKI TADEUSZ i KOWALCZYK MARJAN.

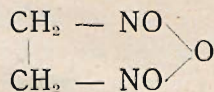
O WŁASNOŚCIACH WYBUCHOWYCH KWASU METAZONOWEGO (NITRO- ACETALDOKSYMU) I JEGO SOLI.

Wstęp.

na nitrometan
Kwas metazonowy, czyli nitroacetaldotsym był po raz pierwszy otrzymany pod postacią soli sodowej przez F r i e s e g o w 1876 r.¹⁾, działaniem nagorąco alkoholowego roztworu wodorotlenku sodu. Z roztworu soli sodowej autor wytrącił sole: Ag, Hg, Cu, Pb i t. d. Działając kwasem siarkowym na sól sodową, ten sam autor otrzymał wolny kwas metazonowy.

Budowa nowej substancji pozostała przez dłuższy czas niewyjaśniona.

Doświadczenia F r i e s e g o prowadzi dalej L e c c o ²⁾, zastanawiając się zarazem nad budową połączenia. Autor przypuszcza, że kwas metazonowy jest bezwodnikiem, utworzonym z dwóch cząsteczek nitrometanu:



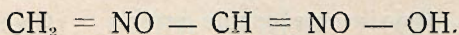
L e c c o zwraca uwagę na wybuchowe własności tej substancji, wyrażające się wybuchem przy silnem ogrzaniu.

¹⁾ P. Fries. Ber. 9, 394 (1876).

²⁾ M. Lecco. Ber. 9, 705 (1876).

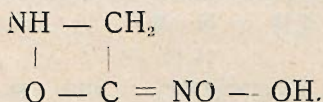
K i m i c h ³⁾ potwierdził słuszność sumarycznego wzoru $C_2H_4 N_2O_3$ kwasu metazonowego, otrzymując z kwasu metazonowego pochodne azowe, np. azofenylo- i azotolylo-metazonowy kwas. Doświadczenia te nie rzuciły jednak światła na budowę substancji. Podobnie badania S c h u l t z' e g o ⁴⁾, który otrzymał metazonian potasu, nie przynoszą pod tym względem nic nowego.

S c h o l l próbuje ⁵⁾ przedstawić wzór kwasu metazonowego, wychodząc z dwóch cząsteczek nitrometanu — $CH_2 = NOOH$ — złączonych przez utratę wody:



Pierwszą poważniejszą pracą, zmierzającą ku wyjaśnieniu budowy substancji, były badania D u n s t a n a i G o u l d i n g a ⁶⁾. Według doświadczeń tych autorów kwas metazonowy rozpada się przy hydrolizie na CO_2 , HCN i NH_2OH (i ewent. jako dalsze stadium tworzy się $HCOOH$, NH_3 i HNO_3). Przy utlenieniu powstaje CO_2 , HCN i HNO_3 . Redukcja prowadzi do utworzenia NH_3 , $HCOOH$ i smoły, lecz nie powstaje ani NH_4CH_3 , ani $NH_4C_2H_5$.

Opierając się na tych obserwacjach, autorzy przypisali kwasowi metazonowemu wzór:



Wzór ten rzeczywiście dostatecznie dobrze tłumaczy powstawanie produktów hydrolizy, utlenienia i redukcji, jednak nie jest słuszny, jak wykazały badania M e i s t e r a ⁷⁾. Autor ten po raz pierwszy wskazał na to, że kwas metazonowy jest nitrozwiązkiem pierwszorzędowym: daje reakcję nitrolową i rozpuszczalne w alkaliach azowe pochodne K i m i c h a.

³⁾ C. Kimich. Ber. 10, 140 (1877).

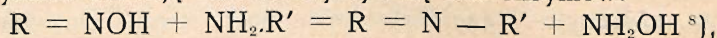
⁴⁾ O. W. Schultze. Ber. 29, 2287 (1896).

⁵⁾ R. Scholl. Ber. 34, 862 (1901).

⁶⁾ W. R. Dunstan i Goulding. J. Chem. Soc. 77, 1262 (1907).

⁷⁾ W. Meister. Ber. 40, 3435 (1907).

Z drugiej strony kwas metazonowy daje z aminami lub arylohydrazynami reakcję charakterystyczną dla oksymów:

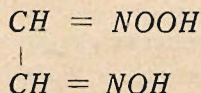


a mianowicie:



Reakcja ta dowodzi obecności grupy oksymowej — NOH w kwasie metazonowym.

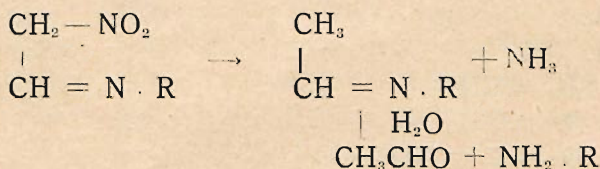
M e i s t e r podaje ostatecznie wzór:



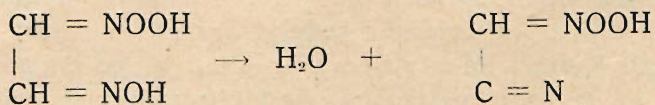
w którym uwzględnia własności nitrozwiazków pierwszorzędowego i oksymu.

Wzór ten zarazem zupełnie dobrze tłumaczy przebieg reakcji hydrolizy, utlenienia i redukcji.

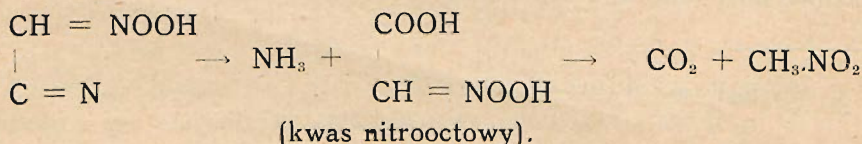
Tak więc redukcja przebiega wg. autora w myśl reakcji:



Hydroliza w środowisku *alkalicznem* ma przebieg następujący:



Utworzony nitryl hydrolizuje dalej:



^{s)} F. Just. Ber. 19, 1205 (1886); Ciamician i Zanetti. Ber. 22, 1969 (1889); 23, 1784 (1890).

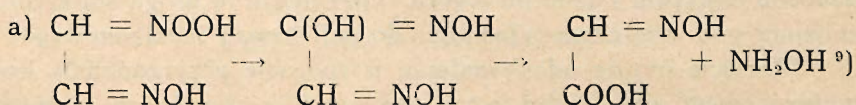
Powstający nitrometan może pod wpływem ługu dać ponownie kwas metazonowy albo też formaldoksym:



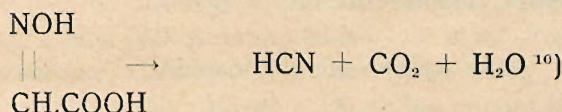
Rozkład w środowisku kwaśnem da się według M e i s t e r a przedstawić w dwojaki sposób:

a) albo zachodzi przy grupie nitrowej, albo też

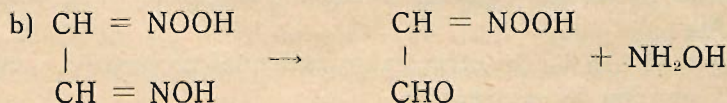
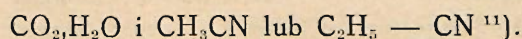
b) przy grupie oksymidowej.



Powstający kwas oksymidooctowy rozkłada się pod wpływem tworzącej się soli hydroksylaminy według schematu:



na wzór rozkładu kwasu α — oksymidopropionowego i oksymu kwasu fenylogliksalowego na



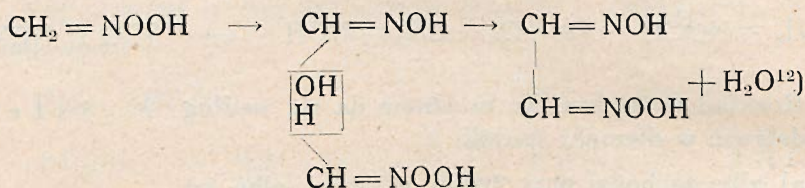
Utworzony nitroacetaldehyd rozpada się dalej na CH_3NO_2 i CO lub HCOOH . Przejściowo może powstać kwas oksymidooctowy, który rozpada się dalej na HCN, CO_2 i H_2O .

⁹⁾ Rozkład nitrozwiązku pierwszorzędowego według V. Meyera. Ber. 8, 29 (1875); Bamberger i Rüst. Ber. 35, 48 (1902).

¹⁰⁾ Cramer. Ber. 25, 715 (1892).

¹¹⁾ Hantzsch. Ber. 24, 50 (1891).

Otrzymanie *kwasu metazonowego* da się wyobrazić zdaniem *Meistera* następującymi przemianami:



Pozatem *Meister* próbuje otrzymać połączenia z β — jodoacetaldotsymu i azotynu srebra. Otrzymuje tą drogą sól srebrową zbliżoną pod względem własności do soli kwasu metazonowego.

Wreszcie pewne udoskonalenie w sposobie przyrządzania kwasu metazonowego wprowadza *Steinkopf*¹³⁾ stosując do wytrącenia kwasu z jego soli sodowej nie kwas siarkowy, lecz kwas solny.

Własności fizyczne kwasu metazonowego są według wspomnianych autorów następujące: temperatura topnienia 79—80° (*Schultz*¹⁴⁾), bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie.

Sole kwasu metazonowego.

W literaturze znajdujemy opis bardziej szczegółowy tylko trzech soli:

sodu¹⁵⁾,
potasu¹⁶⁾,
rtęci¹⁷⁾.

Sole sodu i potasu są solami kwaśnymi o wzorze sumarycznym $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3 \text{ Me}$.

Sól rtęci *Kimich* otrzymał o zmiennej zawartości metalu, zależnie od sposobu jej wytrącania.

Pozatem zanotowana jest możliwość otrzymania drogą podwójnej wymiany soli: Pb, Zn, Cd, Cu, Hg', Hg'', Ag¹⁸⁾.

¹²⁾ Podobnie jak według *Bambergera* i *Rüsta* — *Ber.* 35, 48 (1902) — reakcja aldehydu octowego z utworzeniem alkoholu nitroizopropylowego.

¹³⁾ *W. Steinkopf* i *C. Kirchhoff*. *Ber.* 42, 2030 (1909).

¹⁴⁾ *Lecco* podaje 58—60°, co wydaje się dalekiem od prawdziwej temperatury topnienia.

¹⁵⁾ *P. Friese*, *M. Lecco*. loc. cit.

¹⁶⁾ *O. W. Schultze*. loc. cit.

¹⁷⁾ *C. Kimich*. loc. cit.

¹⁸⁾ *P. Friese*, *Lecco*. loc. cit.; *C. Kimich*. loc. cit.

Wybuchowe własności były po raz pierwszy zanotowane przez L e c c o, następnie zaś przez S c h u l t z e g o. Nad własnością tą autorzy nie zastanawiali się jednak głębiej; tymczasem z punktu widzenia teoretycznego połączenie to stanowi ciekawy przykład substancji wybuchowej, która oprócz grupy oksymidowej = NOH, zawiera grupę nitrową — NO₂. Że zaś grupa oksymidowa charakteryzuje w pewnych przypadkach materiały inicjujące (np. kwas pioruncowy C = NOH), należało spodziewać się własności zbliżonych do własności materiałów inicjujących. Zbadanie własności kwasu metazonowego i jego soli stanowiło właśnie *cel pracy niniejszej*.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Otrzymywanie kwasu metazonowego dokonane było według S t e i n k o p f a ¹⁰⁾ działaniem ługu sodowego na nitrometan w sposób następujący.

Do roztworu 20 g. ługu w 40 cm³ wody wkraplano 20 g. nitrometanu, skłócając zawartość kolby i chłodząc, aby temperatura nie przekroczyła 50°. Wkraplanie trwało 15 min. Początkowo roztwór przybierał barwę zielonkawą, potem jasno żółtą; następnie wytrącały się kryształy soli sodowej. Osad ten rozpuszczał się przy dalszym dodawaniu nitrometanu, i roztwór barwił się na ciemno-czerwono.

Po skończonem wkraplaniu roztwór ogrzewano na łaźni wodnej przez 5 min. do 55°, celem osiągnięcia pełniejszego przebiegu reakcji.

Następnie roztwór oziębiano do 10° (wytrąca się przytem sól sodowa kwasu metazonowego) i powoli wkraplano 45 cm.³ kwasu solnego c. wł. 1,17 chłodząc tak, by temperatura nie przekroczyła 15°.

Wytrącał się biały, krystaliczny osad, szybko ciemniejący na powietrzu. Wydajność surowego produktu wyniosła 14 g. czyli 82,4% teorii. Punkt topnienia — 78°.

Otrzymanie soli kw. metazonowego.

Sól sodową i potasową otrzymano bezpośrednio działaniem NaOH lub KOH na nitrometan w sposób opisany poprzednio. Obydwie te sole są rozpuszczalne w wodzie.

Szereg soli nierozpuszczalnych w wodzie otrzymano przez podwójną wymianę z solą sodową w roztworze wodnym.

¹⁰⁾ W. Steinkopf i C. Kirchhoff. loc. cit.

*W naprawie
grzejsz*

Otrzymano tą drogą sole: Mg, Cr, Mn, Fe⁺⁺⁺, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Hg⁺, Hg⁺⁺, Tl, Pb.

Określono dalej, które z tych soli mają własności wybuchowe, przez obserwację zachowywania się ich przy ogrzewaniu w tyglu.

Okazało się, że w warunkach tych wyfukują lub wybuchają z trzaskiem tylko następujące sole:

sodu,
potasu,
srebra,
rtęci,
talu,
ołowiu.

Skład soli kwasu metazonowego określono przez oznaczenie zawartości metalu w solach i ewent. straty przy suszeniu (w przypadku soli, które przy suszeniu nie ulegały rozkładowi).

Sól sodową, otrzymaną w sposób poprzednio opisany, trzykrotnie krystalizowano z wody i alkoholu. Po wysuszeniu w eksikatorze oznaczono zawartość metalu: wyniosła 18,1% Na, co odpowiada kwaśnej soli bezwodnej — z obliczenia 18,25% Na (ze wzoru $C_2H_3N_2O_3Na$).

Sól potasowa otrzymana była w sposób podobny do soli sodowej.

Analiza wykazała 26,89% K, z obliczenia dla soli bezwodnej kwaśnej wypada — 27,46% K ($C_2H_3N_2O_3K$).

Biorąc pod uwagę, że oznaczenie metali w substancjach wybuchowych zawsze prowadzi do wyników niższych, należy uznać, że obydwie liczby są zgodne z teoretycznie obliczonymi.

Sól srebra otrzymano działaniem $AgNO_3$ na sól sodową kw. metazonowego. Wytrącił się osad jasno żółty szybko czerniejący na świetle.

Zawartość Ag wyniosła 59,7%. Dla soli kwaśnej ($C_2H_3N_2O_3Ag$) obliczamy — 51,2% Ag; dla soli obojętnej ($C_2H_3N_2O_3Ag_2$) — 67,9% Ag. Otrzymana sól wykazuje więc zawartość pośrednią między solą kwaśną a obojętną.

Wytrącanie osadu nagorąco w obecności kwasu octowego, również nie prowadziło do uzyskania soli kwaśnej. Zawartość metalu wahała się, zależnie od warunków wytrącania, w granicach od 59,7 do 62,3% Ag.

Sole rtęci.

A. *Sól rtęciawą* otrzymano działaniem HgNO_3 na sól sodową w wodnym roztworze, ewent. w obecności kwasu octowego. Zawartość metalu wynosiła 81,6—83,0% Hg, co odpowiada soli zasadowej: sól obojętna ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{Hg}_2$) zawiera teoretycznie 79,7% metalu.

B. *Sól rtęciowa*, otrzymana podobnie do poprzedniej działaniem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, wykazała przeciętnie 66,0%, co dobrze odpowiada soli obojętnej — 66,3% ze wzoru $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Hg}$.

Żadna z tych soli nie traci wagi przy suszeniu przez 16 godz. w 105° . Zdaje się to potwierdzać przypuszczenia co do ich składu.

Sól talu otrzymano z wodnego roztworu soli sodowej i octanu talu. Wytrącił się brązowy krystaliczny osad, który przemyto wodą i alkoholem.

Zawartość metalu wynosiła 79,2% Tl, co odpowiada soli obojętnej — $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Tl}_2$, dla której obliczenie wykazuje 80,0% Tl.

Suszenie w 105° przez 16 godz. nie wykazało żadnej straty wagi.

Działając azotanem talu na sól sodową kw. metazonowego w obecności kwasu octowego na zimno, wytrącono krystaliczny brunatny osad, który wykazał 66,3% Tl. Taką samą sól otrzymano bezpośrednim działaniem octanu talu na kwas metazonowy. Zawartość metalu odpowiada tu soli kwaśnej — $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Tl}$ — 66,45% Tl.

Rzecz ciekawa, że kwaśna sól ma bardzo słabo zaznaczone własności wybuchowe, podczas gdy sól obojętna zbliża się pod względem swych własności do materiałów inicjujących.

Sól ołowiu otrzymano działaniem octanu ołowiu na sól sodową. Drobnokrystaliczny, jasno żółty osad wykazał zawartość 62,35% Pb, co odpowiada soli, pośredniej między solą obojętną a kwaśną:

Obojętna sól $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Pb}$ — 67,0% Pb,

kwaśna sól $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3 \frac{\text{Pb}}{2}$ — 50,4% Pb.

Działając azotanem ołowiu na sól sodową kw. metazonowego, w obecności kwasu octowego wytrącono osad, zawierający 49,5% Pb. Wynik ten odpowiada dosyć dobrze soli kwaśnej.

Własności wybuchowe kwasu metazonowego i jego soli.

Do badań wzięto sole kwaśne: Na, K, Pb; obojętne Hg^{''}, Tl i (na pograniczu między kwaśnymi a obojętnymi) Ag oraz sól zasadową Hg['].

Wrażliwość na uderzenie badano ciężarem 2 kg. lub 5 kg. na kafarku zaopatrzonym w stemple systemu K a s t a.

Tablica I podaje najmniejszą wysokość, przy której na 5 uderzeń przynajmniej jedna powoduje wybuch substancji.

Tablica I.

Substancja	Ciężar	Wysokość cm.
Kwas metazonowy	2 kg.	34
Sól Hg ['] zasadowa	"	13
" Hg ^{''} obojętna	"	11
" Tl obojętna	"	4
" Pb kwaśna	"	10
" Na kwaśna	5 kg.	60
" K kwaśna	"	25
" Ag	"	20

Sól sodowa wyróżnia się więc małą wrażliwością na uderzenie. Pozatem większość soli jest wrażliwsza niż sam kwas metazonowy (wyjątek stanowi, prócz soli Na, również sól potasowa i srebrowa) Sól talu wyróżnia się większą wrażliwością.

Temperatury rozkładu soli podanych na tablicy I oznaczono na bloku M a q u e n n e'a w sposób podany poprzednio²⁰⁾.

²⁰⁾ T. Urbański i J. Zacharewicz. Wiad. Techn. Artyl. Nr. 18, 16 (1932).

Uzyskane wyniki podaje tablica II.

Tablica II.

Temp.	C z a s w s e k u n d a c h d l a							
	Kwasu metazo- wego	S o l i						
		Na	K	Ag	Hg'	Hg''	Tl	Pb
125	15							
130	7.5			15				
135	4.0			10				
140	2.0			4.5		10		
145	1.0			2.5		3		
150	0.5			1.3		1.5		
155				0.7	4.0	1.0		
160				0.3	1.7	0.5		
165					1.0			
170			17		0.5			
175			8.0					
180			4.5					
185			2.0					
190			1.0					
195			0.6					
200								
205								16
210							30	9.5
215							15	3.0
220							11	0.5
225		17.5					4.0	
230		8.0					1.0	
235		3.5					0.5	
240		1.4						
245		0.5						

Ze wszystkich badanych substancyj najłatwiej ulega rozkładowi kwas metazonowy. Zbliżają się doń sole rtęci i srebra. Najbardziej odporna na ogrzewanie jest sól sodowa.

Wydęcie w bloku ołowianym. Kwas metazonowy daje liczbę 240 cm.³

Przebiecie płytek ołowianych. Względnie małe ilości soli, jakimi rozporządzano, zmusiły do bardzo pobieżnego, orientacyjnego tylko zbadania siły rozmaitych soli.

Małą ilość soli inicjowano spłonką Nr. 3; ładunek spoczywał na płytce ołowianej, i detonacja powodowała wybite otworu wgłębienia w płytce. Sposób wykonania doświadczenia podany jest w jednej z prac poprzednich ²¹⁾).

Ładunki badanych soli były równoważne 0,50 g. kwasu metazonowego. Prasowano je tak, by otrzymać możliwie jednakową wysokość ładunku.

Ilość substancyj i wymiary ładunków podaje III.

Tablica III.

Substancja	Ładunek g	Wysokość warstwy mat. wyb. mm	Gęstość ład.
Kwas metazonowy	0,5	1,15	1,31
Sól Na	0,58	1,45	1,04
K	0,65	1,25	1,32
Ag	0,84	1,62	1,50
Hg ⁺	1,19	1,60	1,50
Hg ⁺⁺	0,80	1,50	2,40
Tl	1,20	1,22	2,90
Pb	0,81	2,15	1,1

Wygląd płytek ołowianych świadczy o tem, że najsilniejszym materiałem wybuchowym jest kwas metazonowy i jego sól potasowa. Inne sole są słabsze. Sól sodowa natomiast wcale *nie zdetonowała*.

²¹⁾ T. Urbański i J. Zacharewicz. Wiadomości Techn. Artyl. Nr. 18, 24 (1932).

Badanie własności inicjujących soli talu.

Obecność grupy oksymowej w kwasie metazonowym wzbudziła podejrzenie, że pewne sole tego kwasu mogą posiadać własności inicjującego materiału wybuchowego. Przypuszczenie to wyprowadzono stąd, że kwas piorunowy — $C = NOH$ możemy traktować jako oksym CO . Badanie zachowania się soli kwasu metazonowego wobec bezpośredniego działania płomienia wykazało, że tylko obojętna sól talu ma własności, zbliżające ją do materiałów inicjujących zamknięta w łusce mosiężnej, zapalona lontem prochowym — detonuje i może swoją detonacją spowodować detonację innych materiałów wybuchowych.

Okazało się jednak, że zdolność tę sól talu posiada tylko przy względnie słabym zaprasowaniu. Najsilniej sól talu wybucha przy gęstości 1,5. Przy gęstości 2,5 efekt był już słabszy, a przy gęstości 3,5 — znikomy. 0,5 g. soli talu zaprasowanej do gęstości 1,25 powoduje kompletną detonację pentrytu o gęstości 1,4. Mniejsza ilość soli talu już nie wystarcza do zainicjowania pentrytu.

Jak wspomniano już poprzednio, sól kwaśna posiada znacznie słabsze własności wybuchowe, niż sól obojętna: nie wybucha przy ogrzaniu w tyglu, jest mniej wrażliwa na bodźce mechaniczne, zbliżając się pod tym względem do samego kwasu metazonowego. Nie ma też w sobie żadnych cech, charakteryzujących materiał wybuchowy inicjujący — nie zapala się od lontu. Zjawisko to tłumaczymy sobie znanym faktem, że liczne substancje wybuchowe, które są kwasami, dają sole o bardziej silnie wyrażonych własnościach wybuchowych niż sam kwas (kw. pikrynowy, kw. styfny, kw. azotowodorowy i t. p.). Podobnie i w badanym przypadku kwaśna sól ma słabiej niż obojętna zaznaczone własności wybuchowe, prawdopodobnie wskutek niepełnego podstawienia wodorów kwasowych metalem. Dopiero całkowite podstawienie wodorów daje substancję podobną do materiałów inicjujących.

Streszczenie.

Działaniem ługu na nitrometan otrzymano kwas metazonowy, t.j. nitroacetaloksym, pod postacią jego soli sodowej.

Drogą podwójnej wymiany otrzymano szereg soli kwasu metazonowego; z nich kilka, a mianowicie takie, które objawiały wyraźniejsze własności wybuchowe, zbadano dokładniej.

Doświadczenia te dały możliwość poczynienia nast. obserwacyj.

1) Potwierdzono dane literatury, wskazujące na to, że sól sodowa i potasowa są solami kwaśnymi o wzorze $C_2H_3N_2O_3Me$.

2) Znalezione, że soli rtęciowej oraz soli talawej może odpowiadać wzór sól obojętnej: $C_2H_2N_2O_3Hg$ lub $C_2H_2N_2O_3Tl_2$.

3) Wytrącono prócz tego w obecności kwasu octowego sól kwaśną talu — $C_2H_3N_2O_3Tl$ i sól kwaśną ołowiu $C_2H_3N_2O_3\frac{Pb}{2}$

4) Sole: srebrowa i rtęciowa, strącone ze środowiska nie zakwaszonego, są solami zasadowymi.

Badanie własności wybuchowych polegało na oznaczeniu wrażliwości na uderzenie, określeniu temperatury rozkładu i siły kruszącej na płytkach ołowianych.

Pozatem zbadano kwas metazonowy w bloku ołowianym, uzyskując wydęcie 240 cm.³

Stwierdzono, że obojętna sól talu ma słabe własności inicjujące.