

Dr. inż. URBĄSKI TADEUSZ,
 Dr. KAPUŚCIŃSKI ZBIGNIEW i
 Inż. WOJCIECHOWSKI WITOLD.

O WŁASNOŚCIACH WYBUCHOWYCH PEWNYCH POCHODNYCH MOCZNIKA.

Azotan guanidyny i nitroguanidyna, azotan mocznika i nitromocznik.

Wstęp ogólny.

Brak węglowodorów aromatycznych, który dał się odczuć w czasie wojny 1914—18 r. we wszystkich krajach, zmusił do szukania materiałów wybuchowych poza nitrozwiązkami aromatycznymi, a przede wszystkim pomiędzy substancjami, które mogą być otrzymane w drodze syntetycznej z najprostszymi połączeń, wytwarzanych przez wielki przemysł chemiczny.

Jedyną niemal taką substancją była wówczas *saletra amonowa*, która sama nie mogła być wprawdzie używana ze względu na bardzo małą zdolność do detonacji, w mieszaninie jednak z nitrozwiązkami aromatycznymi dawała szereg licznych materiałów wybuchowych, jak amatole, sznajderyt, Fp 60/40 i inne, które, szeroko stosowane, pozwoliły na wielokrotne zwiększenie ilości materiałów wybuchowych, jakimi rozporządzały armje walczące.

Powojenny rozwój przemysłu chemicznego umożliwił przyrządanie na większą skalę i innych substancji, posiadających wybitnie wyrażone własności materiałów wybuchowych. Do takich substancji należy przede wszystkim czteroazotan pentaerytrytu (pentryt), trójnitrotrójmetylenotrójamina (heksogen). Żaden z tych materiałów wy-

buchowych nie może jednak w zupełności zastąpić nitrozwiązków aromatycznych ze względu na zbyt wielką ich wrażliwość wobec bodźców mechanicznych. W szczególności co do pentrytu, jako estru, istnieć mogą pewne obawy dotyczące jego stałości chemicznej. Braków tych nie mogą pokryć takie cechy dodatnie wspomnianych materiałów wybuchowych, jak wielka siła krusząca. Dlatego zastosowanie pentrytu i heksogenu nie może być tak szerokie, jak zastosowanie trotylu lub kwasu pikrynowego.

Istnieje jednak pewna grupa materiałów wybuchowych, które mogą być przyrządzone syntetycznie z najprostszych substancji wyjściowych takich, jak węgiel, azot i tlen powietrza, wodór, wapno, a zarazem wykazują bardzo nieznaczną wrażliwość na bodźce mechaniczne. Do takich materiałów wybuchowych należą różne pochodne mocznika, np. azotan mocznika lub guanidyny (czyli imidu mocznika), nitromocznik i nitroguanidyna.

Zrozumiałe jest więc zainteresowanie temi substancjami w krajach odczuwających brak węgla, natomiast posiadających rozwinięty przemysł elektrochemiczny, dostarczający substancji wyjściowych do syntezy tych materiałów wybuchowych, a więc w krajach takich, jak np. Włochy ¹⁾.

A. AZOTAN GUANIDYNY I NITROGUANIDYNA.

Azotan guanidyny.

Azotan guanidyny był po raz pierwszy opisany przez Hoffmanna ²⁾. Autor ten otrzymał to nowe połączenie z chlorowodoru guanidyny, który znów był zrobiony działaniem w autoklawie w 100° alkoholowego roztworu amonjaku na chloropikrynę. Sposób ten oczywiście nie mógł mieć znaczenia praktycznego. Dopiero reakcja Volhardta ³⁾, polegająca na powstawaniu rodanku guanidyny z rodanku amonu pod wpływem ogrzewania, umożliwiła łatwe i względnie małokosztowne otrzymywanie soli guanidyny.

Rodanek tworzy się w myśl reakcji:

$5 \text{NH}_4\text{CNS} = 2 \text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCNS} + (\text{NH}_4)_2\text{CS}$ przy ogrzewaniu w 180—190° przez 20 godzin.

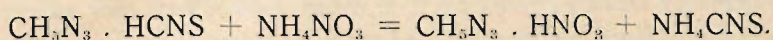
¹⁾ M. Giua. Lezioni di esplosivi I, str. 279 (Torino 1932).

²⁾ A. W. Hoffmann. Ber. 1, 145 (1868).

³⁾ J. Volhard. J. prakt. Chem. [2], 9, 15 (1874).

Rodanek guanidyny działaniem kwasu azotowego rozcieńczonego może przejść w azotan guanidyny⁴⁾.

P a t a r t⁵⁾ posługuje się znów w tym celu reakcją podwójnej wymiany z azotanem amonu:



Reakcja przebiega w wodnym roztworze prawie ilościowo, dzięki trudnej rozpuszczalności azotanu guanidyny w niskiej temperaturze.

H e r r i s o n - L a p a r r e⁶⁾ stara się opracować metodą przemysłową otrzymania rodanku guanidyny z rodanku amonu.

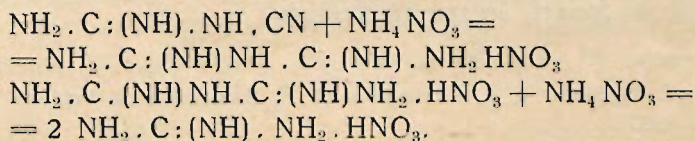
Nowością jest patent C. U l p i a n i e g o⁷⁾, według którego azotan guanidyny otrzymuje się bezpośrednio z dwucjanodwuamidu działaniem wody królewskiej w temp. 60—65°. Wydajność reakcji jest, zdaniem autora, niemal teoretyczna.

Według C a r o i B ö n n e m a n n a⁸⁾ wydajność reakcji U l p i a n i e g o, po wprowadzeniu pewnych zmian, wynosi 90,2% teorii.

Za dalsze udoskonalenie tej reakcji można uznać sposób otrzymywania soli guanidynowych przez stapianie lub ogrzewanie dwucjanodwuamidu z solami amonowemi, jest to sposób podany przez S t i c k s t o f f w e r k e G. m. b. H. w Szpandawie⁹⁾.

Podobny w zasadzie sposób przedstawia D a v i s¹⁰⁾, działając w wodnym roztworze, pod ciśnieniem, saletrą amonową na dwucjanodwuaminę.

Reakcja w obu ostatnio podanych sposobach przebiega w myśl równań:



Jak z tego widać, z jednej cząsteczki dwucjanodwuamidu powstają dwie cząsteczki azotanu guanidyny, podczas gdy w metodzie U l-

⁴⁾ Jouselin. Compt. rend. 88, 1086 (1880).

⁵⁾ G. Patart. Mém. des poudres. 13, 153 (1905/06).

⁶⁾ Hérrison-Laparré. Mém. des poudres 13, 321 (1905/06).

⁷⁾ C. Ulpiani. DRP. 209431 (1907); włoski pat. 85093.

⁸⁾ N. Caroi Bönemann. Z. angew. Chem. 23, 2414 (1910).

⁹⁾ Stickstoffwerke C. m. b. H. Spandau. DRP. 222552 (1908).

¹⁰⁾ T. L. Davis. Franc. pat. 539125; ameryk pat. 1440063.

p i a n i e g o grupa —CN dwucjanodwuamidu utlenia się i nie jest wykorzystana.

Szczegółowy opis praktycznego wykonania tej reakcji podaje ostatnio S m i t h, S a b e t t a i S t e i n b a c h¹¹⁾.

Własności fizyko-chemiczne. Azotan guanidyny jest substancją krystaliczną, dającą się przekrystalizować z gorącej wody. Temperatura topnienia wynosi według rozmaitych autorów 214°¹²⁾ i 217°¹³⁾.

Ciepło spalania wynosi 209,4 kal/mol (1715 kal/kg), przy stałej objętości lub 208,2 kal/mol przy stałym ciśnieniu¹⁴⁾. Stąd ciepło tworzenia się wynosi 93,5 kal/mol (719 kal/kg).

NITROGUANIDYNA.

Nitroguanidyna była po raz pierwszy otrzymana przez J o u s s e l i n a¹⁵⁾ działaniem kwasu siarkowego lub azotowego na azotan guanidyny. Autor przypisuje otrzymanej substancji wzór $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}-\text{NO}$, jednak późniejsze badania P e l i z z a r i' e g o¹⁶⁾, F r a n c h i m o n t a¹⁷⁾ oraz T h i e l e g o¹⁸⁾ wykazują, że tworzy się tu nitroguanidyna.

T h i e l e otrzymuje nitroguanidynę również z rodanku guanidyny działaniem dymiącego kwasu siarkowego i stężonego kwasu azotowego.

Następnie otrzymywanie nitroguanidyny sposobem J o u s s e l i n a opisuje P a t a r t w przytoczonej już pracy¹⁹⁾.

Wreszcie w nowszej literaturze znajdujemy szczegółowy opis przejścia od azotanu guanidyny do nitroguanidyny za pomocą niewielkiego nadmiaru kwasu siarkowego²⁰⁾.

¹¹⁾ L. Smith, V. I. Sabetta, O. F. Steinbach jr. Ind. eng. Chem. 23, 1124 (1931).

¹²⁾ np. Caro. loc. cit.

¹³⁾ L. Smith, Sabetta, Steinbach. loc. cit.

¹⁴⁾ Matignon. Ann. Chim. [6], 28, 85 (1893).

¹⁵⁾ Jouselin. Compt. rend. 85, 548 (1871); 88, 814, 1086 (1879) Bull. soc. chim. [2], 30, 186 (1878).

¹⁶⁾ Pelizzari. Gazz. chim. ital. 21, II, 405 (1891).

¹⁷⁾ Franchimont. Rec. trav. chim. 10, 231 (1891).

¹⁸⁾ J. Thiele. An. 270, 1 (1892).

¹⁹⁾ Patart. loc. cit.

²⁰⁾ L. Smith, V. L. Sabetta, O. T. Steinbach jr. loc. cit.; E w a n i Y o u n g. J. Soc. Chem. Ind. 40, 109 (1921).

Własności fizyko - chemiczne i chemiczne.

Nitroguanidyna jest substancją krystaliczną, występującą pod postacią charakterystycznych długich igieł, trudno rozpuszczalnych w zimnej wodzie, łatwiej — we wrzącej.

Topi się w temperaturze 230° ²¹⁾. Inni autorzy podają nast. temperatury topnienia: J o u s s e l i n — 220° . F r a n c h i m o n t — 222° , P e l l i z z a r i — 225° , D e s v e r g n e s ^{21a)} — 246° . Przy stopieniu ulega rozkładowi z wydzieleniem amonjaku.

Według D a v i s a, A s h d o w n a i C o u c h a ²²⁾ nitroguanidyna występuje pod dwiema postaciami krystalograficznymi o jednakowej temperaturze topnienia — 232° .

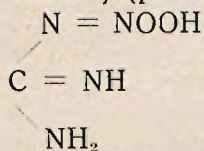
L. D e s v e r g n e s oznaczył rozpuszczalność nitroguanidyny w rozmaitych rozpuszczalnikach: wodzie, acetonie, alkoholu metylowym i etylowym, octanie etylu, eterze, benzenie, toluenie, pirydynie, chloroformie, czterochlorku węgla, siarczku węgla. We wszystkich tych rozpuszczalnikach rozpuszczalność jest nieznaczna; względnie najlepsza jest w pirydynie (1,750 w 19°).

Ciepło spalania w stałej objętości wynosi 211,4 kal/mol (2033 kal/kg), przy stałym ciśnieniu — 210,4 kal/mol (2033 kal/kg). Stąd ciepło tworzenia się określamy na 22 kal/mol (211,5 kal/kg) ²³⁾.

Nitroguanidyna rozpuszcza się w stężonych kwasach dając sole. Sole te łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem wody. W szczególności ze stężonym kwasem azotowym daje substancję silnie wybuchową, niestabilną, rozpadającą się już pod wpływem wilgotnego powietrza, mianowicie *azotan nitroguanidyny* ²⁴⁾.

Z drugiej strony nitroguanidyna sama posiada własności słabego kwasu, tworząc sole przez rozpuszczenie w alkaliach. Z roztworów tych soli dwutlenek węgla wytrąca spowrotem nitroguanidynę.

Działanie nitroguanidyny jako kwasu tłumaczy się nast. wzorem aci — odmiany (pseudokwasu):



²¹⁾ J. Thiele. loc. cit. ^{21a)} L. Desvergnés. Chim. Ind. 22, 37 (1930).

²²⁾ Davis, Ashdown, H. R. Couch. J. Amer. Chem. Soc. 47, 1063 (1925).

²³⁾ C. Matignon. Ann Chim. phys., [6], 28, 510 (1893); Compt. rend. 114, 1433.

²⁴⁾ Joussetlin, Thiele loc. cit.

Z pośród soli nitroguanidyny literatura ²⁵⁾ podaje tylko *sól srebrową* — bezwodną i obojętną.

Azotan guanidyny i nitroguanidyna jako materiały wybuchowe.

Azotan guanidyny jest z pośród omawianych związków pierwszym, jaki był zaproponowany jako składnik materiałów wybuchowych. Mianowicie G a e n s patentuje ²⁶⁾ nowy proch oraz nowy materiał kruszący, który stanowi modyfikację poprzednio przez tego autora wynalezionej *prochu amidowego* ²⁷⁾, składającego się

z saletry potasowej w ilości	40—50%,
„ amonowej „ „	35—38%,
węgla drzewnego „ „	14—22%.

Proch ten był stosowany w Anglii pod nazwą *Chilworth Special Powder* ²⁸⁾.

Mieszanina, złożona z 32—60% tego prochu i 68—40% nitrogliceryny daje znów „materiał kruszący amidowy“ ²⁹⁾.

Nowy patent G a e n s a ³⁰⁾ przewiduje zastąpienie całkowite saletry amonowej „saletrą guanidynową“, t. j. azotanem guanidyny.

Powstaje tą drogą proch o składzie:

saletry potasowej	40—60%,
azotanu guanidyny	24—48%,
węgla drzewnego	12—16%.

Materiał kruszący zawiera 40—60 części tej mieszaniny i 60—40 części nitrogliceryny i ma konsystencję plastyczną.

G e r a r d patentuje w 1904 r. ³¹⁾ mieszaniny topliwe, utworzone z mieszaniny równocząsteczkowych ilości saletry amonowej (temp. topn. 152°) i azotanu guanidyny (t. topn. 205°). Mieszanina ta, zdaniem autora, topi się w 140° i stanowi silny materiał kruszący o małej higroskopijności i dużej stałości chemicznej.

²⁵⁾ Thiele. loc. cit.

²⁶⁾ DRP 54429 (1890).

²⁷⁾ Ang. pat. 14412 (1885); franc. pat. 172548 (1855).

²⁸⁾ J. Daniel. Dictionnaire des matières explosives, str. 19, Paris 1902; A. Marshall. Dictionary of Explosives, str. 5, London 1930.

²⁹⁾ Ang. pat. 14412 (1885).

³⁰⁾ DRP 54429 (1890).

³¹⁾ Franc. pat. 350371 (1904).

Obszerne badania nad wybuchowymi własnościami azotanu guanidyny (i równolegle nitroguanidyny) prowadzi G. P a t a r t³²⁾, określając przedewszystkiem ciśnienie właściwe f i kowolum α z pomocą bomby manometrycznej pojemności 22 cm³. Azotan guanidyny był prasowany pod ciśnieniem 3600 kg/cm², poczem otrzymane pastylki rozdrabiano na ziarna 2—3 mm średnicy. Zapalenie substancji było dokonywane prochem czarnym. Doświadczenia wykonane były przy gęstościach 0,10—0,35. Z otrzymanych liczb P a t a r t określa ciśnienie właściwe $f = 5834$ i kowolumen $\alpha = 1,28$.

Na podstawie tych danych oblicza on temperaturę wybuchu na $t = 929^{\circ}$. Tak niska temperatura wydaje się samemu autorowi bardzo mało prawdopodobna i proponuje on innym badaczom określenie tej liczby inną drogą. Rzeczywiście, jak wykazały ostatnie doświadczenia M u r a o u r a i A u n i s a³³⁾ nad temperaturą wybuchu nitroguanidyny stawiają zarazem pod znakiem zapytania liczbę P a t a r t a. Jest ona w rzeczywistości prawdopodobnie dwukrotnie wyższa. Określenie P a t a r t a było niedokładne, wskutek niekompletnego wybuchu badanej substancji.

Na trudność pobudzenia azotanu guanidyny do detonacji z pomocą spłonki piorunianowej 1,5 gramowej wskazał też po raz pierwszy w literaturze P a t a r t w przytoczonej pracy.

Wzmianki o użyciu azotanu guanidyny jako składnika materiałów wybuchowych spotykamy jeszcze w szeregu patentów, wszędzie jednak użyty jest razem z nitroguanidyną.

Nitroguanidyna, jako część składowa materiałów wybuchowych była po raz pierwszy zbadana przez V i e i l l e' a w pracy nad erozywnością prochów³⁴⁾. Według tych badań, dokonanych z pomocą bomby erozymetrycznej, erozywność prochu nitroglicerynowego typu kordytu lub balistyty zmniejsza się pod wpływem dodania nitroguanidyny, bez widocznego uszczerbku dla siły wybuchu (ciśnienia).

Erozja powodowana przez samą nitroguanidynę jest 3-krotnie mniejsza niż erozja wywołana przez proch nitrocelulozowy. Erozywność balistyty jest również 3-krotnie większa niż erozywność mieszaniny balistyty z nitroguanidyną w stosunku 50/50. Mieszanka ta wykazuje erozywność tego samego rzędu co i proch nitrocelulozowy.

³²⁾ G. Patart. Mém. des poudres 13, 153 (105/6).

³³⁾ H. Muraouri G. Aunis. Mém. des poudres 25, 91 (1932/33).

³⁴⁾ P. Vielle. Mém. des poudres 11, 173 (1901).

Jednocześnie z badaniami *Vieille'a*, *G. Patart* prowadzi wspomniane już doświadczenia nad własnościami wybuchowenii nitroguanidyny (i azotanu guanidyny). Badania prowadzone w bombie manometrycznej dały możność określenia ciśnienia właściwego $f = 7140$ i kowolumu $\alpha = 1,60$.

Z liczb tych *Patart* określa temperaturę wybuchu $t = 907^{\circ}$, czyli liczbę jeszcze niższą niż dla azotanu guanidyny.

Pozatem oznacza on siłę kruszącą nitroguanidyny, określając zgniot cylindrów ołowianych średnicy 7 mm pod wpływem detonacji 40 g. substancji, wywołanej 1,5 gramową spłonką.

Nitroguanidyna daje zgniot 7 mm., podczas gdy kwas pikrynowy daje zgniot 10,5 mm, a proch Favier utworzony z 12% dwunitronaftalenu i 88% saletry amonowej — 8 mm.

Obserwacje *Vieille'a* nad anty-erozyjnym działaniem nitroguanidyny potwierdza *Recchi*³⁵⁾. Zaznacza on możliwość wcielania nawet większych ilości nitroguanidyny do koloidalnych prochów nitroglicerynowych bez uszczerbku dla ich elastyczności i wytrzymałości mechanicznej. Pozatem, według autora, dodanie niewielkich ilości nitroguanidyny do nitrogliceryny lub bawełny strzelniczej powiększa stałość chemiczną tych substancyj dzięki temu, że nitroguanidyna ma własności wiązania tlenków azotu.

Na możliwość użycia nitroguanidyny jako stabilizatora bawełny strzelniczej wskazywał zresztą już w 1896 r. *Pelliot i Hoffmann*, a w 1898 r. *Flaudrak*³⁶⁾ oraz *Flemming*³⁷⁾

Niska temperatura wybuchu, obliczona przez *Patarta* oraz słabe działanie erozyjne nitroguanidyny obserwowane przez *Vieille'a* zwróciły większą uwagę na możliwość użycia tej substancji, jako składnika prochu bezdymnego. Z drugiej strony dosyć duża łatwość pobudzania nitroguanidyny do detonacji i wyraźne własności kruszące zachęcały do zastosowania jej w mieszkankach wybuchowych.

Liczne są wskutek tego patenty na proch z nitroguanidyną i materiały kruszące z nitroguanidyną i azotanem guanidyny.

Tak więc znajdujemy patent³⁸⁾ na proch strzelniczy o składzie:

nitrogliceryny	30—40%,
----------------	---------

³⁵⁾ *V. Recchi*. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 286 (1906).

VI Kongres Międzynarodowy Chemji Stosowanej 2, 580 (1906).

³⁶⁾ Według *M. Jacqué*. Z. ges. Schiess - Sprengstoffw. 1, 208 (1906).

³⁷⁾ *H. Flemming*. Z. angew. Chem. 46, 1053 (1898).

³⁸⁾ Francuski pat. 360787 (1905).

nitrocelulozy	40—45%,
nitroguanidyny	20—25%,
oraz materiał kruszący:	
nitroguanidyny	30—60%,
saletry potasowej	0—20%,
kwasu pikrynowego	20%,
saletry amonowej	0—40%,
dwunitrotoluenu	0—10%.

M. A b e l l i patentuje ³⁹⁾ proch strzelniczy:

nitrogliceryny	30—45%,
nitrocelulozy	30—45%
nitroguanidyny	20—25%

i materiały kruszące:

	60 ⁰ / ₀	30 ⁰ / ₀	15 ⁰ / ₀
nitroguanidyny	—	—	10 ⁰ / ₀
azotanu guanidyny	—	—	—
saletry potasowej lub amonowej	20 ⁰ / ₀	—	—
saletry potasowej lub barowej	—	—	20 ⁰ / ₀
saletry amonowej	—	40 ⁰ / ₀	35 ⁰ / ₀
kwasu pikrynowego	20 ⁰ / ₀	20 ⁰ / ₀	—
dwunitrotoluenu	—	10 ⁰ / ₀	—
nitronaftalenu	—	—	5 ⁰ / ₀
glinu metalicznego	—	—	15 ⁰ / ₀

Bardzo podobne w zasadzie mieszanki daje patent amerykański 899855.

Patent francuski 410252 z 1910 r. proponuje użycie mieszaniny nitroguanidyny z trotylem w lontach detonujących. B a r t h e l e m y wskazuje ⁴⁰⁾ na to, że lonty z nitroguanidyną są używane w kopalniach francuskich.

W nowszych czasach na specjalne wyróżnienie zasługuje patent C . M a n u e l i i L . B e r n a r d i n i ⁴¹⁾. Według autorów można otrzymać łatwotopliwą mieszankę przez zmieszanie saletry amonowej z azotanem guanidyny (albo azotanem dwuguanidyny lub dwucjanodwuamidu) i nitroguanidyną lub nitrodwuguanidyną. Temperatura topnienia mieszanki może wynosić mniej niż 130°, dzięki

³⁹⁾ Ang. pat. 21529 (1905).

⁴⁰⁾ B a r t h e l e m y. VII-th Int. Congress of appl. Chemistry 1909, III 6 84.

⁴¹⁾ Ang. pat. 138371 (1920).

czemu stopienie nie jest połączone z rozkładem substancyj. Dobre wyniki otrzymują autorzy stosując mieszaninę:

- 6 cz. saletry amonowej,
- 2 cz. azotanu guanidyny,
- 2 cz. nitroguanidyny.

Mieszanina ta pod nazwą *Albitu* jest używana we Włoszech do napełniania pocisków ⁴²⁾).

Szereg patentów amerykańskich ⁴³⁾ proponuje zastosowanie nitroguanidyny do materiałów wybuchowych, nie wnosząc nic nowego, podając jedynie domieszki współczesnych materiałów wybuchowych jak np. pentryt.

T. L. D a v i e s patentuje ⁴⁴⁾ materiał wybuchowy składający się z nitroguanidyny i innych nitroamin alifatycznych.

F. O l s e n ⁴⁵⁾ — mieszanki topliwe trotylu (50—77%) z nitroguanidyną (50—23%) lub trotylu (69%) z pikrynianem guanidyny (31%).

Wreszcie W. O. S n e l l i n g podaje ⁴⁶⁾ proch bezdymny z nitroskrobi z azotanem guanidyny, azotanem amonu, azotanem mocznika lub też nitroguanidyną. Żelatynizacja nitroskrobi dokonywana jest z pomocą trotylu lub nitrogliceryny.

Najnowsze badania nad stałymi fizyko-chemicznymi, charakteryzującymi nitroguanidynę, jako materiał wybuchowy były dokonane przez M u r a o u r a i A u n i s a ⁴⁷⁾. Spalając nitroguanidynę w bombie zauważyli oni, że zapalający drucik platynowy uległ stopieniu. Stąd wywnioskowali, że temperatura płomienia wybuchu nitroguanidyny leży znacznie wyżej temperatury podanej przez P a t a r t a (907°) i wyżej niż temperatura topnienia platyny (1764—1773°).

Zarazem M u r a o u r i A u n i s wyjaśnili przyczynę rozbieżności swoich danych z danymi P a t a r t a. Okazało się, że nitroguanidyna zapala się bardzo trudno, jeżeli jest silnie spraso-

⁴²⁾ M. Giua. Lezioni di esplosivi, str. 279, Torino 1932.

⁴³⁾ J. M. Skilling. Ameryk. pat. 1454414.

G. C. Hale i F. Olsen. Ameryk. pat. 1547808, 1547809.

K. R. Brown. Ameryk. pat. 1546367.

⁴⁴⁾ T. L. Davies. Ameryk. pat. 1754417.

⁴⁵⁾ F. Olsen. Ameryk. pat. 1758169.

⁴⁶⁾ Trojan Powder Co. Ameryk. pat. 1808613.

⁴⁷⁾ H. Muraour i G. Aunis. Mém. des poudres 25, 91, (1932/33).

wana. Ciśnienie prasowania wynoszące 650 kg/cm^2 jest już zbyt wysokie i spalanie jest niezupełne.

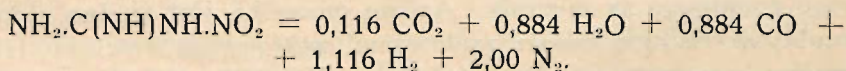
Tak więc w bombie 22 cm^3 przy gęstości $A = 0,2$ i zapale z 1 g . prochu czarnego, pastylka nitroguanidyny sprasowana pod ciśnieniem 650 kg/cm^2 daje przy wybuchu 1737 kg/cm^2 ; sprasowana pod ciśnieniem 100 kg/cm^2 „ „ „ „ 1975 „

Jasny jest stąd wpływ ciśnienia 3600 kg/cm^2 stosowanego przez P a t a r t a, powodującego niekompletny rozkład substancji.

W założeniu, że stała równowagi równania gazu wodnego

$$K = \frac{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}$$

w produktach spalania się prochu przy wysokiej temperaturze równa się 6-ciu. M u r a o u r i A u n i s podają następujące równanie rozkładu nitroguanidyny:



Obliczając stąd ciepło reakcji, autorzy wyznaczają z ciepła właściwego produktów wybuchu, według tablic N e r n s t a i W o h l a ⁴⁸⁾, temperaturę wybuchu nitroguanidyny $t = 2098^\circ$. Nie znajdują jednak dostatecznie wyraźnego doświadczalnego potwierdzenia tej liczby.

Pozostałe liczby, charakteryzujące nitroguanidynę jako materiał wybuchowy, są według autorów następujące:

objętość gazów $V_0 = 1077$,
ciśnienie właściwe $f = 9660$,
kowolum $\alpha = 1,077$.

Dalszą wzmiankę o nitroguanidynie znajdujemy w pracy M u r a o u r a ⁴⁹⁾ nad obniżaniem temperatury wybuchu prochu przez dodawanie do niego różnych substancji.

Autor bada między innymi proch składający się

z 68% bawełny strzelniczej (o 50% BS_2) i
32% nitroguanidyny,

znajdując dla niego temperaturę wybuchu 2037° .

⁴⁸⁾ ibid.

⁴⁹⁾ H. Muraour. Mém. de l'artil. française 12, 125 (1933).

Mieszanka prochowa utworzona

z 50 cz. bawełny strzelniczej (o 50% BS₂),

21 cz. nitroguanidyny,

24 cz. ksylitu (trójnitroksylenu)

wykazuje temperaturę w bombie manometrycznej równą 2022°.

Sam proch nitrocelulozowy o 50% BS₂ daje temperaturę 2210°.

B. AZOTAN MOCZNIKA I NITROMOCZNIK.

Azotan mocznika.

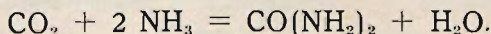
Jednym z pierwszych autorów otrzymujących azotan mocznika był Pelouze⁵⁰⁾, następnie szereg autorów otrzymuje tę substancję: Wiedemann⁵¹⁾, Franchimont⁵²⁾, Thiele i Uhlfelder⁵³⁾, Gaubert⁵⁴⁾ i wielu innych.

Otrzymanie azotanu mocznika polega na działaniu rozcieńczonego kwasu azotowego na mocznik. Azotan mocznika jest trudno rozpuszczalny w zimnym kwasie azotowym i wytrąca się ilościowo (stężony kwas azotowy utlenia mocznik na CO₂, NO₂, NH₄NO₃ i H₂O).

*Oesterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion*⁵⁵⁾ oraz A. G. für Stickstoffdünger⁵⁶⁾ podają sposób otrzymania azotanu mocznika z cjanamidu. Metoda polega na traktowaniu roztworu wodnego cjanamidu kwasem azotowym przy równoczesnem chłodzeniu tak, by temperatura nie przekroczyła +20°.

Sposób ten jest pierwszym z pośród sposobów, w których w grę wchodzi azot wiązany z powietrza.

Postęp i rozwój syntetycznego przemysłu chemicznego opartego na wiązaniu azotu powietrza skierowały syntezę mocznika na nowe tory: zrealizowano na skalę przemysłową reakcję B a z a r o w a i F i c h t e r a⁵⁷⁾



50) Pelouze. An. 44, 106 (1842).

51) Wiedemann. An. 68, 324 (1848).

52) Franchimont. Rec. trav. chim. 2, 96 (1883).

53) J. Thiele i E. Uhlfelder. An. 303, 97 (1898).

54) Gaubert. Compt. rend. 145, 378.

55) Oesterreichische Verein f. chemische u. metallurgische Produktion, DRP 285259 (1914).

56) A. G. für Stickstoffdünger, DRP 301262 i 301263 (1915).

57) Bosch. Z. Elektrochem. 24, 368 (1918).

Reakcja przebiega w temperaturze 130—140° pod ciśnieniem z przejściowym powstawaniem węglanu lub karbaminianu amonu⁵⁸⁾.

Własności fizyko-chemiczne. Azotan mocznika jest substancją krystaliczną o temp. topnienia 163° według Thielego⁵⁹⁾ z rozkładem (Wiedemann⁶⁰⁾ podaje 152°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie gorącej, trudno w kwasie azotowym.

Ciepło spalania wynosi 1102 kal/kg., ciepło tworzenia się 1040 kal/kg. (128 kal/ mol)⁶¹⁾.

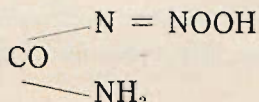
Nitromocznik.

Nitromocznik otrzymuje się z azotanu mocznika podobnie, jak nitroguanidyna z azotanu guanidyny: tworzy się pod wpływem działania kwasu siarkowego na azotan mocznika⁶²⁾.

Własności fizyko-chemiczne i chemiczne.

Nitromocznik występuje pod postacią kryształów o temp. topnienia 159°. Może być przekrystalizowany z wrzącej wody, w której dobrze się rozpuszcza. Rozpuszczalność w wodzie zimnej jest nieznaczna.

Roztwory wodne wykazują odczyn silnie kwaśny. Nitromocznik tworzy sole aci odmiany:



Sole metali alkalicznych reagują obojętnie.

W literaturze opisane są⁶³⁾ sole: potasowa, srebrowa i rtęciowa. Wszystkie te sole są solami obojętnymi i bezwodnymi. W przypadku soli rtęciowej łatwo powstają sole zasadowe.

Znana jest również sól amonowa⁶⁴⁾.

⁵⁸⁾ Badische Anilin- u. Soda - Fabrik. DRP. 294793, 295075 295389, 299132, 301751 (1914).

⁵⁹⁾ J. Thiele i Uhlfelder loc. cit.

⁶⁰⁾ Wiedemann loc. cit.

⁶¹⁾ A. Schmidt. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 29. 263 (1934).

⁶²⁾ J. Thiele i A. Lachman. An. 288, 267 (1895).

Ber. 27, 1520 (1894).

⁶³⁾ J. Thiele i A. Lachman. An. 288, 267 (1895).

⁶⁴⁾ A. Hantzsch i G. Wiegner. Z. phys. chem. 61. 485 (1908).

Ciepło spalania nitromocznika wynosi 1272 kal/kg., stąd ciepło tworzenia się 593 kal/kg (62,7 kal/mol) ⁶⁵⁾.

Azotan mocznika i nitromocznik jako materiały wybuchowe.

Azotan mocznika był zalecany jako materiał wybuchowy przez C h o i s y' e g o ⁶⁶⁾. Pozatem zajmuje się nim tylko K a s t ⁶⁷⁾, oznaczając wydęcie, jakie daje w bloku ołowianym — 260 cm³. Zdaniem autora detonuje łatwiej, niż saletra amonowa lub azotan guanidyny. Od lontu nie zapala się. Przy powolnym ogrzewaniu rozkładać się zaczyna w 180°, lecz nie wybucha nawet w 360°.

Pozatem znajdujemy wzmiankę o zastosowaniu azotanu mocznika, jako dodatku do prochu bezdymnego ⁶⁸⁾.

Nitromocznik — był po raz pierwszy zaproponowany jako materiał wybuchowy przez B a d i s c h e A n i l i n u. S o d a - F a b r i k ⁶⁹⁾. Według opisu patentowego substancja ta nie jest czuła ani na uderzenie, ani na wysoką temperaturę, detonuje od spłonki Nr. 8.

Może być użyty w mieszaninie, np. z saletrą potasową. Patent daje przykład takiej mieszanki:

83% nitromocznika,
17% saletry potasowej (mieszanka o pełnym rozkładzie)

Również, zdaniem autorów, można podnieść siłę wybuchową saletry amonowej przez dodanie nitromocznika: np.

90% saletry amonowej i
10% nitromocznika.

Znaczenie główne wszystkich omawianych tu substancyj wybuchowych polega przede wszystkim na tem, że, jak to kilkakrotnie podkreśliliśmy, mogą one być otrzymane w drodze całkowicie syn-

⁶⁵⁾ A. S c h m i d t. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 29, 262 (1934).

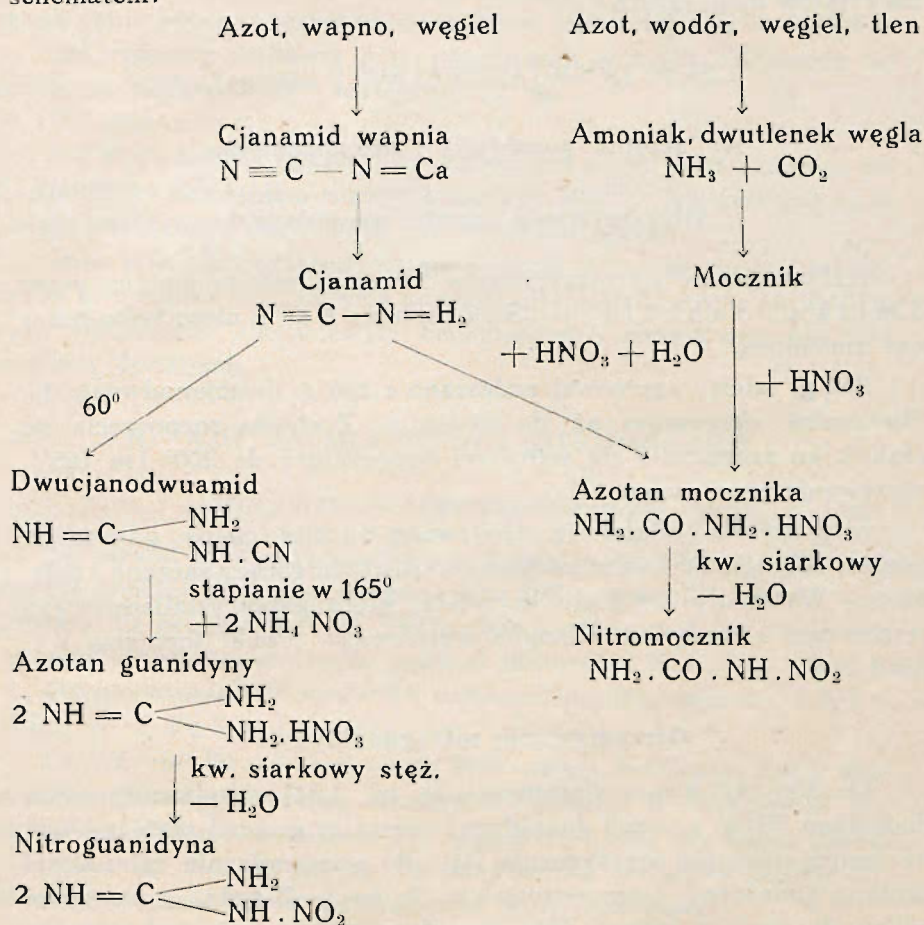
⁶⁶⁾ C h o i s y. Franc. pat. 332805 (1903).

⁶⁷⁾ H. K a s t. Spreng-u. Zündstoffe. str. 342, Braunschweig 1921.

⁶⁸⁾ Ameryk. pat. 1808613 (1932).

⁶⁹⁾ B a d i s c h e A n i l i n - u. S o d a - F a b r i k DRP. 303929 (1915).

tetycznej. Cykl reakcyj dających te połączenia można objąć nast. schematem:



Pomimo istnienia przytoczonej literatury, traktującej głównie o własnościach pochodnych guanidyny, brak bliższych danych co do *wybuchowych własności* wspomnianych substancyj. W szczególności brak takich liczb charakterystycznych, jak prędkość detonacji.

Celem pracy niniejszej było wypełnienie tej luki i określenie prędkości detonacji, wydęcia w bloku ołowianym i t. p. wielkości. W szczególności chodziło też o wyjaśnienie wpływu, jaki ma pod stawienie tlenu grupy — CO mocznika grupą imidową — NH na kształtowanie się własności wybuchowych omawianych substancyj.

Wreszcie chodziło o wyjaśnienie, jakie własności posiadają pewne

sole *nitromocznika* i *nitroguanidyny*: czy nie mają one własności materiałów inicjujących.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA I (ogólna).

A. Azotan guanidyny i nitroguanidyna.

Otrzymywanie azotanu guanidyny.

Azotan guanidyny otrzymano w zasadzie metodą podaną przez Smitha, Sabette i Steinbacha⁷⁹⁾, nieco tylko przez nas zmienioną.

264 g. saletry amonowej zmieszano z 126 g. dwucjanodwuamidu. Mieszaninę ogrzewano aż do stopienia. Z chwilą rozpoczęcia się reakcji, co zaznaczało się wzrostem temperatury do 200° (ze 165°), ogrzewanie przerywano.

Stop szybko zestalał się. Dodawano do niego wody, gdy ostygł poniżej 100° i 5 cm³ kwasu azotowego. Roztwór gorący sączo i oziębiano. Wytrącały się białe kryształy, które przekrystalizowywano jeszcze raz z wody lub alkoholu metylowego. Punkt topnienia wynosił 215°.

Otrzymywanie nitroguanidyny.

Do 500 cm³ kwasu siarkowego (c. wł. 1,84) chłodzonego wodą dodawano 560 g. azotanu guanidyny, mieszając małemi porcjami tak, by temperatura nie przekroczyła 20°. Po wprowadzeniu całej ilości azotanu guanidyny, ciecz pozostawia się na 1—2 godz., a następnie wlewa do wody z lodem. Nitroguanidyna wytrąca się pod postacią białych igieł o temp. topnienia 232—233°.

Sole nitroguanidyny.

Sól rtęciowa.

Sól rtęciową nitroguanidyny otrzymano działaniem azotanu rtęciowego na roztwór wodny nitroguanidyny. Sól była po odsączeniu przemywana rozcieńczonym kwasem solnym, następnie — wodą destylowaną. Wysuszona na powietrzu dała nast. wyniki analizy:

Hg — 69,5%,
N — 14,2%.

Otrzymane wyniki analizy odpowiadać się zdają soli zasadowej: sól obojętna powinna teoretycznie zawierać Hg — 49,5% i N — 20,4%.

Sól rtęciowa wybucha przy ogrzewaniu w tyglu. Wybucha od uderzenia ciężaru 5 kg z wysokości 25 cm.

Sól srebra.

Sól srebrową nitroguanidyny otrzymano z roztworu wodnego nitroguanidyny działaniem roztworu azotanu srebra. Nie jest ona stała i ulega rozkładowi (czernieje) już w czasie sączenia.

Inne sole. Nitroguanidyna nie reaguje z solami innych metali. Próby otrzymania soli sodowej nitroguanidyny działaniem alkoholanu sodu w roztworze alkoholowym, benzenowym i acetonowym nie dały wyników dodatnich.

B. AZOTAN MOCNIKA I NITROMOCZNIK.

Otrzymywanie azotanu mocznika.

Do zlewki zawierającej 300 cm³ kwasu azotowego 25° Bé, oziębionego poniżej 0°, dodawano mieszając 100 g mocznika tak, by temperatura nie przekroczyła 0°. Wytrącony azotan mocznika odsączano i przemycano lodowątą wodą, poczem suszono w 35°.

Otrzymywanie nitromocznika wykonano według sposobu Thielego i Lachmanna⁷¹⁾.

Do 700 cm³ kwasu siarkowego 95%-owego dodawano 200 g azotanu mocznika, utrzymując temperaturę poniżej 0°. Następnie pozostawiono roztwór w spokoju na 1/2 godziny i całą zawartość zlewki wylewano na lód, uważając by temperatura nie przekroczyła 30°. Wytrącony nitromocznik przemycano wodą lodowątą.

Przekrystalizowany z wrzącej wody dał kryształy o p. topn. 159°.

Próba otrzymania nitromocznika przy użyciu dwukrotnie mniejszej ilości kwasu siarkowego — daje równie dobre wyniki. Nie jest wykluczone, że ilość kwasu siarkowego można zredukować jeszcze dalej.

Sole nitromocznika.

Sól sodowa. Sól sodowa nitromocznika wytrąca się z alkoholowego roztworu nitromocznika działaniem alkoholanu sodu, pod postacią białego, drobnokrystalicznego osadu, który po odsączeniu i przemyciu alkoholem suszono w eksikatorze próżniowym.

⁷¹⁾ J. Thiele i A. Lachmann. loc. cit.

Sól sodowa rozpuszcza się dobrze w wodzie z odczynem obojętnym.

Analiza soli wykazuje zawartość:

Na — 16,2%,

N — 28,6%; strata wagi w 100° przez 16 godz. w suszarce wynosi — 12,5%.

Liczby te zdają się wskazywać na to, że sól sodowa nitromocznika jest solą obojętną, uwodnioną. Teoretycznie dla takiej soli obliczamy: Na — 15,88%, N — 29,0%, H₂O — 12,41%, czyli zgodność jest dostateczna.

Sól sodowa nie wykazuje wyraźnych własności wybuchowych: ogrzana w tyglu nie wybucha lecz topi się i zwęгла. Rzucona na blok M a q u e n n e'a ogrzany do 240° nie wybucha. Nie wybucha również od uderzenia ciężaru 10 kg z wysokości 100 cm.

Sól potasowa wytrąca się pod postacią białego krystalicznego osadu działaniem alkoholu potasu na alkoholowy roztwór nitromocznika. Osad odsączony przemywano alkoholem i suszono w eksikatorze próżniowym.

Analiza soli dokonana w sposób podobny do poprzedniej dała wyniki pozwalające na przypuszczenie, że mamy do czynienia z solą obojętną o jednej cząsteczce wody krystalizacyjnej.

Znaleziono:

K — 21,6%,

N — 24,5%,

strata wagi w 100°/16 godz. — 12,8%.

Teoretycznie dla soli jednowodnej obliczamy:

K — 21,8%,

N — 24,0%,

H₂O — 11,2%.

Wysoki wynik straty wagi w 100° wzbudzał podejrzenie, że przy suszeniu powodujemy częściowy rozkład substancji z wydzieleniem azotu. Rzeczywiście, analiza wysuszonej substancji wykazała zawartość azotu N = 24,9%, zamiast teoretycznej ilości dla soli bezwodnej N = 27,07%.

Sól potasowa, podobnie jak sodowa, nie posiada wyraźniejznaczonych własności wybuchowych.

Sól srebra otrzymano z roztworu wodnego nitromocznika działaniem azotanu srebra. Sól po odsączeniu przemywano wodą, poczem suszono w eksikatorze próżniowym.

Analiza soli dała wyniki pozwalające na wypowiedzenie przypuszczenia, że mamy do czynienia z solą obojętną, bezwodną, co stoi w zgodzie z danymi literatury.

Znaleziono: Ag — 51,9%
N — 19,6%.

Obliczono dla soli obojętnej, bezwodnej:

Ag — 50,9%
N — 19,9%.

W miarę przechowywania sól ulega rozkładowi ze stratą azotu: po 3-ch miesiącach zawartość azotu wynosiła 16,8%.

Sól srebra wybucha przy ogrzaniu w tyglu. Rzucona na blok *M a q u e n n e'a* ulega rozkładowi wybuchowemu tem szybszemu, im wyższa temperatura bloku:

w 197° wybucha po upływie 10 sek,

198	"	"	"	7	"
199	"	"	"	6	"
200	"	"	"	5	"
203	"	"	"	4	"
206	"	"	"	3	"
207	"	"	"	2	"
208	"	"	"	1	"
209	"	natychmiast.			

Wybucha od uderzenia ciężaru 2 kg z wysokości 25 cm. Nie zapala się od płomienia lontu.

Sól rtęciowa. Sól rtęciową nitromocznika otrzymano z roztworu wodnego nitromocznika działaniem azotanu rtęciowego. Osad po odsączeniu przemywano wodą i suszono w eksikatorze próżniowym.

Zawartość metalu w soli wskazuje na to, że mamy do czynienia z solą zasadową: Hg — 80,5% (podczas gdy dla soli obojętnej Hg — 49,15%).

Sól wybucha od uderzenia 5 kg ciężarem z wysokości 20 cm. Ogrzana w tyglu również wybucha.

Próby otrzymania soli nitromocznika inną drogą .

Próby polegały przede wszystkim na działaniu soli rozmaitych metali na roztwór wodny soli sodowej nitromocznika. Z żadną solą prócz soli rtęci i srebra osady jednak nie powstawały.

Spróbowano następnie metody, która dała dobre wyniki przy otrzymywaniu pewnych soli kwasu azotowodorowego⁷²⁾. Metoda ta polegała na klóceniu roztworu alkoholowego lub eterowego kwasu azotowodorowego z zawiesiną węglanu danego metalu.

Próby skłócania roztworu alkoholowego lub eterowego nitromocznika z węglanem rtęci w kolbie, zabezpieczonej od wilgoci powietrza zamknięciem rurką z chlorkiem wapnia, nie dały żadnego wyniku, pomimo, że skłócanie trwało kilkadziesiąt (ok. 70) godzin.

Również nie dały wyniku próby otrzymania tą drogą soli miedziowej i soli niklu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA II.

Własności wybuchowe: azotanu mocznika i guanidyny, nitro-mocznika i -guanidyny.

Do badania własności wybuchowych używano substancyj starannie rozdrobionych i odsianych na kryształki wielkości (średnicy) 0,1 — 0,15 mm.

Oznaczenie *wydęcia w bloku ołowianym* było dokonane zwykłym sposobem.

Oznaczenie *prędkości detonacji* było uskutecznione metodą *D a u t r i c h e'a* z pomocą lontu pentrytowego, wyrobu Państwowej Wytwórni Prochu w Pionkach, mającego prędkość detonacji 6690 m/sek. Badany materiał wybuchowy był ubijany (ręcznie lub prasą hydrauliczną) do rurek blaszanych średnicy wewnętrznej 20 mm, zewnętrznej 23 mm.

Próby wrażliwości na uderzenie wykazały, że badane materiały należą do substancyj bardzo niewrażliwych, wobec czego te własności nie były zbadane szczegółowiej. Wykonano tylko orientacyjne oznaczenie *stałości* nitromocznika i nitroguanidyny oraz azotanu guanidyny w 120°.

Badanie własności wybuchowych dokonano:

1) *Nad substancjami czystymi.*

Do wzbudzania detonacji z reguły stosowano spłonkę Nr. 8. Niektóre z badanych substancyj nie detonowały przytem całkowicie. Ponieważ badanie było dokonywane równolegle dla wszystkich substancyj i chodziło o uzyskanie porównywalnych danych, które mogłyby scharakteryzować wpływ rozmaitych grup na własności wybuchowe

⁷²⁾ F. Martin. *Über Azide u. Fulminate*, Darmstadt 1913.

substancji, nie stosowano silnych detonatorów wtórnych, gdyż mogłyby one maskować właściwą prędkość detonacji badanych materiałów wybuchowych, a dla osiągnięcia większej dokładności wymagałyby zastosowania znacznych ilości materiałów wybuchowych, — przeto wprowadzono nieco odmienny od dotychczas stosowanego sposób, polegający na „uczulaniu” materiału wybuchowego trudno detonującego przez dodanie do niego substancji takiej, jak trotyl lub pentryt. Oczywiście otrzymuje się tu tylko wielkości porównawcze.

W ten sposób zbadano:

2) *Substancje uczulone.*

3) Wreszcie oznaczono własności wybuchowe „racjonalnych” mieszanek badanych substancji z saletrą amonową, wziętą w ilości takiej, jaka potrzebna jest do teoretycznie pełnego rozkładu na CO_2 , H_2O i N_2 .

1. Substancje czyste.

Substancja	Wydęcie w bloku ołowianym cm^3	Prędkość detonacji	
		gęstość	m/sek.
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Azotan guanidyny	140	0,9—1,0	nie detonuje
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Azotan mocznika	270	1,3	nie detonuje
$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Nitroguanidyna	290	0,95	4340
$\begin{array}{c} \text{NH}, \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Nitromocznik	310	1,28	detonacja częściowa

2. Substancje uczulone.

a) dodaniem 4% trotylu

Substancja	Wydęcie w bloku ołowianym cm ³	Prędkość detonacji	
		gęstość	m/sek.
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	160	0,9—1,2	nie detonuje
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	—	1,4	nie detonuje
$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	285	0,70 1,10	3830 4900
$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	280	0,96 1,23	4980 4840

Ponieważ azotan guanidyny i azotan mocznika trudno detonuje nawet przy uczuleniu domieszką 4% trotylu, zbadano obydwie te substancje uczulone silniej — dodaniem 4% pentrytu.

d) dodaniem 4% pentrytu.

Substancja	Wydęcie w bloku ołowianym cm ³	Prędkość detonacji	
		gęstość	m/sek.
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	230 (przy niepełnej detonacji — 180)	0,92	3510
		0,95	4290
		1,00	4260
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	275	1,04	3620
		1,09	3570

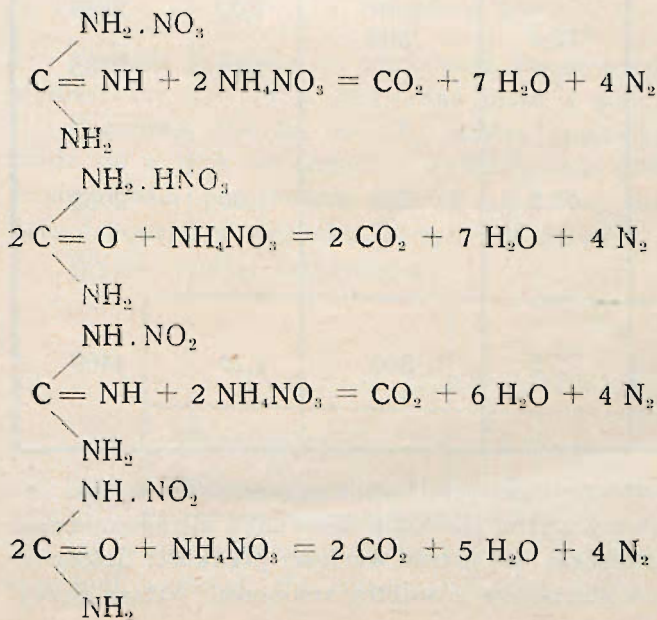
Porównanie wszystkich zestawionych liczb zdaje się wskazywać na to, że nitroguanidyna i nitromocznik wykazują w warunkach doświadczenia prędkość detonacji jednego i tego samego rzędu 4000—5000 m/sec. Azotany — guanidyny i mocznika detonują znacznie trudniej, z szybkością mniejszą niż nitropochodne tych zasad. Prędkość detonacji azotanów uczulonych dodatkiem pentrytu wynosi w warunkach doświadczenia 3500—4300 m/sec.

Pochodne mocznika dają wyraźnie wyższe wydęcie w bloku ołowianym, co oczywiście przypisać należy korzystniejszemu bilansowi tlenowemu, a wskutek tego pełniejszemu utlenieniu węgla i wodoru, wchodzącego w skład substancji. Mniejsze niż przy czystym nitromoczniku wydęcie, osiągane przy nitromoczniku z dodaniem 4% trotylu, tłumaczy się pogorszeniem bilansu tlenowego.

Zauważyć się daje nieco większa trudność detonowania azotanu guanidyny w porównaniu do azotanu mocznika. Przeciwnie — nitroguanidyna zdaje się łatwiej detonować niż nitromocznik. Zresztą obserwacje te nie są oparte na wyraźnych danych.

3. Mieszanki z saletrą amonową.

Mieszanki miały skład odpowiadający nast. teoretycznym równaniom rozkładu:



Procentowo wyraża się to w sposób następujący:

Substancja	0/0	0/0 Saletry amonowej
Azotan guanidyny	43,3	56,7
Azotan mocznika	75,5	24,5
Nitroguanidyna	39,4	60,6
Nitromocznik	72,4	27,6

Wszystkie te mieszanki detonowały od spłonki Nr. 8 dając następujące wyniki:

Substancja	Ilość w mieszance 0/0	Wydęcie w bloku ołowianym cm ³	Prędkość detonacji	
			gęstość	m/sek.
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	39,4	300	1,03	2400
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	72,4	300	1,02	2855
$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	43,3	350	1,14	2735
$\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	75,5	300	1,20	2965
			1,20	4460

Wielokrotnie powtórzone doświadczenia potwierdziły wysoki rezultat próby w bloku ołowianym, jaki daje mieszanka nitroguanidyny. Zarazem jednak zaznaczają się niższe wartości prędkości detonacji mieszanek pochodnych guanidyny z saletrą amonową. Niższe liczby

należy tłumaczyć sobie niższą zawartością w mieszance substancji czynnej, jaką jest nitroguanidyna i azotan guanidyny: duża ilość saletry amonowej obniża prędkość detonacji.

Wrażliwość na uderzenie — zestawione są tu dane, częściowo już opisane poprzednio w cz. I danych doświadczalnych.

Liczby wskazują na pracę w kilogramo-metrach potrzebną do spowodowania wybuchu (przy użyciu stempli K a s t a):

	Kgm.
Nitromocznik	>10
Nitromocznika sól Na	>10
" " Ag	0,6
Nitromocznika sól zasadowa Hg	1,0
Nitroguanidyna	>10
Nitroguanidyny sól Hg	1,25

Uderzająca jest różnica między wrażliwością badanych nitrozwiązków a ich solami metali ciężkich.

Stalność w 120°.

Badanie polegało na określeniu kwasowości (P_H) wody, którą wyługowano substancje ogrzewane przez 4 godz. w 120°.

Ponieważ, jak się okazało, azotan mocznika i guanidyny rozkłada się w tych warunkach z wydzieleniem tlenków azotu, w czym w zupełności przypomina saletrę amonową, badanie ilościowe nie było dokonane w stosunku do tych substancyj.

Wyniki podaje zestawienie:

	P_H	
	przed próbą	po próbie 4 g. w 120°
Nitromocznik	2,27	4,66
Nitroguanidyna	6,30	6,44

Jak widać, nitromocznik jest silnym kwasem, co uwydatniło się w niskiej wartości. P_H substancji czystszej przed ogrzewaniem. Po

ogrzewaniu obserwujemy spadek F_{II} , prawdopodobnie wskutek reagowania badanej substancji z alkalicznymi składnikami szkła.

Zjawisko to zdaje się występować również w przypadku nitroguanidyny, ale w stopniu bardzo słabym. W każdym bądź razie nie zauważamy w żadnej z tych substancji „rozkładu” z wydzieleniem kwaśnych produktów.

Streszczenie.

Zbadano własności wybuchowe azotanu mocznika, azotanu guanidyny, nitromocznika i nitroguanidyny.

Wyjaśniono, że nitromocznik i nitroguanidyna (ewent. z dodaniem 4% trotylu) dają w warunkach opisanych w tekście detonację o prędkości rzędu 4000—5000 m/sek. Azotan mocznika i azotan guanidyny detonuje znacznie trudniej, przyczem prędkość detonacji tych substancji, uczulonych dodaniem pentrytu wynosi 3500—4300 m/sek. (w warunkach opisanych w tekście).

Wydęcie w bloku ołowianym jest większe w przypadku pochodnych mocznika, niż w przypadku pochodnych guanidyny, co tłumaczy się korzystniejszym bilansem tlenowym mocznika.

Zarówno nitromocznik, jak i nitroguanidyna należą do substancji, posiadających dużą stałość chemiczną i małą wrażliwość na uderzenie.

Znacznie mniej stałe są azotany: mocznika i guanidyny, gdyż ulegają łatwemu rozkładowi już w temp. 120°.

Z pośród soli nitromocznika i nitroguanidyny zbadano sole: sodową, potasową, srebrową i rtęciową (zasadową) nitromocznika oraz

sól rtęciową (zasadową) nitroguanidyny.

Zauważono, że sole metali ciężkich są bardziej wrażliwe na bodźce mechaniczne i cieplne niż odpowiednie (pseudo) kwasy.

Własności inicjujących nie posiada żadna ze zbadanych soli.

Na podstawie analizy elementarnej wyrażono przypuszczenie, że sole: sodowa i potasowa nitromocznika są solami obojętnymi, krystalizującymi z jedną cząsteczką wody.