

Dr. inż. URBĄSKI TADEUSZ.

DWUNITRODWUMETYLOOKSAMID, JAKO MATERJAŁ WYBUCHOWY.

W 1907 r. fabryka Westphälisch-Anhaltische Sprengstoff A. G. w Berlinie zgłosiła patent ¹⁾ na „Materiał wybuchowy do napełniania granatów i min oraz proch strzelniczy bezdymny i materiały wybuchowe górnicze”; myślą przewodnią wynalazku było zastosowanie *dwunitro - dwualkyllooksamidów* jako głównych składników wspomnianych materiałów wybuchowych. Przedewszystkiem w rachubę wchodzi dwunitro-dwumetylooksamid oraz dwunitro-dwuetylooksamid, jako najprostszy przedstawiciele tego rodzaju połączeń.

Patent podkreśla zalety wspomnianych połączeń: wyjątkowo małą wrażliwość na uderzenie, dużą siłę wybuchową, dużą wytrzymałość przy ogrzewaniu, a więc wysoką stałość chemiczną.

Zgodnie z opisem patentowym można przyrządzać prochy nitrocelulozowe oraz nitroglicerynowe z dodaniem 5% dwunitrodwumetylooksamidu.

Przyrządzenie tych substancyj wybuchowych polega na nitrowaniu odpowiedniego dwualkyllooksamidu bądź samym kwasem azotowym, bądź też mieszaniną kwasu azotowego z kwasem siarkowym w temperaturze 15°.

Wyniki dalszych badań nad zastosowaniem dwunitro-dwumetylooksamidu podaje ta sama fabryka w patencie zgłoszonym w 1915 r. ²⁾, proponując zastosowanie tych substancyj, a szczególnie *dwunitro-*

¹⁾ DRP. 203190 (1907).

²⁾ DRP. 291830 (1915).

dwumetylooksamidu jako ładunku wtórnego w spłonkach, lub jako podsyпки wzmacniającej działanie spłonek w pociskach i minach. Ponownie też podkreśla patent małą wrażliwość substancji na uderzenie (mniejszą niż kwasu pikrynowego) i dużą siłę — mierzoną w bloku ołowianym — równoważną sile kwasu pikrynowego.

W nowszych czasach zastosowanie dwunitro-dwualkylooksamidów podają patenty, których wynalazcą jest P h. N a o ù m i K. F. M e y e r. Według patentu głównego z 1930 r.³⁾ dwunitro-dwualkylooksamidy są dodawane do nitropentaerytrytu, jako substancje obniżające temperaturę topnienia tego materiału wybuchowego.

Patent dodatkowy⁴⁾ przewiduje, celem znaczniejszego obniżenia punktu topnienia mieszaniny z nitropentaerytrytem dodawanie jeszcze trzeciego składnika — szczawianu dwumetylu lub kamfory.

W ten sposób powstaje naprzykład mieszanina:

- 65% nitropentaerytrytu,
- 30% dwunitro-dwumetylooksamidu,
- 5% szczawianu dwumetylu,

topiąca się łatwo w 92°.

Dwunitro - dwumetylooksamid był opisany przez F r a n s c h i m o n t a⁵⁾, który po raz pierwszy otrzymał nową grupę połączeń, mianowicie *nitroaminy*, charakteryzujące się obecnością grupy — $NH \cdot NO_2$ (I-szorzędowe nitroaminy) lub grupy — $NR \cdot NO_2$ (II-gorzędowe nitroaminy).

Do tej ostatniej kategorii *nitroamin* (lub *nitroamidów*) zaliczyć należy również nitrowane dwualkylooksamidy.

Nitrowanie prowadził autor w ten sposób, że rozpuszczał dwumetylo — lub dwuetylo-oksamid w stężonym kwasie azotowym (c. wł. 1,52), nie chłodząc, poczem po 1 godz. stania roztwór wlewał do zimnej wody i oddzielał znitrowany produkt. *Dwunitro-dwumetylooksamid* daje się łatwo oddzielić, gdyż jestto substancja krystaliczna, praktycznie nierozpuszczalna w wodzie.

Punkt topnienia według F r a n s c h i m o n t a wynosi 124°. Pozatem autor podaje, że substancja rozpuszcza się w alkoholu, trudno w eterze i chloroformie. Nie badając własności wybuchowych

³⁾ DRP. 499403 (1930).

⁴⁾ DRP. 505852 (1930).

⁵⁾ Franschimont. Rec. trav. chim. 2, 96 (1883); 4, 196 (1885); 13, 311 (1894).

F r a n s c h i m o n t spostrzegł, że nowa substancja rozkłada się przy silnem ogrzaniu.

Dalsze wzmianki w literaturze nie ograniczają się do przytoczonych wyżej patentów, świadcząc o znacznem zainteresowaniu się tym materiałem wybuchowym, szczególnie w okresie kilku lat ostatnich.

Najnowsza praca, dotycząca *stałości* chemicznej szeregu nowych materiałów wybuchowych, w tej liczbie i *dwunitrodwumetylooksamidu*, ukazała się w 1935 r. ⁶⁾.

Autorzy — H a i d, B e c k e r i D i t t m a r określają stałość substancji w trojaki sposób:

1^o przez ogrzewanie próbki w 100° i obserwowanie początku rozkładu;

2^o przez określenie potencjometryczne kwasowości (P_H) produktów, wydzielających się z substancji przez ogrzewanie w 110°;

3^o przez określenie prężności par i gazów wydzielających się z próbki 42 gramowej, ogrzewanej w 75°.

Wyniki tych badań były następujące:

1^o Próbką ogrzewana w 100° nie wykazała obecności tlenków azotu po 30 dniach ogrzewania.

2^o Wartości P_H były następujące:

Po upływie:	0	1	2	3	4	5	6	7	godzin
P_H	3,62	3,87	3,87	3,78	3,74	3,66	3,64	3,56	

3^o Prężność produktów rozkładu po 100 dniach ogrzewania w 75° wynosiła dla dwóch próbek: ok. 175 mm słupa rtęci i 130 mm słupa rtęci.

(Pentryt po 60—70 dniach dał 230—210 mm, heksogen po 100 dniach dał 220 mm).

Wyniki mówią o wysokiej stałości substancji ⁷⁾. Pozatem jednak liczby, wyrażające P_H świadczą wyraźnie o *kwaśnych własnościach* substancji.

S c h m i d t w swych tablicach termochemicznych materiałów wybuchowych ⁸⁾ przytacza *ciepło spalania* się dwunitrodwumetylooksamidu. Wynosi ono, według doświadczeń wykonanych w C h e m i s c h

⁶⁾ A. Haid, F. Becker i P. Dittmar. Z. ges. Schiess.-Sprengstoffw. 30, 66, 105 (1935).

⁷⁾ Potwierdzają to dane patentu DRP. 203910 z 1907 r.

⁸⁾ A. Schmidt. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 29, 259 (1934).

Technische Reichsanstalt, 2485 kal. na kg. substancji. Stąd ciepło tworzenia się wynosi 333 kal/kg. lub 68,5 kal/mol.

Mimo dosyć znacznego zainteresowania, jakie najnowsza literatura fachowa poświęca omawianej substancji, brak w tej literaturze bliższych danych co do jej własności wybuchowych. Jedynie w przytaczanym patencie DRP 203910 z 1907 r. znajdujemy krótką wzmiankę o tem, że pod względem siły nowa substancja wybuchowa dorównywa kwasowi pikrynowemu.

Celem pracy niniejszej było wypełnienie istniejącej w literaturze luki przez określenie najbardziej charakterystycznych dla materiału wybuchowego wielkości.

Część doświadczalna.

Czysty dwumetylooksamid znitrowano sposobem F r a n s c h i m o n t a. Otrzymano wydajność niemal teoretyczną.

Produkt przekrystalizowano dwukrotnie z alkoholu. P. t. wynosił 124°.

Wrażliwość na uderzenie — nie wybucha od uderzenia 5 kg. z wysokości 90 cm.

Ogrzany w tyglu na płomieniu palnika nie wybucha, lecz sublimuje i spala się w powietrzu.

Stalność w 132°: papierek metylofioletowy pozostaje bez zmian w ciągu 5 godz.

Substancja rzucona na rozżarzoną płytkę metalową wyfukuje z lekkim sykiem, bez wybuchu.

Wydęcie w bloku ołowianym — 370 cm³ (przeciętnie z 2-ch oznaczeń).

Prędkość detonacji w rurze blaszanej średnicy 21 mm, oznaczona sposobem D a u t r i c h e'a wykazuje przy gęstości 0,87 — 5600 m/sek.,

„ 1,22 — 6440 „

„ 1,33 — 7130 „

Analiza termiczna układów dwuskładnikowych, zawierających dwunitro-dwumetylooksamid była wykonana metodą, stosowaną przez autora ⁹⁾ dla mieszanin

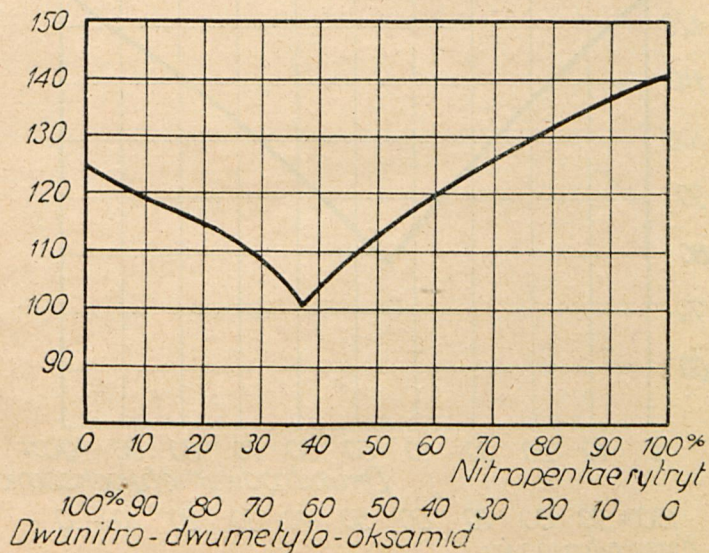
⁹⁾ T. Urbański. Roczniki Chem. 13, 399 (1933).

- z: 1^o pentrytem,
2^o kwasem pikrynowym.

Otrzymano nast. wyniki.

1. Dwunitrodwumetylooksamid — pentryt. (rys. 1).

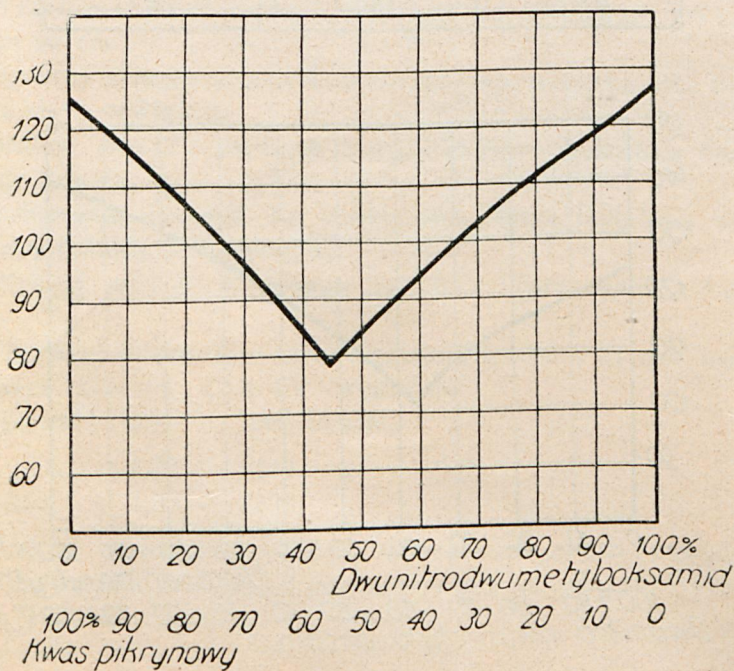
°/° pentrytu	Początek krzepnięcia	Koniec krzepnięcia (eutektyka)
0	124,5	—
10	118,2	95,7
20	113,9	98,8
30,1	109,3	100,2
40	104,0	100,3
50	112,5	100,1
60	120,7	100,1
70	124,9	99,1
80	130,6	92,8
90	136,3	90,5
100	140,5	—



Rys. 1.

2. Dwunitrodwumetylooksamid—kwas pikrynowy (rys. 2).

% kwasu pikryno- wego	Początek krzepnięcia	Koniec krzepnięcia (eutektyka)
1	124,5	—
10	115,7	67,4
20	105,7	75,9
30	95,8	77,6
35	89,9	78,2
40	83,6	78,0
45	—	78,6
50	84,2	78,6
60	93,6	78,1
65	99,4	77,2
70	103,8	77,4
80	111,3	74,7
90	118,1	70,0
100	126,3	—



Rys. 2.

Jak widać z tych wyników, dwunitrodwumetylooksamid jest dobrym topnikiem, obniżając znacznie p. topnienia zarówno pentrytu, jak i kwasu pikrynowego.

Streszczenie.

Autor zbadał własności wybuchowe *dwunitrodwumetylooksamidu*, określając wyđęcie w bloku ołowianym, prędkość detonacji oraz zachowanie się w wysokiej temperaturze.

Autor dochodzi do wniosku, że badana substancja należy do kategorii bardzo silnych i stałych chemicznie materiałów wybuchowych, potwierdzając w zupełności dotychczasowe dane literatury.

