

Akademik TADEUSZ URBAŃSKI

**CHEMIE A TECHNOLOGIE
VÝBUŠIN**

NITROSLOUČENINY

I. DÍL

Chemie a technologie výbušin I



[Předmluva k českému a polskému vydání](#)

[Klasifikace výbušin](#)

[NITRACE](#)

[NITROSLOUČENINY](#)

[Literatura](#)

[Rejstřík](#)

Textové a grafické korektury pre formát DOC a PDF

15.8.2010 maxx048

PŘEDMLUVA K ČESKÉMU VYDÁNÍ

Předkládáme čtenáři první svazek knihy polského autora akademika Tadeusze Urbańskiego, "Chemie a technologie výbušnin", v českém překladu. Další dva svazky budou následovat v krátké době.

Autor, zakladatel polské výbušinářské školy, shrnul v tomto díle své bohaté theoretické znalosti i praktické zkušenosti, které získal za své dlouholeté úspěšné činnosti v oboru výbušnin.

Dílo akademika Urbańskiego zahrnuje prakticky všechny důležité oblasti v oboru výbušnin a je psáno s hlediska jejich chemie a technologie; nezabývá se tedy ani otázkami teorie výbušnin obecně, ani balistikou.

V prvním dílu jsou obsaženy dvě spolu souvisící partie - theorie nitrace a vlastní chemie a technologie nitrolátek. Obě části jsou probrány velmi podrobně a autor se důsledně řídí hlediskem jejich důležitosti pro výrobu. Pokud jde o vlastní náplň první části, bylo by možné vytknout určitý objektivismus, na př. při uvádění názorů na mechanismus nitrace.

Ve druhém dílu je pojednáno o esterech a anorganických solích kyseliny dusičné. Zvláštní pozornost je věnována pentritu, nitroglycerinu, dusičnanu amonnému a hlavně nitrocelulose.

Složení třetího dílu je poněkud pestřejší, poněvadž jsou v něm zahrnuty nitraminy, třaskaviny a "výbušné směsi", t. j. „směsné trhavinny a střeliviny. I zde je kladen důraz na látky, které především zajímají i naše odborníky.

Všechny tři svazky byly v českém vydání doplněny péčí akademika Urbańskiego o nové poznatky z doby po vydání knihy v Polsku i dalšími staršími fakty, pokud byly pro knihu zvláště důležité. Do třetího dílu napsal autor zcela novou stať o propergolech, které jsou novým, ale prudce se rozvíjejícím odvětvím výbušinářství.

Při překladu byla kniha doplněna údaji o čs. normách a několika novými obrázky; do třetího dílu napsal s laskavým svolením autora knihy stať o cyklotrimethyltrinitrosaminu a dinitrosopentamethyltetraminu ing. J. Šimeček a o československých průmyslových trhavinách ing. D. Jakeš. V témž dílu byla také poněkud upravena sestava kapitol podle našich zvyklostí.

Pozorný čtenář objeví v textu knihy dvě okolnosti. Výbuchová síla (force) je uváděna zásadně bez udání rozměrů. Autor tak učinil úmyslně, poněvadž různí autoři uvádějí pro své hodnoty odlišné rozměry. Dále pak je v prvním a druhém dílu uváděna hustota bez udání rozměru, kdežto ve třetím dílu je již rozměr v CGS. Stalo se tak proto, že při zpracovávání prvních dvou dílů nebyla u nás soustava pro výbušinářskou techniku ještě dohodnuta.

Knihy bude výbornou pomůckou jak pro vysoké školy, tak i pro výzkumné a výrobní pracovníky. Po úpravách a doplňcích provedených autorem lze bez nadsázky říci, že je české vydání knihy nejmodernější a nejobsáhlejší dílo svého oboru v přítomné době na světě.

Na závěr chceme poděkovat především akademiku T. Urbańskému, který projevoval neutuchající zájem o překlad a svými doplňky knihu značně aktualizoval. Dále je naší povinností poděkovat ing. J. Šimečkovi a ing. V. Pešatovi za cennou pomoc, kterou nám při zpracování překladu poskytli. Za technickou pomoc při zpracování děkujeme J. Růžičkové, Z. Kastnerovi a N. Hlouškové.

Dr Ing. Ota Horák

PŘEDMLUVA K POLSKÉMU VYDÁNÍ

Moderní světová literatura o chemii a technologii výbušnin není příliš bohatá. Větší počet monografií zabývajících se technologií najdeme v sovětské literatuře. Jsou to na př. tyto práce: “Spravočnik po proizvodstvu vzryvčatych věščestv“, redigovaný Ušakovem a Lebeděvem (1934); dále Kostěckého “Piroksilino voje proizvodstvo“ (1923), Boldyrjeva a Brounse “Dymnyj i bezdymnyj poroch“ (1932), Ruděnkovovy “Osnovy tečno-ekonomičeskogo rasčota proizvodstva vzryvčatych věščestv“ (1933), Jachontovův “Kurs vzryvčatych věščestv“ (1933), Rossiho “Proizvodstvo nitroglicerina a dinamita“ (1933), Lebeděvovo “Proizvodstvo pikrinovoj kisloty“ (1934), Assonovova “Svojtva i tečno logija vzryvčatych věščestv“ (1938), Bostanžoglovo “Proizvodstvo nitroglicerina“ (1939) a jiné.

Západní literatura v tomto oboru je mnohem chudší. Kniha “Explosivstoffe“ od R. Escalse, jejíž jednotlivé díly vycházely v letech 1905-1917, je již zastaralá. Třídílná publikace A. Marshalla, “Explosives“, byla vydána roku 1917 (první dva díly) a roku 1932 (třetí díl). Brzy po skončení první světové války vyšla Kastova kniha “Spreng- und Zündstoffe“ (1921) a později kniha “Poudres, explosifs et gaz de combat“ od P. Pascala (1925) a “Les poudres et explosifs“ (1925) od Vennina, Burlota a Lecorchea (1932). Dále vyšly tyto monografie: Brunswigova “Das rauchlose Pulver“ (1926) a Naumova “Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe“ (1927). Poslední tři knihy vyšly doplněné v ruském překladu také v Sovětském svazu.

Práce A. Stettbachera “Die Schieß- und Sprengstoffe“ z roku 1919 měla povšechný a velmi popularisující charakter. Davisova kniha “The Chemistry of Powder and Explosives“, která se objevila za druhé světové války (1943), měla také jen povšechný charakter a neobsahovala popis technologických procesů. Obě příručky zobrazují stav znalosti z údobí mezi oběma válkami.

Po vítězství nad hitlerovským Německem byly uveřejněny popisy německých method výroby výbušnin, ale jinak nebyly po druhé světové válce vydány žádné souhrnné knižní publikace, aktualizující problémy této technologie.

Stettbacherova kniha z roku 1948 má populární charakter, podobně jako jeho práce z doby před druhou světovou válkou.

V sovětské literatuře vyšly tyto monografie: Assonov a Rossi, “Spravočnik po burovzryvnyh robotam“ (Ugletěchizdat 1949), o moderních důlních výbušninách, dále Turutov, “Burovzryvnyje robory“ (Metallurgizdat 1950) a Topčijev, “Nitrovanije“ (1949).

Kniha, kterou čtenářům předkládáme, má doplnit, co v uvedené literatuře chybí. Fakta byla čerpána zejména z těchto pramenů:

1. Z citovaných sovětských a západních knih,
2. ze zpráv o německých výrobních methodách používaných za první a druhé světové války,
3. z původních prací, uveřejněných v různých časopisech,
4. z vlastních prací autora a jeho spolupracovníků, dosud jen zčásti publikovaných.

Protože předpokladem dobré znalosti chemické technologie je dokonalá znalost chemie, je větší část této knihy věnována theoretickým poznatkům, hlavně fyzikálním a chemickým vlastnostem a theoretickým problémům chemismu vzniku popisovaných výbušin.

Kniha je určena pro studenty vysokých škol, aspiranty specializující se na chemii a technologii výbušin, vědecké pracovníky, kteří se tomuto oboru věnují, a inženýrům pracujícím ve výrobě výbušin.

Doufám, že ji ti, kdo pracují v oboru výbušin, přijmou příznivě a že kniha vyvolá věcnou kritiku, za kterou budu velice zavázán.

Považuji za milou povinnost poděkovat svým kolegům prof. Dr W. Cybulskému a prof. Dr J. Hacklovi za cenné rady a kritické poznámky, kterými mně pomáhali při vypracování knihy, mgr. ing. A. Łukasiewiczovi za zpracování rejstříku a mgr. ing. J. Jurecké za redakční práci.

Varšava v lednu 1953

Autor

KLASIFIKACE VÝBUŠIN

Výbušiny můžeme klasifikovat buď z chemického hlediska, nebo podle použití.

Z chemického hlediska je rozdělujeme na chemická individua a na směsi.

Chemická individua dále dělíme na

1. nitrosloučeniny,
2. estery kyseliny dusičné,
3. nitraminy,
4. sloučeniny kyseliny chlorečné a chloristé,
5. sloučeniny azoimidu,
6. ostatní výbušiny, jako jsou deriváty kyseliny třaskavé a acetylenu, sloučeniny bohaté na dusík (na př. tetrazen) atd.

Směsi můžeme rozdělit na

1. směsi, ve kterých je nejméně jednou složkou výbušina,
2. směsi, ve kterých není žádná ze složek výbušinou.*)

Podle použití se výbušiny rozdělují na trhavinu, střeliviny a třaskaviny.

Po fyzikální stránce rozlišujeme **trhavinu práškovitou, kapalnou, polotekutou a plastickou.**

Střeliviny se dělí podle chemického složení na nitrocelulózové a nitroglycerinové bezdýmné prachy a černý prach. S hlediska použití rozeznáváme střeliviny dávající dým, střeliviny bezdýmné a střeliviny bez záblesku.

Třaskaviny a jejich směsi se dělí podle použití na primární náplně rozbušek a na náplně zápalek a roznětek.

*) Klasifikace směsí bude probrána ve III. dílu.

NITRACE

Všeobecně o nitraci

A. Nitrační činidla

Kyselina dusičná a nitrační směsi

Struktura kyseliny dusičné (čistě i ve směsích s minerálními kyselinami) a její nitrační působení

Konduktometrická měření

Příprava solí, v nichž je kyselina dusičná kationtem

Výzkumy spekter kyseliny dusičné (čistě a ve směsi s kyselinou sírovou)

Kinetika nitrace a složení nitračních směsí

Kyselina dusičná a vodíkový můstek

Roztok kysličníku siřičitého v kyselině dusičné

Směs kovových dusičnanů s kyselinou sírovou

Kyselina dusičná ve směsi s kyselinou octovou nebo acetanhydridem

Roztok kyseliny dusičné v organických rozpouštědlech

B. Theorie nitrace

Nitrace jako adiční reakce

Nitrace jako substituční reakce

Orientace zaváděné nitroskupiny

Vedlejší reakce při nitraci

C. Méně používané metody nitrace

Nitrace zředěnou kyselinou dusičnou

Nitrace parami kyseliny dusičné

Nitrace kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu nebo kyseliny octové

Nitrace kyslíčnickem dusičitým

Nitrace kyslíčnickem dusičitým v přítomnosti kyseliny sírové

Nitrace kyslíčnickem dusičitým za přítomnosti Friedelova-Craftsova katalysátoru

Nitrace kyslíčnickem dusičitým za přítomnosti silikagelu

Nitrace kyslíčnickem dusičitým při ozáření

Nitrace anorganickými dusičnany

Nitrace kyselinou dusičnou za přítomnosti dusičnanu rtuťnatého

Kyselina dusitá jako katalysátor nitrace a nitrační činidlo

Působení kyseliny dusité za přítomnosti peroxydu vodíku

D. Všeobecné poznatky o nitraci nitrační směsí

Složení nitrační směsi

Využití odpadní kyseliny

Enthalpie nitračních směsí

Míšení kyselin

Teplota nitrace

Míchání při nitraci

Rozpustnost nitrosloúčenin

E. Konstrukce nitrátorů

Zařizování pro výměnu tepla

Míchadla

Oddělování produktů a vyprazdňování nitrátorů

Všeobecně o nitraci

A. Nitrační činidla

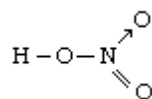
A. NITRAČNÍ ČINIDLA

Kyselina dusičná a nitrační směsi

Čistá kyselina dusičná taje při $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ a s vodou tvoří hydráty $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bod tání $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bod tání $-18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Kyselina dusičná působí na organické látky dvojím způsobem : **nitračně a oxydačně**. Průběh reakce závisí na druhu nitrované sloučeniny a na koncentraci kyseliny dusičné. Použije-li se koncentrované kyseliny, probíhá, hlavně nitrační reakce, kdežto při zředění vodou převládá reakce oxydační. Podrobným zkoumáním fyzikálních vlastností kyseliny dusičné se zjišťovaly příčiny této její dvojí funkce.

Podle Sugdena má kyselina dusičná tento zjednodušený elektronový vzorec:



V nitroskupině je tedy jeden atom kyslíku spojen s atomem dusíku dvojnou vazbou a druhý vazbou semipolární.

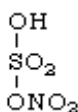
Mezná koncentrace HNO_3 závisí značně na typu nitrované látky. Je známo, že na př. tuhý fenol lze nitrovat 10 %ní HNO_3 , kdežto benzen se již při této koncentraci nenitruje. Parafinické uhlovodíky můžeme nitrovat 13 %ní HNO_3 .

Prozkoumání nitračního procesu je podmíněno dokonalým poznáním vlastností nitračního činidla. Proto bylo v poslední době věnováno značné úsilí objasnění struktury kyseliny dusičné a jejích směsí.

Nejběžnější je směs kyseliny dusičné s kyselinou sírovou. Úlohu H_2SO_4 vysvětluje řada prací, popsanych dále.

Struktura kyseliny dusičné (čisté i ve směsi s minerálními kyselinami) a její nitrační působení

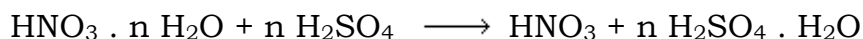
Starší práce. Prvním pokusem o výklad, v jaké formě se kyselina dusičná vyskytuje ve směsi s kyselinou sírovou, byla Markovnikovova hypotéza (1899), že se tvoří smíšený anhydrid kyseliny dusičné a sírové čili kyselina nitrylsírová:



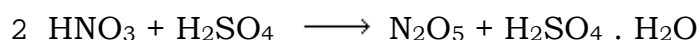
Dále vypracoval A. Sapožnikov (1904-1905) na základě elektrické vodivosti a parciálních tlaků par theorii, podle níž je ve směsích kyseliny dusičné a sírové rovnovážný stav mezi hydráty obou kyselin :



Poněvadž voda má ke kyselině sírové větší afinitu než ke kyselině dusičné dehydratuje se HNO_3 podle množství a koncentrace H_2SO_4 . Když $x = n$, stává se kyselina dusičná bezvodou:



Při velkých koncentracích (ve směsi s malým obsahem vody) zjistil Sapožnikov některé anomálie v napětí par kyseliny dusičné i v její elektrické vodivosti. Připisuje tento jev vzniku kysličníku dusičného (anhydridu) N_2O_5 . Rovnice nabývá tohoto tvaru:

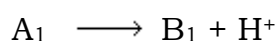


Sapožnikov použil k potvrzení své theorie údajů získaných při výzkumu esterifikace celulosy kyselinou dusičnou (viz II. díl).

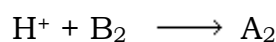
Názor Sapožnikovův byl částečně podporován Waldenem (1924). Také Halban a Eisenbrand (1928) potvrdili, že absorpční spektrum v ultrafialové oblasti samotného kysličníku dusičného je zcela jiné než spektrum téhož kysličníku v roztoku bezvodé kyseliny sírové. Vysvětlují to vznikem N_2O_5 nebo anhydridu nitrosylsírového. Tento názor byl pravděpodobnější, protože již dříve byla vyslovena domněnka o možnosti existence N_2O_5 v koncentrované kyselině dusičné, což dokazují Veley a Manley (1898) na základě zjištění minima elektrické vodivosti při koncentraci 96 - 97 % HNO_3 a později (1901) z měření indexu lomu světla a dále Küster a Münch (1905) na základě studia vlastností absolutní kyseliny dusičné.

Podle Brönstedovy teorie kyselin a zásad (1923) předpokládal Hantzsch v pozdějších pracích, že kyselina dusičná je v prostředí kyseliny sírové zásadou. (Kyselinou je podle Brönsteda látka, která může ztratit proton, a zásadou látka, která je schopna jej přijmout.)

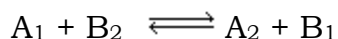
Kyselý charakter látky A se projevuje vzhledem k jiné látce B, chovající se jako zásada:



Proton nemůže existovat volný, proto se spojí se zásadou B_2 . Připojením protonu vzniká kyselina A_2 :



Sumárně :



Součástí systému může být rozpouštědlo. Na př. v roztoku kyseliny dusičné v kyselině sírové, jejíž afinita k protonu je malá, vystupuje kyselina sírová jako kyselina a kyselina dusičná se chová jako zásada.

Usanovič rozšířil (1935) Brönstedovu teorii a považuje za kyseliny takové látky, které mohou uvolňovat nejen protony, ale i kationty, nebo přijímat anionty; zásady přijímají kationty nebo uvolňují anionty.

Odpůrcem teorie o zásadním vlivu N_2O_5 v nitrační směsi byl A. Hantzsch. Vzhledem k významu, jaký měla Hantzschova teorie ve vývoji našich názorů na podstatu procesu nitrace, probereme ji zde podrobněji. Hantzsch v řadě svých prací (1907-1928) rozvinul vlastní teorie, jejichž východiskem byly výzkumy Schäferovy (1910 -1918) v oboru ultrafialového absorpčního spektra. Schäfer zjistil, že bezvodá kyselina dusičná v nevodném rozpouštědle (na př. benzenu, kyselině sírové a pod.) dává spektrum analogické spektru esterů kyseliny dusičné.

Podle těchto pozorování tvrdí Hantzsch, že kyseliny existují ve dvoji formě:

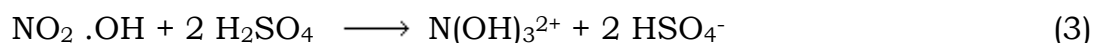
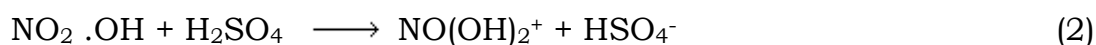
1. jako **pravé kyseliny**, jejichž spektrum je obdobné spektru dusičnanů kovů
2. jako **pseudokyseliny**, jejichž spektrum odpovídá spektru esterů kyseliny dusičné.

Pravá kyselina dusičná má podle Hantzsche stavbu NO_3H^+ nebo $\text{N}(\text{O}_3)^-\text{H}^+$. Vodík je ve vnější sféře a velmi snadno disociuje. Koncentrovaná kyselina dusičná má strukturu pseudokyseliny, která není disociována : $\text{NO}_2.\text{OH}$ nebo $\text{N}_{\text{OH}(\text{O}_2)}$.

Obě struktury jsou vzájemně v rovnováze. Pseudokyselina působí nitračně a esterifikačně. Přídavek vody posouvá rovnováhu ve směru tvorby pravé disociované kyseliny, která nepůsobí nitračně:



Přidávání kyseliny sírové do kyseliny dusičné zvyšuje koncentraci pseudokyseliny. Kyselina sírová je silnější než kyselina dusičná a přenechává jí proto částečně proton, takže vznikají jednomocné nebo dvojmocné ionty:



Ion H_2NO_3^+ nazval Hantzsch **nitracidiovým** a ion $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$ **hydronitracidiovým**. Zejména druhá z těchto rovnic, podle níž probíhá tvorba $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$, se zdá být podle kryoskopických prací (Hantzsch, 1909) správná. Hantzsch zjistil, že snížení teploty tuhnutí kyseliny sírové je vlivem přídavku kyseliny dusičné značné a hodnota van't Hoffova součinitele i (v rovnici $p_v = inRT$) je 3.

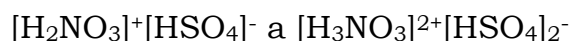
Velká elektrická vodivost tohoto roztoku snad rovněž potvrzuje Hantzscheův názor.

Hantzsch ve snaze získat další důkazy pro svou teorii studoval (1925) ultrafialová absorpční spektra kyseliny dusičné. Při zředění vodou se objevuje pásmo, které je možno připsat iontu NO_3^- . Toto pásmo neexistuje ve spektrech roztoků kyseliny dusičné s kyselinou sírovou, protože podle autora tam jsou ionty H_2NO_3^+ a $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$.

Halban (v práci již uvedené) tvrdí, že rozdíly mezi absorpčním spektrem samotné kyseliny dusičné a jejich směsí s kyselinou sírovou jsou způsobeny

tím, že ve směsích je obsažen N_2O_5 . Naproti tomu Walden (1924) soudí, že ve směsích je spíše přítomen nitroniový ion NO_2^+ , o němž bude pojednáno dále.

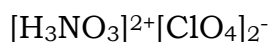
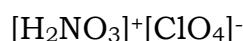
Hantzsch hledal další důkazy existence uvedených iontů methodou elektrické vodivosti, avšak bez úspěchu. Dále se pokoušel izolovat sírany obou hypotetických iontů :



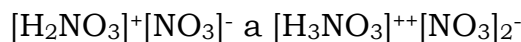
Přes neúspěch při izolaci solí vyslovil Hantzsch k potvrzení svých teorií domněnku, že sloučenina získaná Weberem roku 1871, která má empirický vzorec $N_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$, je solí kyseliny pyrosírové:



Konečně se Hantzsch (1925 -1928) odvolává na analogickou sloučeninu kyseliny dusičné s kyselinou chloristou. Udává, že se mu podařilo získat krystalické chloristany nitracidia a hydronitracidia:



Podle Hantzsche existují v koncentrované kyselině dusičné vedle sebe obě formy:



Odlíšnou theorii vyslovil H. Euler roku 1903. Předpokládal, že kyselina dusičná, rozpuštěná v kyselině sírové, obsahuje **ion nitroniový** NO_2^+ .

Tento názor podpořil Walden (1924), jenž na základě velké elektrické vodivosti považoval kyselinu dusičnou za amfoterní elektrolyt, což vyjádřil rovnovážnou rovnicí



Tehdy se předpokládalo, že kyselina dusičná vstupuje do reakce s kyselinou sírovou. Důkazem byla termická analýza, která ukazovala na existenci adiční sloučeniny $(H_2SO_4)_5 \cdot HNO_3$ s teplotou tání $+2,3^\circ C$ (Holmes, 1920).

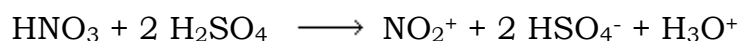
Popsané výzkumy se zabývaly tímto problémem, ale nedaly konkrétní odpověď. Teprve pozdější práce za použití velmi přesných fyzikálně chemických method - hlavně Ramanova spektra - umožnily učinit závěry o vzájemném působení nitračních směsí.

Novější práce. Hantzschovy práce byly podrobeny zásadní kritice. Někteří z autorů popírají jeho theorie, protože většina z nich při prověřování

kryoskopických hodnot (uvedených Hantzchem) přesnějšími methodami došla k jiným výsledkům.

Ingold se svými spolupracovníky zjistil roku 1946, že pro kyselinu dusičnou v kyselině sírové má van't Hoffův koeficient i hodnotu 4,4.

Tuto hodnotu můžeme vysvětlit na základě rovnice, podle které předpokládáme vznik nitroniového iontu NO_2^+ :

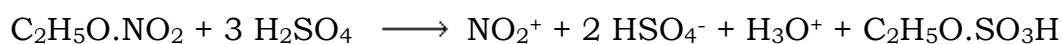


Podobně pro roztok N_2O_5 nebo N_2O_4 v kyselině sírové našli Ingold a jeho spolupracovníci hodnotu $i = 6$, což by odpovídalo rovnicím



Zkoumáním nitrační schopnosti uvedených směsí byla potvrzena správnost těchto rovnic.

Pro roztok ethylnitrátu v kyselině sírové, který je také vhodným nitračním činidlem, našel L. P. Kuhn (1947) hodnotu $i = 6$, což by odpovídalo rovnici

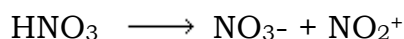


Podobnost ultrafialových absorpčních spekter kyseliny dusičné a ethylnitrátu v kyselině sírové potvrzuje tento názor.

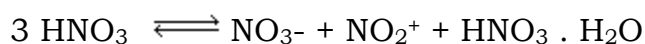
Gillespie (1950) provedl kryoskopická zkoumání roztoků kyseliny dusičné v oleu. Výsledky odpovídají rovnici vzniku nitroniového iontu:



Gillespie, Hughes a Ingold při průzkumu směsi $n \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, kde $n > 1$, zjistili, že kyslíčnick dusičný disociuje na ion dusičnanový a nitroniový:



Rovněž bezvodá kyselina dusičná, obsažená v této směsi, podléhá autodisociaci:



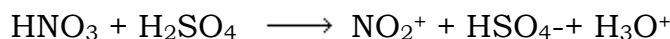
To se shoduje s výsledky kryoskopických měření.

Bezvodá kyselina dusičná obsahuje ion NO_2^+ v 1 %ním váhovém nebo 0,2 %ním molovém množství.

Benett a jeho spolupracovníci (1946) potvrzují správnost výsledků těchto kryoskopických měření a pokoušejí se dodatečně odůvodnit existenci iontu NO_2^+ tím, že se při elektrolyse pohybuje směrem ke katodě. Tento důkaz se nezdařil. Dokázali však, že se kyselina dusičná vzdaluje od anody. Jedině při elektrolyse v prostředí olea a barnatých solí bylo dokázáno, že se ionty kyseliny dusičné pohybují směrem ke katodě.

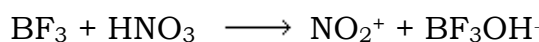
Brand (1946) navrhl jednoduchou metodu analýsy nitračních směsí, která potvrzuje tvorbu nitroniového iontu v roztocích kyseliny dusičné. Je totiž známo, že volný kyslíčnický sírový, obsažený v roztoku, můžeme titrovat vodou, až se přestanou vyvíjet dýmy. Metoda dává poměrně dobré výsledky.

Brand dokázal, že rozpuštěním kyseliny dusičné v kyselině sírové se uvolňuje voda a ion HSO_4^- , který umožňuje vázání volného SO_3 . Množství takto vázaného SO_3 odpovídá rovnici

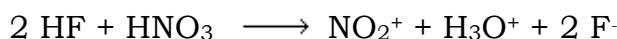


Ukázalo se, že nitrační vlastnosti kyseliny dusičné nezesiluje jen přídavek H_2SO_4 , ale i přídavek BF_3 (R. J. Thomas a jiní, 1940) nebo HF (J.H. Simons a jiní, 1941).

Vysvětluje se to rovněž vznikem nitroniového iontu reakcí



a



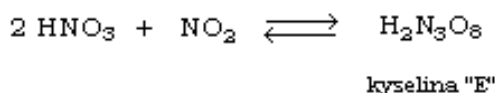
Lauer a Oda (1936) zkoumali nitraci antrachinonu kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové. Zjistili, že pro reakci nitrační směsi, která obsahuje několik procent vody, je aktivační teplo 21 650 kcal, kdežto v bezvodém prostředí pouze 13 300 kcal. Rychlost reakce při stejném obsahu vody je větší než v bezvodém prostředí. Lauer a Oda dospěli k těmto názorům:

1. Kyselina dusičná ve směsi s 89 %ní kyselinou sírovou existuje ve dvou formách - jako **pravá kyselina dusičná** a jako **pseudokyselina** (podle Hantzschovy teorie). Nitračním činidlem je jenom pseudokyselina. Ředěním kyseliny klesá koncentrace pseudokyseliny.
2. Ve směsích, obsahujících 89 - 98 %ní kyselinu sírovou má kyselina dusičná hlavně formu pseudokyseliny, při čemž existuje současně určité množství "síranu kyseliny dusičné",
3. Při použití 98 -100 %ní kyseliny sírové vzrůstá obsah "síranu kyseliny dusičné".

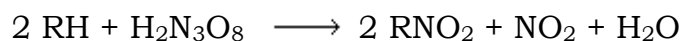
4. V bezvodé směsi s obsahem volného SO₃ je nitračním činidlem výhradně "síran kyseliny dusičné".

Konduktometrická měření

Klemenc a Schöller (1924) provedli některá konduktometrická měření. Podle katalytického působení NO₂ při nitraci se domnívají, že vlastním nitračním činidlem je hypotetická "kyselina E", vznikající z kyseliny dusičné a NO₂:



Nitrační reakce má podle uvedených autorů tento průběh:



Další konduktometrický výzkum kyseliny dusičné ukázal (Médard, 1933 a Dalmon, 1943), že přidáváním vody do bezvodé kyseliny klesá vodivost a dosahuje minimální hodnoty při koncentraci 96 - 97 % HNO₃, kdežto další zředování způsobuje růst vodivosti. Tento zjev byl vysvětlován tím, že bezvodá kyselina dusičná je disociována, ale vlivem menšího množství vody se mění v nedisociovaný hydrát HNO₃ · H₂O. Teprve další zředění způsobuje disociaci hydrátu.

Usanovič se svými spolupracovníky (1940) provedli konduktometrická měření soustav složených ze dvou složek, z nichž jednou je kyselina dusičná. Potvrzují názor, že kyselina dusičná je amfoterní - má povahu kyseliny i zásady, v závislosti na druhé složce. V prostředí kyseliny sírové je zásadou, v prostředí vody silnou kyselinou. Kyselinou je také v prostředí CH₃COOH a CCl₃COOH, s nimiž tvoří sloučeniny, ale je zásadou v prostředí CH₂ClCOOH a CHCl₂COOH.

Nitrační působení zesiluje přidávání látek (na př. H₂SO₄, H₃PO₄), v jejichž prostředí je kyselina dusičná zásadou. Naopak přidávání látek, v nichž je kyselina dusičná silnou kyselinou (vody, nitrobenzenu), zeslabuje její nitrační působení.

Usanovič na základě Hantzschova tvrzení, že vlivem silných kyselin - sírové nebo fosforečné - vznikají ionty H₂NO₃⁺ a H₃NO₃²⁺, vyslovuje názor, že nitrujícím činidlem jsou vlastně tyto kationty. Ředění vodou způsobuje tvorbu iontů NO₃⁻, které jsou činidlem nitrujícím alifatické uhlovodíky.

Příprava solí, v nichž je kyselina dusičná kationtem

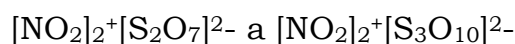
Hantzschovy práce v oboru preparace solí chloristanu nitracidiového a hydronitracidiového byly ověřovány.

Ingold a sp. (1950) připravili soli sumárního vzorce $[\text{H}_3\text{NO}_3]^{2+}[\text{ClO}_4]_2^-$. Zjistili, že látka je směsí chloristanu nitroniového $[\text{NO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$ a známého hydrátu kyseliny chloristé $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$. Obě složky oddělili frakcionovanou destilací z nitromethanu. Nepodařilo se jim však připravit $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+[\text{ClO}_4]^-$.

Weberově sloučenině (str. 22) se připisuje vzorec odpovídající pyrosulfátu nitroniovému $[\text{NO}_2]^+[\text{HS}_2\text{O}_7]^-$.

Výzkumem Ramanových spekter a infračervených absorpčních spekter (viz dále) bylo potvrzeno, že struktura všech těchto sloučenin je založena na nitroniovém kationtu.

Ingold se spolupracovníky formulují kysličník dusičný jako dusičnan nitroniový $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$. Působením SO_3 na kysličník dusičný získali tyto sírany nitronia:



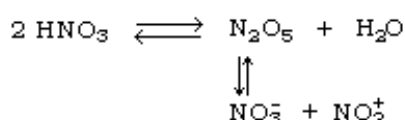
Výzkumy spekter kyseliny dusičné (čisté a ve směsi s kyselinou sírovou)

Absorpční spektrum

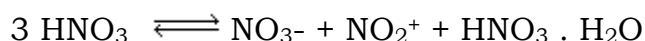
Schäfer (str. 21), Halban a Eisenbrand str. 20) se na základě studia ultrafialového absorpčního spektra domnívají, že směs kyseliny sírové a dusičné může obsahovat N_2O_5 . Totéž ukázaly práce Dalmonovy (1943) a R. N. Jonese a jeho spolupracovníků (1947).

Tito autoři zkoumali absorpční spektrum kyseliny dusičné od 80 %ní koncentrace po bezvodou, obsahující N_2O_5 . Zjistili, že absorpční spektrum kyseliny dusičné vykazuje maximum absorpce okolo 2650 Å, které se objevuje při obsahu asi 7 % vody. S rostoucí koncentrací kyseliny se intenzita absorpce zmenšuje (okolo 5 % H_2O). Potom intenzita absorpce stále stoupá se vzrůstem koncentrace kyseliny a obsahu volného N_2O_5 , současně však maximum stupňovitě slábne, až konečně zaniká při obsahu 12 % N_2O_5 .

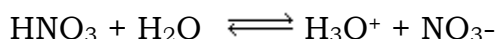
Uvedení autoři se domnívají, že maximum při $\lambda = 2650 \text{ Å}$ odpovídá nedisociované HNO_3 . Zvětšení koncentrace je provázáno rozkladem HNO_3 :



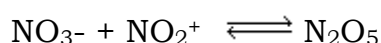
Spasokukockij (1948) vysvětluje výsledky těchto pokusů poněkud jinak. Domnívá se, že maximum při 2650 Å odpovídá vzniku nitroniových iontů NO_2^+ , které se tvoří vlivem "autoionisace"



probíhající vedle obvyklé ionisace



Zvýšení koncentrace způsobuje vznik N_2O_5 a tím se zmenšuje koncentrace iontů NO_2^+ a rovnováha dále uvedené reakce se přesunuje doprava (porovnej reakce na str. 22 a 23):



Maximální absorpce při obsahu 5 % vody odpovídá přesunu rovnováhy doleva za vzniku většího množství iontů NO_2^+

Ramanovo spektrum

Zvláštní místo při objasňování struktury HNO_3 zaujímají obšírné výzkumy pomocí Ramanova spektra. Těmito pokusy se podařilo do značné míry objasnit a vysvětlit změny, kterým kyselina dusičná podléhá při zředění vodou, kyselinou sírovou, oleem atd.

Chédin (1935 - 37) uvádí tyto výsledky výzkumu Ramanova spektra 6,3 až 99,8 %ní kyseliny dusičné.

Tabulka 1

Čáry Ramanova spektra pro různě koncentrovanou kyselinu dusičnou (podle Chédina)

99,8 %ní (cm^{-1})	95 %ní (cm^{-1})	89,8 %ní (cm^{-1})	64 %ní (cm^{-1})	52,1 %ní (cm^{-1})	30,2 %ní (cm^{-1})	24,5 %ní (cm^{-1})	6,3 %ní (cm^{-1})
611	613	620	642	657	-	-	-
674	678	681	693	702	718	717	-
922	923	932	957	969	990	-	-
1048	1048	1052	1053	1053	1053	1053	1053
1103	-	-	1124	1128	-	-	-
1295	1300	1306	1308	1315	-	-	-

1537	1537	-	-	-	-	-	-
1679	1679	1679	1686	-	-	-	-

Spektrální čára s vlnočtem 1050 cm^{-1} je podle Chédina způsobena přítomností dusičnanového iontu NO_3^- . V dalších svých pracích v oboru Ramanových spekter s velkým vlnočtem Chédin a Fenéant (1947) zjistili tato pásma a čáry:

tenké čáry s vlnočtem okolo 2550 cm^{-1}

2700 cm^{-1}

3150 cm^{-1}

širší pásmo s vlnočtem okolo 3400 cm^{-1}

S přidáváním vody slábne pásmo 3400 cm^{-1} , kdežto zbylé čáry sílí. Pásmo vlnočtem okolo 3400 cm^{-1} pochází pravděpodobně od molekul HNO_3 spojených vodíkovým můstkem (str. 31), a čáry v poloze 2560 , 2700 a 3150 cm^{-1} pravděpodobně patří molekulám hydrátu kyseliny dusičné.

Médard (1933) a později Chédin (1935) potvrdili, že roztoky HNO_3 v H_2SO_4 dávají Ramanovo spektrum se dvěma charakteristickými čarami: 1050 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} . Čára 1050 cm^{-1} , jak bylo ukázáno, se objevuje u HNO_3 různé koncentrace, kdežto čára 1400 cm^{-1} se u HNO_3 neobjevuje.

Další práce Chédinovy, Suszovy a Brinerovy (1935) ukázaly, že roztok N_2O_5 v HNO_3 dává obě čáry - 1050 i 1400 cm^{-1} . Na základě toho byla vyslovena domněnka, že obě čáry znamenají přítomnost N_2O_5 ve směsi HNO_3 s H_2SO_4 . Proto se zdálo, že je tím potvrzena Sapožnikovova theorie (str. 20). Další výzkumy však ukázaly, že takový výklad výsledků není úplně správný. Chédin pak dokázal, že roztoky N_2O_5 v CCl_4 , CHCl_3 , mononitromethanu a POCl_3 dávají čáry v polohách 707 , 860 , 1033 , 1240 a 1335 cm^{-1} (bez rozpouštědel), ale úplně chybějí čáry 1050 a 1400 cm^{-1} . Tuhý N_2O_5 se vyznačuje přítomností čar 1050 a 1400 cm^{-1} .

Vycházejí z Waldenova pozorování (kryoskopická měření, 1910), že kysličník dusičný je v roztoku POCl_3 obsažen ve formě neasociované a že podle Russa a Pokorného (1913) je v tuhém stavu asociovaný, vyslovil Chédin názor, že čáry Ramanova spektra o vlnočtech 1050 a 1400 cm^{-1} odpovídají asociované formě N_2O_5 a čáry 707 , 860 , 1033 , 1240 a 1335 cm^{-1} jeho formě neasociované.

Z toho by vyplývalo, že N_2O_5 se v roztoku kyseliny dusičné nebo ve směsi kyseliny dusičné a sírové vyskytuje asociovaný.

Když bylo znovu užito koncepce o přítomnosti nitroniového iontu NO_2^+ v HNO_3 a jejich směsích s H_2SO_4 , byl vysloven názor, že čára 1400 cm^{-1} by se měla přičítat přítomnosti tohoto iontu, kdežto čára 1050 cm^{-1} přítomnosti iontu dusičnanového NO_3^- (jak již dříve upozornil Chédin). Vysvětlilo se rovněž, že ion HSO_4^- přítomný v H_2SO_4 a jejich směsích s HNO_3 , dává též čáru 1050 cm^{-1} .

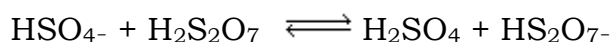
Kysličník dusičný dává spektrum složené z obou čar, poněvadž podléhá disociaci ve smyslu rovnice uvedené na str. 22 a 23.

Kyselina dusičná dává s kyselinou sírovou rovněž nitroniový ion ve smyslu rovnice uvedené na str. 22.

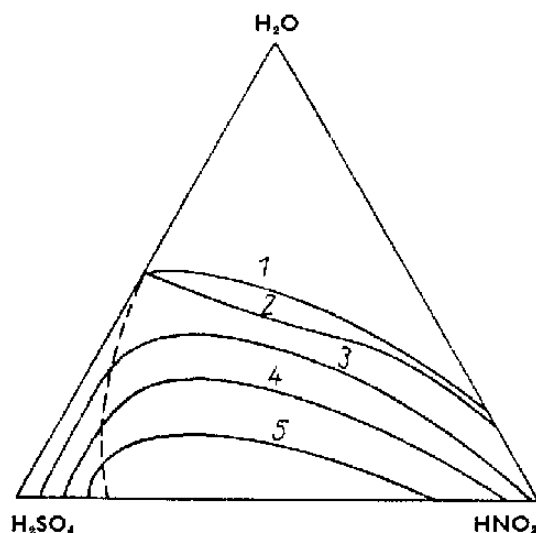
Tento výklad Ramanova spektra byl dále potvrzen (Ingold a jeho spolupracovníci, 1946) na směsích HNO_3 s jinými koncentrovanými kyselinami. Tak např. směsi HNO_3 s kyselinou chloristou nebo s kyselinou seleničitou vykazují intenzivní spektrální čáry o vlnočtu 1400 cm^{-1} , ale ani stopy po čáře 1050 cm^{-1} . Je však dokazatelná čára odpovídající chloristanovému a seleničitanovému iontu.

Z těchto poznatku se vyvozovalo, že čáry 1400 a 1050 cm^{-1} mohou náležet různým molekulám. Konečně bylo také zjištěno, že čára 1400 cm^{-1} se objevuje po přidávku HNO_3 do jiné silné kyseliny a je nejpravděpodobněji vyvolávána vznikem iontu NO_2^+ .

Chédin (1936) zkoumal Ramanovo spektrum roztoku kyseliny dusičné v oleu. Spektra obsahují nejen čáry 1400 cm^{-1} , ale i jiné čáry v rozmezí od 1075 , do 1095 cm^{-1} . Z počátku byly obě připsovány komplexu $\text{N}_2\text{O}_5(\text{SO}_3)_n$. Práce Millenovy a Ingoldovy (1950) ukázaly, že roztok KHSO_4 v oleu dává rovněž čáry od 1075 do 1095 cm^{-1} . (vlnočet se pohybuje v těchto mezích v závislosti na koncentraci). Uvedené čáry připsujeme přítomnosti iontu HS_2O_7^- , který se tvoří pravděpodobně podle reakce



Poněvadž v této soustavě je přítomen i ion HSO_4^- dávající čáru 1050 cm^{-1} , dají oba vlnočty 1095 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} - výsledný vlnočet, pohybující se v intervalu $1075 - 1095\text{ cm}^{-1}$ v závislosti na intenzitě vlnočtu 1050 cm^{-1} .



Obr. 1. Závislost koncentrace iontů NO_2^+ na složení nitrační směsi

- 1- mez schopnosti nitrovat benzen,
- 2- mez spektrální dokazatelnosti NO_2^+ ,
- 3- 0,5 molu/1000g roztoku
- 4- 1,0 molu/1000g roztoku
- 5- koncentrace NO_2^+ 1,5 molu/1000g roztoku

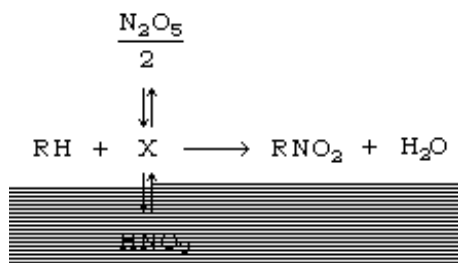
Ramanovo spektrum roztoku $n \text{ N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, kde $n > 1$ potvrzuje názor, že kyslíčnick dusičný disociuje podle rovnic uvedených na str. 23. Bezvodá HNO_3 , která vzniká v této soustavě, dává rovněž stejné ionty (rovnice str. 23).

Na diagramu (obr.1) je zachycena koncentrace iontů NO_2^+ v různých nitračních směsích, zjištěná podle intensity Ramanových spektrálních čar. Mez, po kterou lze nitrovat benzen nitrační směsí, se kryje s mezí dokazatelnosti iontu NO_2^+ pomocí Ramanova spektra.

Kinetika nitrace a složení nitračních směsí

Po prvé zkoumal kinetiku nitrace L. Meyer (1883 -1888). Zjistil, že nitrace je nevratnou reakcí a že její rychlost během procesu postupně klesá. Již roku 1904 zjistil Martinsen, že rychlost nitrace nitrobenzenu směsí kyseliny dusičné a sírové závisí na koncentraci H_2SO_4 a roste až do 88,7 %ní koncentrace; při dalším zvětšování koncentrace kyseliny sírové se nitrace zpomaluje.

Klemenc a Schöller (1924) zjistili, že kyselina *m*-xylen-2,6-disulfonová se nitruje kyslíčnickem dusičným v kyselině sírové dvakrát rychleji než kyselinou dusičnou v kyselině sírové (při zachování stejné molové koncentrace). Uvedení autoři si tento pochod, ve kterém nitrační činidlo označují symbolem X, představují podle tohoto schématu:



Schema odpovídá rovnicím na str. 22 a 23. Podle těchto rovnic je koncentrace iontů NO_2^+ , které pocházejí z N_2O_5 , dvakrát větší než koncentrace stejných iontů z HNO_3 .

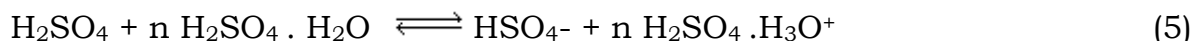
Hetherington a Masson (1933) zjistili při zkoumání kinetiky nitrace benzenu, že nitrace nitrobenzenu směsí HNO_3 , H_2SO_4 a H_2O se zastavuje ještě před vypotřebováním veškeré HNO_3 , jestliže množství H_2SO_4 ve směsi nestačí pro tvorbu (do celkového množství vody patří jak voda v čerstvé směsi, tak i voda reakční) hydrátu $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s celkovým množstvím vody. Podle toho předpokládají v nitrační směsi rovnovážnou reakci



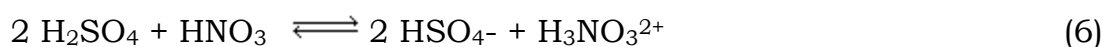
Čím více je rovnováha posunuta doprava, tím větší je rychlost reakce. Podle názoru Hetheringtonova a Massonova je nitračním činidlem

nedisociovaná kyselina dusičná, která reaguje s nitrobenzenem za vzniku komplexu s kationtem $C_6H_5NO_2H^+$ a ten reaguje dále s HNO_3 za vzniku dinitrobenzenu.

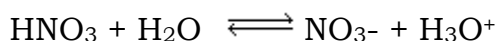
Lantz (1939) zjistil při pokusných nitracích kyselin naftalensulfonových, že rychlost nitrace směsi kyseliny sírové a dusičné je největší při 90 %ní koncentraci H_2SO_4 . Na základě svých pokusů, Brönstedovy teorie kyselin a zásad a Hantzschovy teorie dospěl autor k názoru, že v nitrační směsi je hydrát kyseliny sírové ($H_2SO_4 \cdot H_2O$) zásadou vzhledem k bezvodé H_2SO_4 . Ustavuje se rovnováha kyselina-zásada :



Vznikající ionty HSO_4^- spolupůsobí při reakci



Ionty HSO_4^- vznikající podle rovnice (5), způsobují přesun rovnováhy reakce (6) doleva čili zmenšení koncentrace kationtů $H_3NO_3^{2+}$ a vzrůst koncentrace HNO_3 . Obě látky - kation i nedisociovaná kyselina - působí nitračně. Při zvětšení koncentrace vody může dojít k reakci



Kyselina dusičná přestává působit nitračně.

Lantz také věnuje pozornost tomu, že typ nitrované sloučeniny má velký vliv na rovnováhu reakcí (5) a (6). Rychlost nitrace závisí rovněž na struktuře nitrované látky. Čím více zásaditých skupin látka obsahuje, tím více vyniká kyselý charakter nitračního činidla a tím energičtěji probíhá nitrace.

Methodou, při níž se skutečná struktura nitrační směsi objasňuje měřením kinetiky nitrace, se zabývali také Westheimer a Kharasch (1946). Zjistili, že rychlost nitrace závisí hlavně na kyselosti činidla, nikoli na jeho vlastnostech dehydratačních. Proto je také reakční rychlost největší, když je rozpouštědlem kyseliny dusičné 90 %ní kyselina sírová. Naproti tomu přidání látky velmi silně poutající vodu, jako je kysličník fosforečný, nemá na rychlost reakce žádný vliv.

Jestliže je rozpouštědlem 90 %ní kyselina sírová, vede vzrůst obsahu HNO_3 v nitrační směsi ke zpomalení nitrace, poněvadž kyselost směsi se zmenšuje. Je-li H_2SO_4 velmi koncentrovaná, způsobuje zvětšení obsahu HNO_3 zrychlení nitrace. Vysvětluje se to tím, že úbytek kyselosti posouvá směs do oblasti kyselostí odpovídajících maximální rychlosti reakce.

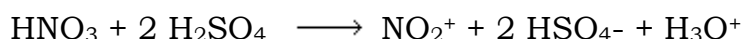
Podobně přidavek $KHSO_4$ (který je zásadou vzhledem ke kyselině sírové) může v nitrační směsi působit různě podle koncentrace kyseliny sírové. Je-li dodán do směsi s 90%ní H_2SO_4 , zpomaluje reakční rychlost. Naopak

přídavek KHSO₄ do koncentrovanějších směsí způsobuje vzrůst reakční rychlosti.

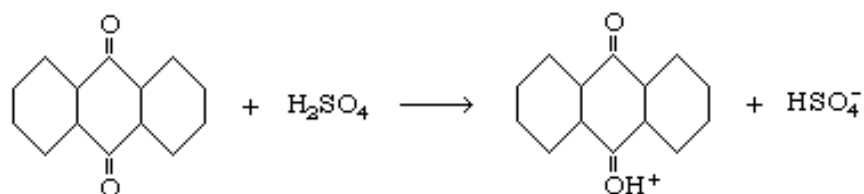
Rovnováhu ve směsích HNO₃ - H₂SO₄ vyjadřují podle Westheimera a Kharasche rovnice uvedené na str. 21 a 22, zejména tyto dvě:



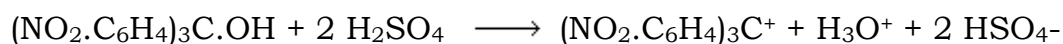
a



Westheimer a Kharasch použili ke zjišťování kyselosti nitračních směsí metody Hammettových indikátorů. Jedním z indikátorů byl anthrachinon, který v 89,7 %ní (nebo koncentrovanější) H₂SO₄ dává červené zbarvení podle rovnice (která odpovídá první z předchozích dvou) :



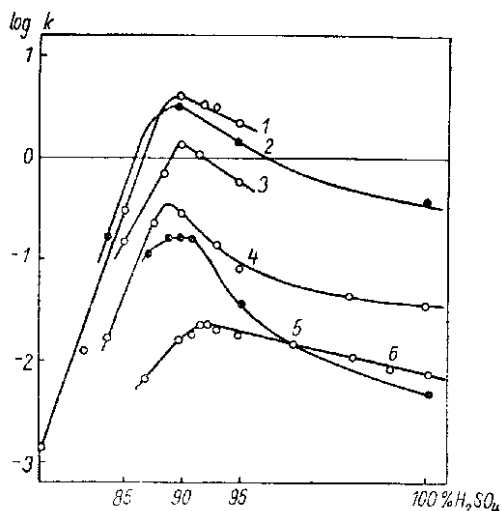
Jiným indikátorem byl trinitrofenylkarbinol (tritanol), dávající iontovou barevnou formu v 90 %ní kyselině sírové (která zajišťuje maximální reakční rychlost). Reaguje podle rovnice



která odpovídá první rovnici uvedené na str. 22.

Při porovnávání změny intenzity barvy obou indikátorů v 80-90 %ní kyselině sírové se změnami konstanty reakční rychlosti nitrace nitrobenzenu nitračními směsmi s 80 - 90 %ní H₂SO₄, našli Westheimer a Kharasch podobnost příslušných křivek.

Bennett a jeho spolupracovníci (1947), kteří zkoumali kinetiku nitrace 2,4-dinitrotoluenu na trinitrotoluen zjistili (podobně jako jejich předchůdci), že při určité koncentraci kyseliny



Obr. 2. Závislost konstanty reakční rychlosti nitrace na koncentraci kyseliny sírové v nitrační směsi

1 - nitrace nitrobenzenu za teploty 25°C (podle Westheimera a Kharasche), 2 - nitrace nitrobenzenu za teploty 25°C (podle Martinsena), 3 - nitrace dinitromesitylenu za teploty 25°C (podle Westheimera a Kharasche), 4 - nitrace nitrobenzenu za teploty 0°C (podle Martinsena), 5 - nitrace anthrachinonu za teploty 25°C (podle Lauera a Ody), 6 - nitrace dinitrobenzenu za teploty 80°C (podle Bennetta).

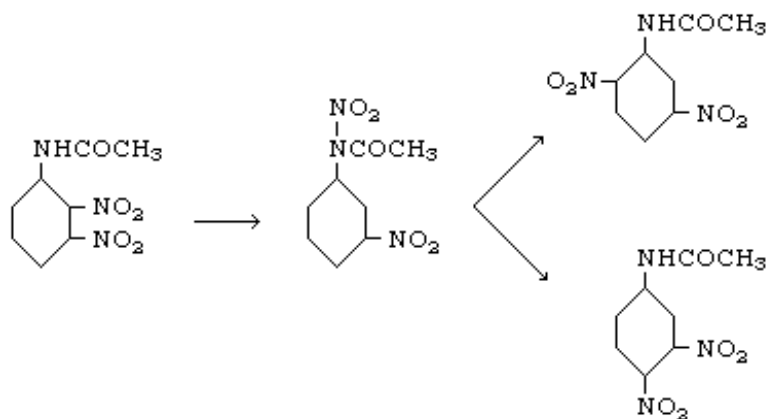
sírové je konstanta reakční rychlosti největší. Je to koncentrace 90 %ní. Vysvětlovali to vznikem iontů NO_2^+ , kterých je při této koncentraci kyseliny sírové nejvíce.

Závislost konstanty reakční rychlosti nitrace na koncentraci kyseliny sírové je pro různé látky za rozmanitých teplot uvedena (podle několika autorů) na obr. 2. Průběh křivek je ve všech případech skoro stejný.

Nakonec Pausacker a Scroggie (1954) vyslovili názor, že nitrace je vratnou reakcí. Svůj názor opírají o pozorování, že při zahřívání 2,3-dinitroacetanilidu s kyselinou sírovou vzniká hlavně 2,5-dinitroanilin (ve 46 %ním výtěžku), 3,4-dinitroanilin (23 %) a menší množství 2,3-dinitroanilinu (5 %).

Podle novějších prací těchto autorů (1955) je reakční mechanismus založen na převráceném Bambergerově přesmyku. Jak známo, při Bambergerově přesmyku nitraminů se nitroskupina přemístí v aromatickém aminu z dusíku na uhlík.

Sloučeniny zkoumané Pausackerem a Scroggiem by se napřed přesmykovaly převráceným a potom normálním Bambergerovým přesmykem:



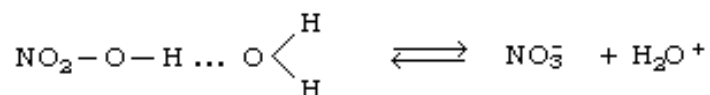
Dále Pausacker a Scroggie zjistili, že při zahřívání 2,3-dinitrofenolu s kyselinou sírovou dochází k částečné isomeraci na 2,5-dinitrofenol.

Jiné dinitrosloučeniny, substituované v polohách 2,5- a 3,4-, se takto nepřesmykují. Svědčí to o tom, že migruje pouze ta nitroskupina, která naráží na sférické překážky (t. j. nitroskupina v poloze ortho ke dvěma sousedním skupinám).

Kyselina dusičná a vodíkový můstek

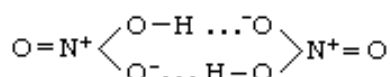
Z většího počtu experimentálních údajů, jako na př. značného zředovacího tepla kyseliny dusičné při ředění vodou (asi 3500 kcal/mol vody při přebytku kyseliny dusičné podle Chédina, Leclerca a Vandoniho, 1947), byl odvozen závěr, že kyselina dusičná se spojuje s vodou v stálější chemickou sloučeninu. Take výsledky měření napětí par koncentrované kyseliny dusičné svědčí o tom, že voda je vázána chemicky.

Na základě těchto pozorování byla vyslovena hypotéza, že monohdrát kyseliny dusičné, který existuje při větších koncentracích, je nedisociovaný a voda je s HNO_3 spojena vodíkovým můstkem. Monohdrát je v rovnováze s iontem H_3O^+ (hydroxoniovým) a iontem dusičnanovým:

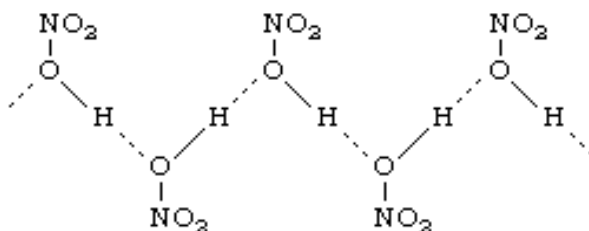


Další důvody pro existenci vodíkového můstku byly nalezeny při výzkumu infračervených absorpčních spekter (Dalmon a Freymann, 1940, a Badger a Bauer, 1936).

Vycházejíce z těchto prací, představují si autoři strukturu molekul kyseliny dusičné buď ve formě dimeru



nebo ve formě řetězce



Roztok kysličníku siřičitého v kyselině dusičné

Varma a Kulkarni (1925) zkoumali nitrační působení kyseliny dusičné, nasycené SO₂. Tento roztok působí silněji než známá nitrační směs získaná z kyseliny dusičné a sírové. Na př: fenol při působení HNO₃ + SO₂ prudce reaguje a zuhelní. Rovněž anilin, methylanilin a dimethylanilin reagují podle uvedených autorů téměř za výbuchu a vzniká zuhelněný produkt.

Velká rychlost reakce nezlepšuje vyhlídky na praktické použití uvedené směsi. Naopak se zdá, že přítomnost SO₂ v nitrační směsi může být v mnoha případech (na př. při nitraci fenolů a aromatických aminů) nežádoucí a nebezpečná.

Směs kovových dusičnanů s kyselinou sírovou

V dobách, kdy kyselina dusičná byla těžko dostupná, používalo se pro nitraci ve velké míře dusičnanů (NaNO₃, KNO₃) a kyseliny sírové. Tyto směsi působí obdobně jako bezvodá nitrační směs. Od doby, kdy syntetická kyselina dusičná se stala jedním z nejdostupnějších výrobků chemického průmyslu a dusičnany se začaly vyrábět neutralizací HNO₃, ztratilo ovšem jejich použití význam. Tím se také hlavně vysvětluje nedostatek theoretických prací v oboru nitračního působení těchto směsí. Lze soudit, že v těchto směsích vystupuje nitroniový ion, vznikající na př. reakcí

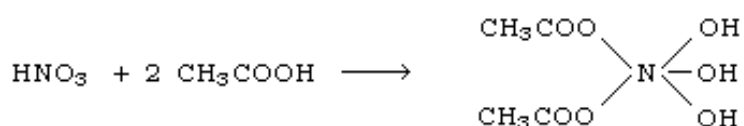


Georgijevskij (1940) zkoumal vliv kationtu na průběh nitrace uhlovodíků a zjistil, že výtěžek reakce závisí na druhu kationtu. Na př. při nitraci benzenu na dinitrobenzen se nejlépe osvědčilo použití dusičnanu měďnatého.

Kyselina dusičná ve směsi s kyselinou octovou nebo acetanhydridem

Acetanhydrid je silné dehydratační činidlo a směs kyseliny dusičné s ním působí silně nitračně. Mimo to při esterifikaci kyselinou dusičnou nepůsobí vznikající kyselina octová hydrolysačně na ester (díl II).

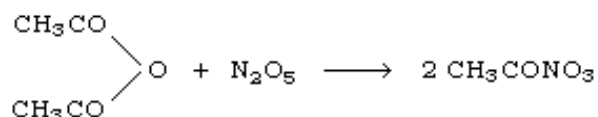
Podle Picteta a Généquanda (1902) tvoří kyselina octová a kyselinou dusičnou (spec. váha 1,52 g/cm³) smíšený anhydrid kyseliny orthodusičné a kyseliny octové, t. zv. kyselinu diacetylorthodusičnou:



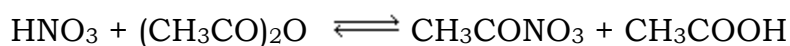
Stejná látka vzniká při smíšení acetanhydridu a kyselinou dusičnou (spec. váha 1,4 g/cm³).

Kyselina diacetylorthodusičná vře při $t = 127,7^{\circ}\text{C}$. Mimo již citovanou práci Usanovičovu není dostatek novějších a přesnějších výzkumů o struktuře této látky.

Ve své pozdější práci zjistil Pictet (1907), že acetanhydrid tvoří s N_2O_5 acetylnitrát :



Podobně Cohen a Wibaut (1935) zjistili při zkoumání kinetiky reakce kyseliny dusičné a acetanhydridem, že po smíšení obou látek je v prvních 75-100 minutách ve směsi volná kyselina dusičná. Potom se koncentrace kyseliny dusičné vlivem dále uvedené reakce zmenšuje:



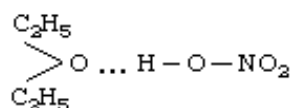
Koncentrace acetylnitrátu klesá, protože acetylnitrát nitruje acetanhydrid za vzniku anhydridu nitrooctového.

Podle Cohena a Wibauta může být nitračním činidlem ve směsi na počátku kyselina dusičná a potom acetylnitrát.

Roztok kyseliny dusičné v organických rozpouštědlech

Kyselina dusičná nedává v organických rozpouštědlech Ramanovy spektrální čáry (uvedeno dříve) 1050 a 1400 cm^{-1} . Kyselina dusičná v chloroformovém nebo tetrachlormethanovém roztoku je méně asociována než v kyselině sírové. Tento názor vznikl na základě výzkumu infračervených absorpčních spekter (Dalmon, 1941-1944).

Podle těchto výzkumů se v etherovém roztoku pravděpodobně tvoří sloučenina molekuly kyseliny dusičné s molekulou etheru pomocí vodíkového můstku :



Dioxan dává s kyselinou dusičnou podobnou sloučeninu.

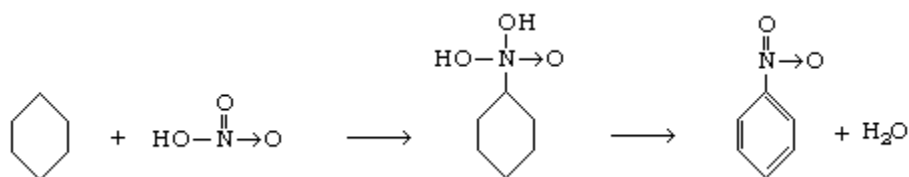
B. Theorie nitrace

B. THEORIE NITRACE

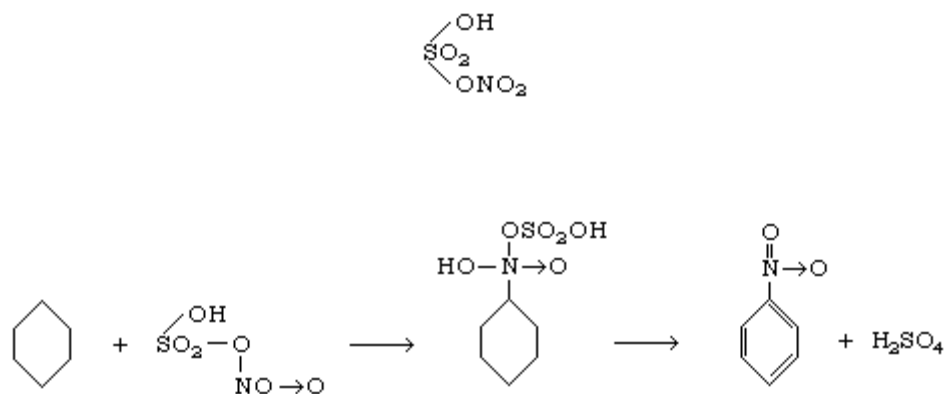
Existují dvě základní teorie o průběhu nitrace uhlovodíků. Podle jedné je reakce v prvním stupni adiční, druhá vysvětluje proces jako substituci. Druhá teorie má nyní více přívrženců. V její prospěch svědčí početný experimentální materiál, a proto ji zde také vyložíme podrobněji:

Nitrace jako adiční reakce

Podle A. Michaela (1896) vzniká při nitraci aromatických uhlovodíků přechodně adiční produkt. Atom vodíku z uhlovodíku se slučuje s jedním atomem kyslíku kyseliny dusičné a uhlík aromatického jádra přímo s dusíkem kyseliny. Vzniklý aldol je dehydratován přebytečnou kyselinou dusičnou nebo sírovou. Mechanismus vyjadřuje autor rovnicí

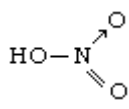


Podobný mechanismus předpokládá Michael při nitraci aromatického uhlovodíku kyselinou nitrylsírovou

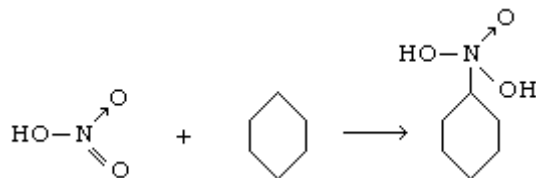


Zde se ovšem neodštěpuje voda, nýbrž kyselina sírová.

Tento názor vyslovil Michael ještě v roce 1935 a zdůraznil, že v molekule kyseliny dusičné

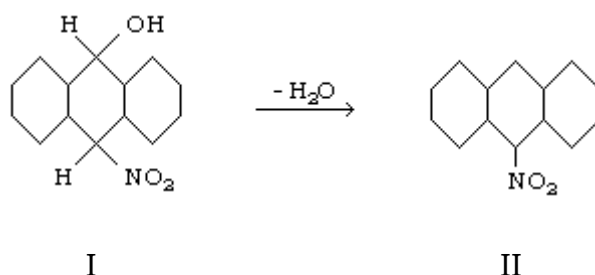

 je hlavním činitelem afinita kyslíku k vodíku a dusíku k arylu.

Odtud i snadnost přesmyku:



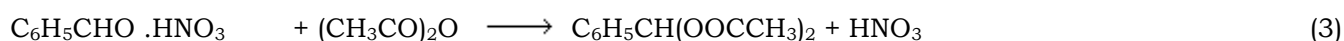
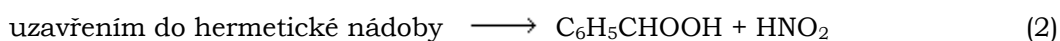
Giersbach a Kessler (1888) naproti tomu připouštějí, že počáteční stadium nitrace probíhá za adice dvou molekul kyseliny dusičné na benzen.

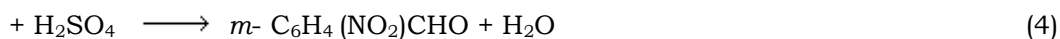
Pokusně odůvodnil možnost vzniku adičního produktu z aromatického uhlovodíku Meisenheimer (1900-1904). Zjistil, že kyselina dusičná se aduje na uhlíky 9 a 10 (mající alifatický charakter); tvoří se produkt (I) a působením NaOH nebo acetanhydridu se odštěpí voda za vzniku mesonitroanthracenu (II):



Bylo zjištěno, že některé aldehydy, ketony a estery karbonových kyselin tvoří s kyselinou dusičnou přesně definované produkty (Reddelien, 1912-1922), na př. benzaldehyd s 60 %ní kyselinou dusičnou dává bezbarvý nestálý olej a skořicový aldehyd s 65 %ní kyselinou dusičnou dává bílé krystaly, dosti stálé, o teplotě tání 60-61 °C. Podobné adiční produkty vznikají i z acetofenonu, benzofenonu, fluorenonu, fenanthrenchinonu a kafru. Tyto sloučeniny přecházejí působením kyseliny dusičné nebo acetanhydridu na nitrosloučeniny. Vlivem vody se však opět štěpí na jednotlivé složky.

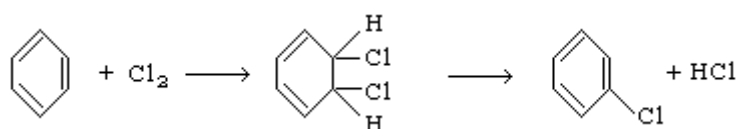
Houben (1941) navrhl toto reakční schema rozkladu “benzaldehydnitrátu”.



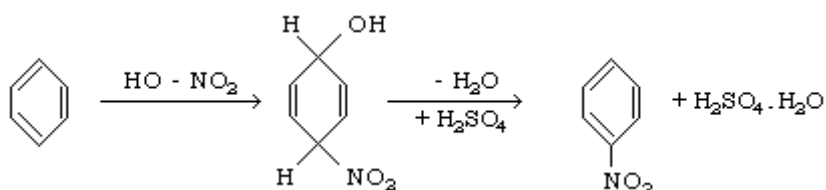


Zajímavý je vliv látek, působících na adiční sloučeninu podle rovnic (4) a (5), na umístění nitroskupiny.

Vycházejí z názorů Thieleho (1899), který tvrdil, že každé substituci musí, že v první fázi předcházet adice, vyslovil 1910 Holleman názor, že nitrace podobně jako chlorace, probíhá nejdříve adičně, s následujícím odštěpením - podle schematu pro chloraci:

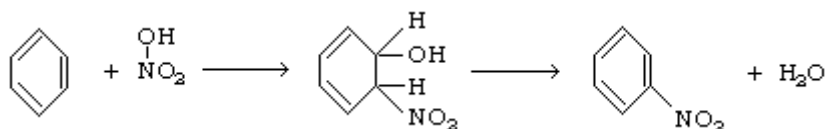


Podobně i Reddelien (1915) vytvořil schema nitrace aromatických uhlovodíků směsí kyseliny dusičné a sírové, ve kterém předpokládal tvorbu adičních sloučenin:

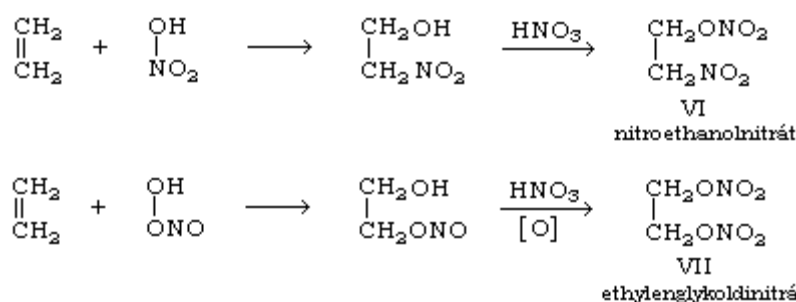


Produkt (III) se rozkládá tak, že skupina -OH se připojuje k H_2SO_4 ve formě vody (IV). Voda tedy působí na adiční produkt rozkladně a uvolňuje mononitrované nebo výše nitrované sloučeniny.

Wieland (1919-1921) předpokládal na základě Hollemanových hypotes a vlastních pokusů v oboru nitrace olefinů, že při nitraci benzenu přechodně vzniká derivát cyklohexadienu (V) (HNO_3 se aduje na dvojnou vazbu), od kterého se odštěpuje voda :



Na podporu této theorie cituje Wieland výsledky svých společných prací se Sakellariosem, při kterých získal působením HNO_3 na ethylen dva produkty: (VI) a (VII)



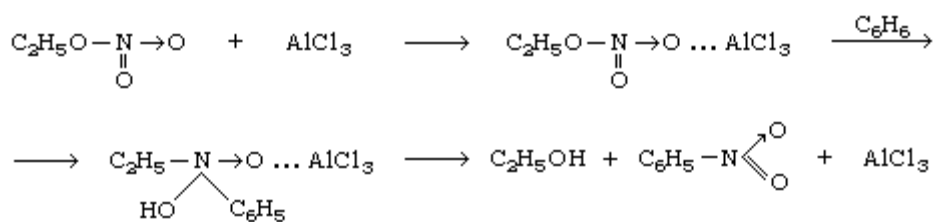
V obou případech produkty vznikají (v prvním stadiu reakce) adicí kyseliny dusičné na dvojnou vazbu.

Wielandova theorie však byla kritisována. Bylo proti ní několik námitek (podle Topčijeva, 1949).

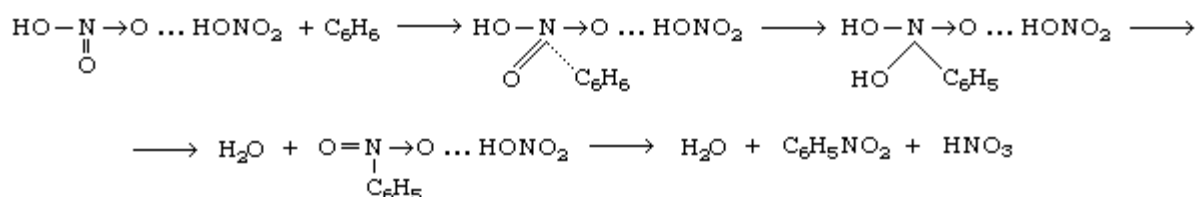
1. Adiční produkt kyseliny dusičné a benzenem - derivát cyklohexadienu (V) - je velmi nestálý a je těžko hovořit o jednom určitém směru rozkladu.
2. Proti podobnosti adice HNO_3 nebo Br_2 na dvojnou vazbu svědčí nestejná rychlost reakce a obtížnost adice bromu (za nepřítomnosti katalysátorů) ve srovnání s velmi snadnou nitrací.

V souvislosti s tím navrhli Tronov (1924-1932), Nametkin a Zabrodinová jinou koncepci (1925), vycházející z předpokladů podobných, jako byly názory Michaelovy. Tronov na základě pozorování Giersbachova a Kesslerova tvrdí, že jedna ze dvou molekul HNO_3 , reagujících s molekulou benzenem, působí jako **katalysátor**.

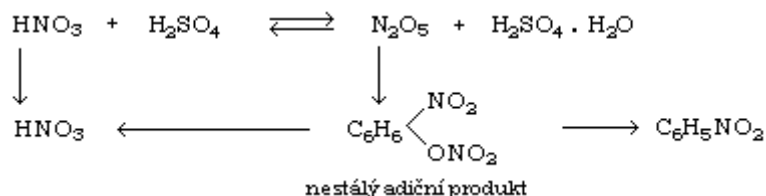
Na základě pokusů Boedtkerových (1908)¹⁾ předpokládá Tronov, že schema nitrace vypadá takto:



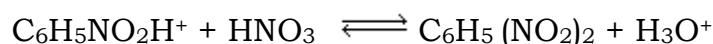
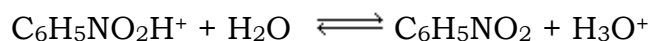
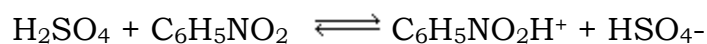
Analogicky navrhuje Tronov obecné schema nitrace:



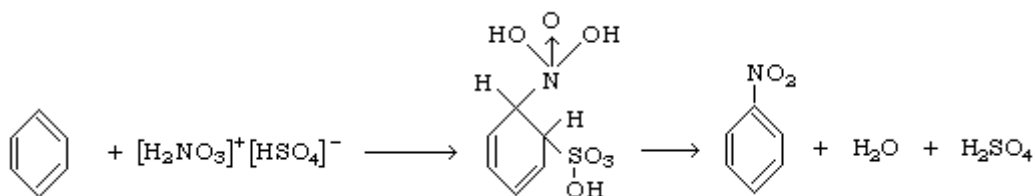
Podle Schaarschmidta (1926) je reakční mechanismus nitrace směsí kyselin dusičné a sírové založen na tvorbě kysličníku dusičného, který se aduje na aromatické jádro. Adiční produkt není stálý a rozkládá se na kyselinu dusičnou a nitrosloučeninu. Schema reakce uvedené Schaarschmidtem:



Hetherington a Masson (1933) připouštějí, že nitrobenzen může tvořit komplexy s H_2SO_4 a HNO_3 . Kationty $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}^+$ těchto komplexů reagují s HNO_3 za tvorby dinitrobenzenu:



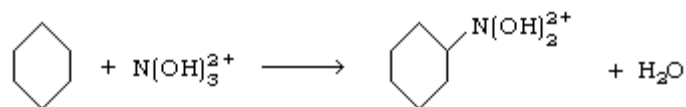
Lauer a Oda (1936), kteří přijali domněnku o existenci kyselého síranu nitracidiového (podle Hantzscheho), předpokládají pro nitrační směs reakci



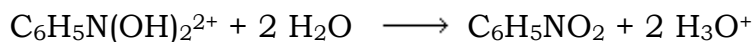
1) Boedtker zjistil, že ethylnitrát působí nitračně na benzen v přítomnosti AlCl_3 .

Podobné schema adice H_2SO_4 a HNO_3 s následujícím odštěpením H_2SO_4 a H_2O navrhl Vorožcov starší (1940).

Usanovič (1940) předpokládal rovněž existenci Hantzschových kationtů a domníval se, že při nitraci se nejprve aduje ion nitracidiový za odštěpení vody:



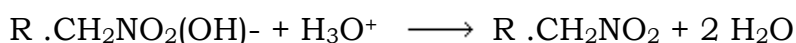
Vzniká nový kation $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})_2^{2+}$, který zředěním vodou dává nitrobenzen:



Při nitraci alifatických uhlovodíků reaguje ion NO_3^- :

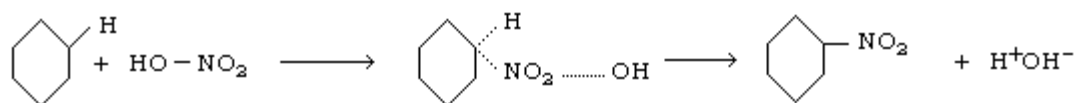


Vzniklý anion podléhá v **kyselém prostředí** hydrolyse :



Nitrace jako substituční reakce

Obecně byl přijat názor, že nitrace je substituční reakce. Reakční děj probíhá tak, že nitroskupina se připojuje na uhlík aromatického jádra a současně se z jádra odštěpí atom vodíku ve formě protonu:



Tuto formulaci navrhl Ingold (1935).

Benford a Ingold (1938) upozorňují na to, že snadnost bromace bromačným činidlem obecného vzorce XBr závisí na afinitě radikálu X k elektronům vazby XBr (je na př. známo, že ClBr je lepším bromačným činidlem než $\text{Br} \cdot \text{Br}$). Také účinnost nitračního činidla XNO_2 závisí na afinitě X k elektronům.

Ještě silnějším bromačným činidlem je volný ion Br^+ , vznikající pravděpodobně za přítomnosti bromidu železitého, jehož se používá jako katalysátoru bromace:



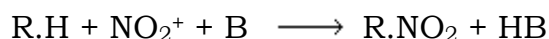
Podobně se můžeme domnívat, že nejsilnějším nitračním prostředkem bude ion NO_2^+ .

Gillespie a Millen (1948) seřadili různá nitrační činidla podle rostoucí nitrační aktivity takto:

$C_2H_5ONO_2$	ethylnitrát
$HO.NO_2$	kyselina dusičná
$CH_3COO.NO_2$	acetylnitrát
$NO_3 .NO_2$	kysličník dusičný
$Cl . NO_2$	nitrosylchlorid
$H_2O . NO_2^+$	ion nitracidiový
NO_2^+	nitroniový ion

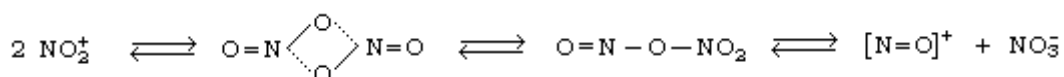
Podle již popsaných fyzikálně chemických výzkumů se domníváme, že v nitrační směsi $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ existuje ion nitroniový, který je hlavním nitračním činidlem.

Ingold a jeho spolupracovníci (1946) tvrdí, že rychlost nitrační reakce závisí na koncentraci nitroniových iontů NO_2^+ . Uvádějí toto nitrační schema:

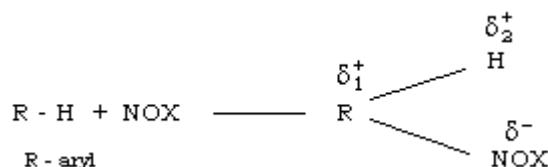


Zde B je akceptor protonu, na př. ion OH^- .

Titov (1947) na základě bohatého experimentálního materiálu přijal tento názor, ale upozorňuje, že reakční schema je daleko komplikovanější než předpokládá Ingold. Nitračními činidly jsou molekuly, které jsou v rovnováze, hlavně NO_2^+ , $NO-ONO_2$ a NO^+ :



Tato činidla působí nitračně a nitrosačně. Podle mínění Titova je hnací silou nitrace energie uvolněná přechodem elektronů z aromatické sloučeniny na atomy dusíku nitračního nebo nitrosačního činidla, které má obecný vzorec NOX podle rovnice



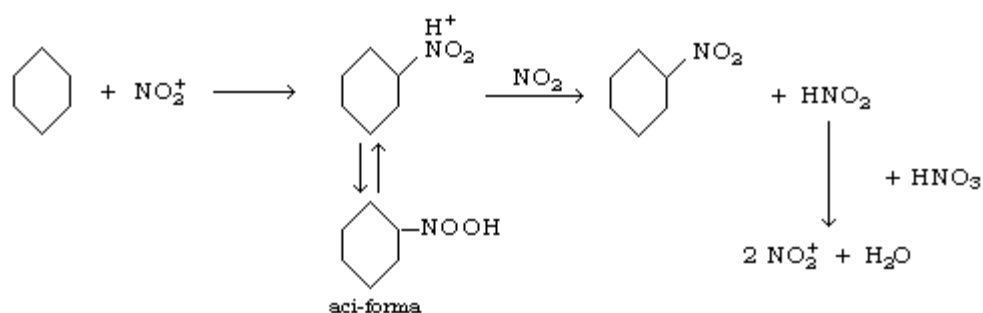
Rozdíl afinity ΔE , přibližně rovný $k\delta$, jehož je třeba ke vzniku přechodného komplexu, závisí do značné míry na prostorové konfiguraci a koordinační nenasycenosti nitračního nebo nitrosačního činidla.

Poněvadž podle výsledku pokusů není koordinační číslo dusíku v jeho kyslíkatých sloučeninách větší než 3, je atom dusíku v molekule kyseliny

dusičné koordinačně nasycen a je proto jen slabě elektrofilní. Podle Titovova názoru se tím znesnadňuje tvorba adičních produktů kyseliny dusičné s aromatickými sloučeninami:

Naproti tomu sloučeniny dusíku, mající koordinační číslo 1 nebo 2 (buď ionty NO_2^+ , NO^+ nebo NO-ONO_2), mohou projevit svůj elektrofilní charakter a spojují se s příslušnými nukleofilními atomy aromatických uhlovodíků.

Podle Titova může být schema reakce



Úloha kyseliny dusičné je tedy v tom, že tato kyselina regeneruje nitroniový ion, který vzniká působením HNO_3 na HNO_2 .

Orientace zaváděné nitroskupiny

Poloha nitroskupiny, která vstoupila do aromatického jádra, závisí především na typu nitrované sloučeniny a v menší míře na složení nitrační kyseliny, na podmínkách nitrace atd.

Holleman (1924) uvádí složení produktů nitrace různých monotopických derivátů benzenu směsí kyseliny dusičné a sírové (tab. 2).

Složení produktů nitrace monoderivátů benzenu

Skupina na jádru	Obsah izomerů, %		
	ortho	meta	para
-F	12,4	stopy	87,6
-Cl	30,1	stopy	69,9
-Br	37,6	stopy	62,4
-J	41,1	stopy	58,7
-CH ₃	58,8	4,4	36,8
-CH ₂ Cl	40,9	4,2	54,9
-CHCl ₂	23,3	38,8	42,9
-CCl ₃	6,8	64,5	28,7
-COOC ₄ H ₅	28,3	68,4	3,3
-COOH	18,5	80,2	1,3
-NO ₂	6,4	93,2	0,25

Vliv teploty bude popsán v kapitolách, týkajících se přípravy jednotlivých nitrosloučenin.

Někdy má činidlo (na př. další komponenta obsažená v nitrační směsi mimo HNO₃) vliv na polohu nitroskupiny. Vyznačuje se tím zejména nitrace aminů. N-acylované deriváty se nitrují za jiných podmínek než volné aminy. Také druh acylskupiny má vliv na polohu nitroskupiny. Tyto deriváty se nitrují jinak samotnou kyselinou dusičnou a jinak v prostředí kyseliny sírové nebo za přítomnosti kyseliny octové. Holleman uvádí tyto výsledky nitrace anilinu a N-acylanilinu (Tab. 3):

Vedlejší reakce při nitraci

Nitrací je provázána vedlejšími reakcemi, které závisí na různých okolnostech: na typu nitrované sloučeniny, na složení nitrační kyseliny a na podmínkách nitrace.

Z vedlejších reakcí probíhají velmi intenzivně reakce **oxydační**, je-li k nim aromatické jádro citlivé (na př. oxydace fenolů na kyselinu šťavelovou, oxydace methylskupin homologů benzenu na karboxylové skupiny, oxydace naftalenu na kyselinu ftalovou atd.).

Podobně se snadno oxyduje jádro dosud nesubstituované nitroskupinou za vzniku fenolů. Proto při nitraci benzenu na nitrobenzen vzniká určité množství nitrofenolu a při nitraci toluenu určité množství nitrokresolu.

Protože vzniklá fenolová skupina usnadňuje vstup nitroskupinám, zvětšuje se poměrně značně jejich počet.

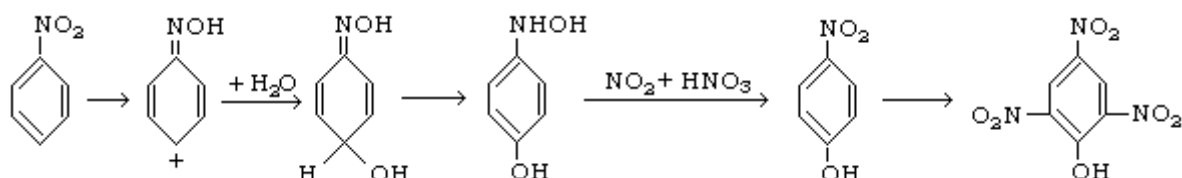
Složení produktů nitrace anilinu a N-acylanilinů různými nitračními směsmi

	Obsah izomerů, %		
	para	ortho	meta
<i>Nitrace kyselinou dusičnou:</i>			
anilinnitrát	56	4	40
N-acetylanilin (acetanilid)	58	42	-
N-benzylanilin (benzanilid)	60	40	-
N-oxalylanilin (oxanilid)	85	15	-
<i>Nitrace směsí kyseliny sírové a dusičné:</i>			
Anilin	50	1	49
N-acetylanilin (acetanilid)	92	8	-
N-benzylanilin (benzanilid)	93	7	-
N-oxalylanilin (oxanilid)	98	2	-
<i>Nitrace směsí kyseliny dusičné a octové:</i>			
Anilin	64	38	-
N-acetylanilin (acetanilid)	70	30	-
N-benzylanilin (benzanilid)	72	28	-
N-oxalylanilin (oxanilid)	79	21	-

Tak na př. při nitraci naftalenu na mononitronaftalen vzniká 0,5-3,5 % 2,4-dinitro- α -naftolu (Fierz, David a Sponagel; 1943). Titov zjistil roku 1947 v produktech nitrace benzenu dinitrofenol i kyselinu pikrovou, v produktech

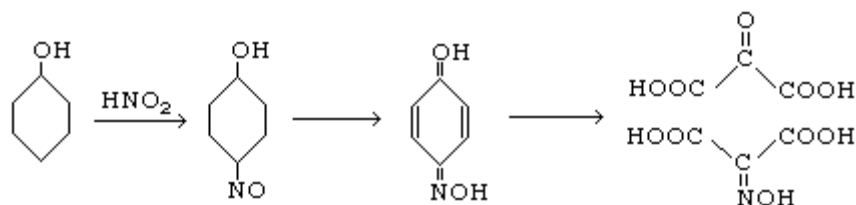
nitrace toluenu trinitro-m-kresol a v produktech nitrace chlorbenzenu trinitro-m-chlorfenol.

Podle Titova (1947-1949) vznikají fenoly z uhlovodíků působením nitrosylového iontu NO^+ . Vzniká nejprve nitroso-sloučenina, která dále reaguje:

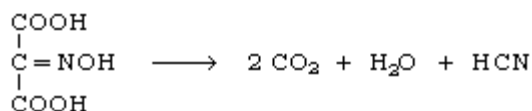


Oxydace a s ní spojený další rozpad molekuly může vést až ke vzniku vysoce nitrovaných alifatických sloučenin, jako je na př. tetranitromethan při nitraci toluenu nebo chlorpikrin při nitraci chlorbenzenu.

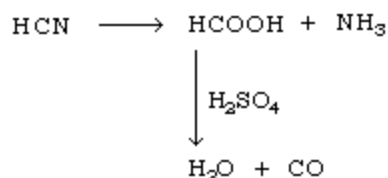
Mimo to mohou při nitraci probíhat isomerační pochody, které někdy vedou k dosti složitým reakcím. Jejich produktem bývá CO_2 , CO , NH_3 . Tyto reakce se projevují zvláště výrazně při nitraci fenolu. Jejich mechanismus objasnil Seyewetz (1909): Fenol působením kyseliny dusité, přítomné v kyselině dusičné, podléhá nitrosaci. Nitrosofenol se isomeruje na oxim chinonu a ten se oxyduje v místě dvojných vazeb za tvorby kyseliny mesoxalové a jejího oximu:



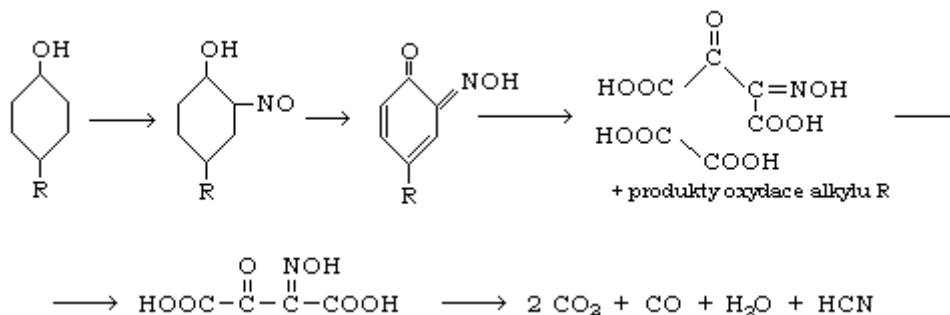
Oxim se dále rozkládá a uvolňuje kyanovodík:



Kyanovodík se hydrolysuje za tvorby kyseliny mravenčí a amoniaku. Kyselina mravenčí se v koncentrované kyselině rozpadá a uvolňuje CO :

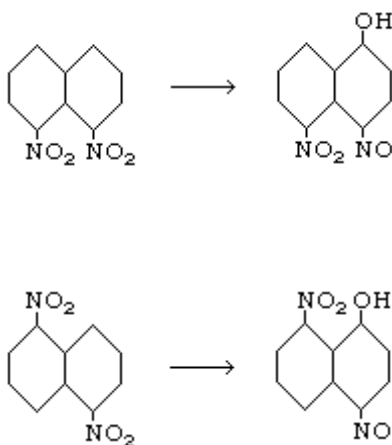


Je-li poloha para ve fenolu obsazena, tvoří se oxim o-chinonu a reakce probíhá podobně za vzniku kyseliny šťavelové a oximu kyseliny dioxyjantarové, který se rozpadá za uvolnění HCN:

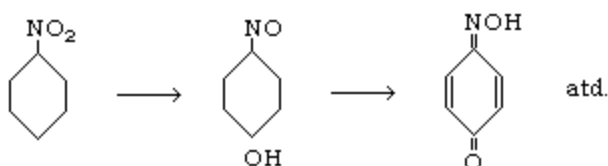


Při nitraci dimethylanilinu vzniká p-nitrosodimethylanilin a řadou obdobných reakcí pak i HCN.

Podle Seyewetze mohou podobně reagovat při nitraci i jiné látky než fenoly. Tento autor vychází z Graebeho pozorování (1899-1904), že nitronaftaleny se dýmavou kyselinou sírovou isomerují na nitrosofenoly:



Na základě toho Seyewetz soudí, že různé nitrosloučeniny s volnou polohou para nebo ortho mohou podlehnout isomeraci podle schematu



Pascal (1825) skutečně zjistil, že v odpadní kyselině po nitraci naftalenu na dinitronaftalen je obsaženo 0,001-0,002 % NH_3 , přepočteno na naftalen vzatý do reakce.

C. Méně používané metody nitrace

C. MÉNĚ POUŽÍVANÉ METHODY NITRACE

Nitrace kyselinou dusičnou nebo její směsí s kyselinou sírovou bude popsána hlavně na příkladech v technologické části. Méně běžné metody, které mají anebo mohou mít praktický význam, budou popsány v této kapitole.

Nitrace zředěnou kyselinou dusičnou

Konovalov nitroval (1893-1899) zředěnou 6,5-19 %ní kyselinou dusičnou v zatavených trubicích za teploty 120-130 °C parafinické uhlovodíky.

Z normálních uhlovodíků získal sekundární nitrosloučeniny a výtěžkem 40 % (2-nitrohexan z hexanu) až 49-52 % (2-nitrooktan z oktanu). Aromatické uhlovodíky s alifatickou skupinou daly za těchto podmínek deriváty s nitrovaným bočním řetězcem. Na příklad z ethylbenzenu působením 12,3 %ní kyseliny dusičné za teploty 105-108 °C vzniká fenylnitroethan ve 44 %ním výtěžku.

Optimální jsou výtěžky při použití 13 %ní kyseliny.

Podobně se nitrují uhlovodíky polymethylenové. Aromatické uhlovodíky (na př. benzen) se za těchto podmínek nenitrují.

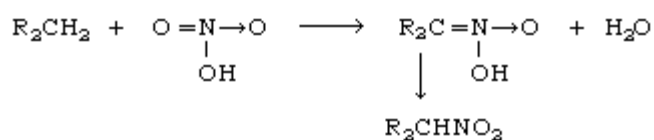
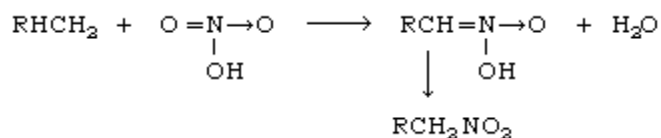
Nejlépe se nitruje uhlík terciární (=CH), o něco hůře uhlík sekundární (=CH_2) a nejobtížněji uhlík primární (-CH_3). Vedle nitrosloučenin vznikají také oxidační produkty, např. kyseliny.

V těchto klasických výzkumech pokračoval Markovnikov (1898) a Nametkin (1908). Nametkin došel k těmto závěrům:

- 1.** V určitých mezích výtěžek nitrace nezávisí na koncentraci kyseliny dusičné, nýbrž na jejím množství; např. 47,5 %ní kyselina dusičná (spec. váha 1,3 g/cm³) dává stejné výtěžky jako 13,5 %ní kyselina (spec. váha 1,075 g/cm³).
- 2.** Rychlost nitrační reakce závisí na teplotě, tlaku a koncentraci kyseliny. Se stoupající teplotou a tlakem vzrůstá rychlost reakce, a to tím více, čím je kyselina silnější.

3. Množství použité kyseliny má vliv na směr reakce. Delší působení nadbytečné kyseliny dusičné za vysoké teploty vede ke vzniku oxidačních produktů.

Nametkin si představuje mechanismus nitrace takto:



Nejdříve se podle Nametkina tvoří labilní formy s vazbou -C=N a ty se pak isomerují na nitrosloučeniny.

Nitrace parami kyseliny dusičné

Nitrace parafinických uhlovodíků může být provedena v plynné fázi parami kyseliny dusičné při teplotě 410-430 °C. Hass, Hodge a Vanderbilt (1936 až 1940) publikovali sérii prací o tomto tematů.

Působením vysoké teploty při reakci se štěpí řetězce uhlovodíků a vznikají kratší řetězce, na př. nitromethan a nitroethan. Jmenovaní autoři získali při nitraci n-pentanu za teploty 400 °C tyto produkty:

nitromethan	1,1 %
nitroethan	7,2 %
1-nitropropan	13,8 %
1-nitrobutan	12,0 %
1-nitropentan	20,6 %
2-nitropentan	20,8 %
3-nitropentan	23,0 %

Jak je patrné z tabulky 4, vede podle výsledků nitrace butanu při různých teplotách vyšší teplota ke vzniku kratších nitroparafinů.

Složení produktů nitrace butanu při různých teplotách

Teplota, °C	Nitro- methan, %	Nitroethan %	1-Nitro- propan, %	2-Nitro- propan, %	1-Nitro- butan, %
395	2,1	12,7	4,9	4,9	30,5
393	6,0	19,0	7,0	41,0	27,0
445	5,9	18,2	6,5	37,0	31,8
450	2,0	25,0	7,0	28,0	31,0

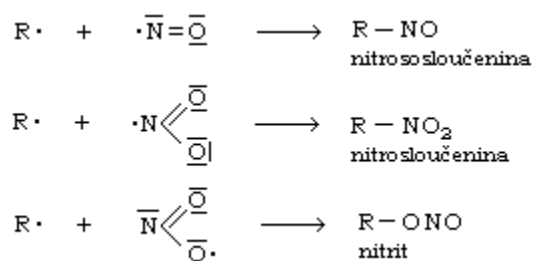
Se zvyšováním teploty roste množství primárního nitropropanu v poměru k sekundárnímu.

Pokud jde o mechanismus nitrace parafinických uhlovodíků kyselinou dusičnou, předpokládá Titov (1937-1948), že činidlem, nitrujícím alifatický řetězec, jsou kysličníky dusíku NO_2 a NO . Úkolem kyseliny dusičné je regenerovat kysličník dusičitý oxidací nižších kysličníků dusíku, vznikajících při reakci.

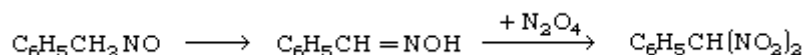
Kromě toho Titov předpokládá, že nitrační reakce je reakcí volných radikálů. V prvním stadiu se vlivem nitračního činidla uhlovodík přeměňuje ve volný radikál:



Volný radikál reaguje s kysličníky dusíku, které jsou přítomny rovněž ve formě volných radikálů :



Nitrososloučenina vznikající podle schématu (b) může poskytnout dinitroderivát, na př.:

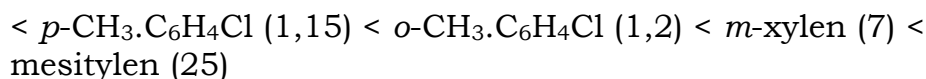
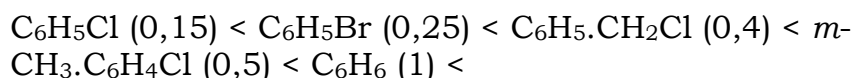


Titov ve svých pokusech dokázal, že nitrace aralkylů může vést nejen k α -mono-nitroderivátům, ale i k α -dinitroderivátům.

Nitrace kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu nebo kyseliny octové

Pictet a Généquand popsali (v práci, citované na str. 32) nitraci směsí kyseliny dusičné s kyselinou octovou nebo acetanhydridem. Další pokusy prováděl Konovalov (1905) a zjistil, že aromatické uhlovodíky s bočným řetězcem se uvedenou směsí nitrují hlavně na tomto řetězci. Správnost výsledků, uváděných Konovalovem, potvrdil Šorygin a Sokolovová (1930).

Tronov, Kamaj a Kovalenko (1928) zkoumali po prvé kinetiku nitrace aromatických uhlovodíků směsí kyseliny dusičné a acetanhydridu. Zjišťovali rychlost nitrace různých aromatických sloučenin a sestavili řadu sloučenin podle stoupající rychlosti (v závorce je uvedena poměrná rychlost za předpokladu, že pro benzen je rovna 1) :



Menke (1925) dospěl výzkumem nitrace aromatických uhlovodíků směsí kyseliny dusičné a acetanhydridu k názoru, že anhydrid nepůsobí jen dehydratačně, ale i katalyticky.

Menke a po něm Spiegel, Haymann (1926) a Bacharach (1931-1933) zkoumali průběh nitrace směsí kovových dusičnanů s kyselinou octovou nebo acetanhydridem. Zjistili, že nitračně působí pouze dusičnany železa, mědi, niklu, kobaltu a hliníku, které snadno disociují.

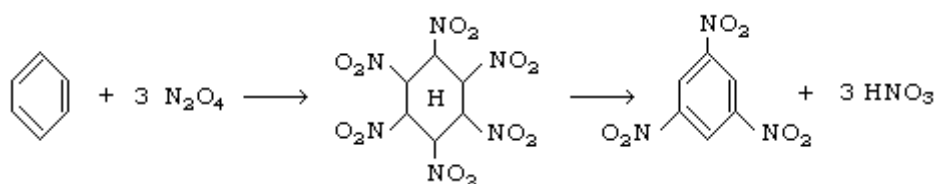
Nitrace kyslíčným dusičným

Aromatické sloučeniny. O nitraci aromatických sloučenin kyslíčným dusičným se zmiňuje již Hasenbach roku 1871. Uvádí, že působením N_2O_4 ($\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$) na benzen po 7 dní při normální teplotě vzniká nitrobenzen vedle kyseliny šťavelové (Leeds, 1880-1881). Mimo to dokázal v reakčních produktech kyselinu pikrovou. Působením N_2O_4 na toluen vznikají vedle nitrotoluenu nitroderiváty fenolu a kyseliny benzoové. Podobně se nitruje naftalen a poskytuje rovněž nitroderiváty a nitrohydroxyderiváty.

Liebermann a Lindenmann (1880) a Meisenheimer (1904) získali za použití N_2O_4 při teplotě 10-15 °C nitroderiváty anthracenu.

Wieland (1921) zjistil při studiu působení kysličníku dusičitého na benzen (při 80 °C), že vedle oxidačních produktů (kyseliny šťavelové, CO_2) vzniká také 1,3,5-trinitrobenzen a kyselina pikrová. Mononitrobenzen nevznikal, ačkoliv velké množství benzenu zůstalo reakcí nedotčeno.

Wieland soudí, že benzen v prvním stadiu reakce aduje 6 molekul NO_2 podobně jako při reakci s Cl_2 a Br_2 na světle. Vzniklý hexanitrocyklohexan přechází za odštěpení tří molekul HNO_2 na 1,3,5-trinitrobenzen:



Nitrací fenolu při nízké teplotě pomocí N_2O_4 vzniká směs o- a p-nitrofenolu. Battegay a Kern (1928) získali působením kysličníku dusičitého na methylanilin p-nitro-N-nitrosomethylanilin a při užití přebytku kysličníku dusičitého 2,4-dinitromethylanilin. Z dimethylanilinu byly získány p-nitroso- a p-nitrodimethylanilin nebo přebytkem nitračního činidla 2,4-dinitrodimethylanilin. Podobné výsledky dostali Schaarschmidt, Balcerkiewicz a Gante (1925).

Rozsáhlejší práce v oboru nitrace aromatických sloučenin kysličníkem dusičitým prováděli Šorygin a Topčijev (1934-1938) a od roku 1939 samostatně Topčijev.

Nejdůležitější jsou tyto výsledky jejich prací:

- 1.** Benzen a naftalen se nitruje při teplotě 18-20 °C do prvního stupně. Při teplotě od 60 °C vznikají i vyšší nitroderiváty. Ozařování ultrafialovými paprsky nemá vliv na výtěžek reakce.
- 2.** Při nitraci aromatických sloučenin s postranním řetězcem vzniká směs mononitrosoučenin substituovaných buď na jádře, nebo na řetězci. Vzniká větší množství derivátů substituovaných na jádře (na př. z toluenu při teplotě 14-15 °C se získá 46 % nitrotoluenů a 9 % fenylnitromethanu).

Výtěžnost nitrace se zlepšuje ozařováním ultrafialovými paprsky (na př. z *m*-xylynu bez ozáření vznikne 81 % nitrosoučenin, při ozáření vzroste výtěžek na 99 %).
- 3.** Fenoly se snadno nitrují na dinitroderiváty a trinitroderiváty.

4. Nitraci aminů vznikají částečně sloučeniny nitrované na jádře a částečně nitroderiváty fenolů (na př. z anilinu vznikne malé množství p nitranilinu, ale většinou 2,4-dinitrofenol).

5. Obtížněji se nitrují heterocyklické sloučeniny (na př. z chinolinu za teploty 95-100 °C vzniká 11 % mononitrochinolinu, za teploty 155-160 °C získáme 10-12 % dinitrochinolinu, z pyridinu za teploty 115-120 °C vzniká 6 % β-nitropyridinu).

Parafinické uhlovodíky. T. Urbański a M. Słoń (1936-1938) zjistili, že normální parafinické uhlovodíky od ethanu až k n-nonanu lze s dobrým výtěžkem nitrovat v plynné fázi kyslíčným dusičitým.

Uvedení autoři nitrovali normální uhlovodíky za použití **velkého nadbytku kyslíčného dusičitého**. Zjistili, že čím delší je řetězec, tím nižší je teplota, při které je výtěžek maximální.

Současně s délkou řetězce roste i výtěžnost reakce. Při nitraci propanu a vyšších uhlovodíků získáme směs mononitrosloúčenin a dinitrosloúčenin.

Poměr mononitroderivátů a dinitroderivátů v produktu je obvykle 60 : 40. Nejdůležitější údaje, uváděné jmenovanými autory, jsou sestaveny v tab. 5.

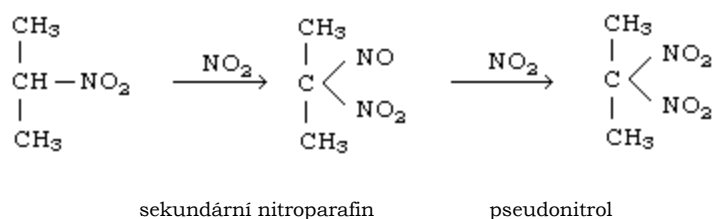
Tabulka 5

Závislost výtěžku nitrace na délce řetězce nitrovaného parafinického uhlovodíku

Uhlovodík	Teplota (minimální), °C	Výtěžek, %
Ethan	250	do 20
Propan	220	do 30
n-Butan	200	do 30
n-Pentan	200	do 40
n-Hexan	200	do 50
n-Heptan	200	do 60
n-Oktan	200	do 60
n-Nonan	180	do 80

Mononitrosloúčeniny jsou většinou primární, sekundárních nitrosloúčenin je málo, což lze vysvětlit tím, že vlivem nadbytku kyslíčného dusičitého

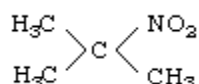
přecházejí v pseudonitroly, které podléhají oxydaci na monotopické dinitroderiváty podle rovnice:



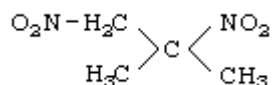
Kromě produktů nitrace získáme také oxydační produkty - aldehydy, mastné kyseliny a kyseliny nitrolové.

Nitrujeme-li parafinické uhlovodíky kyslíčnickem dusičitým za přebytku uhlovodíku, vzniká nejvíce sekundárních a méně primárních nitrosloučenin; tento zjev vysvětlil Titov (1949) v práci, věnované nitraci n-pentanu za teploty 260-270 °C (bral 1 mol N₂O₄ na 3 moly n-pentanu).

Při nitraci uhlovodíku obsahujícího skupinu ≡CH probíhá nitrace především na této skupině a poskytuje terciární nitrosloučeninu; na př. isobutan (podle T. Urbaňského, M. Šlona a J. Wolnického) dává terciární nitroisobutan



Mimo to vzniká, určité množství dinitrosloučeniny primární a terciární nitroskupina) :



Titov (1948) důkladně prozkoumal průběh nitrace alifatického radikálu arylalifatických uhlovodíků kyslíčnickem duaičitým. Zjistil, že na př. při nitraci toluenu může vzniknout fenyldinitromethan vedle fenylnitromethanu. Vznik prvního podporuje nízká teplota (tab. 6).

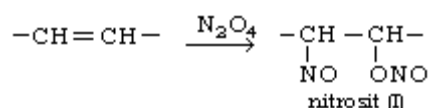
Výsledky nitrace 1000 ml toluenu kyslíčnickem dusičitým v závislosti na teplotě

Teplota nitrace, °C	Množství získaného fenylnitromethanu, g	Množství získaného fenyldinitromethanu, g
20	23,5	5,0
70	6,8	15,9
95	1,4	13,4

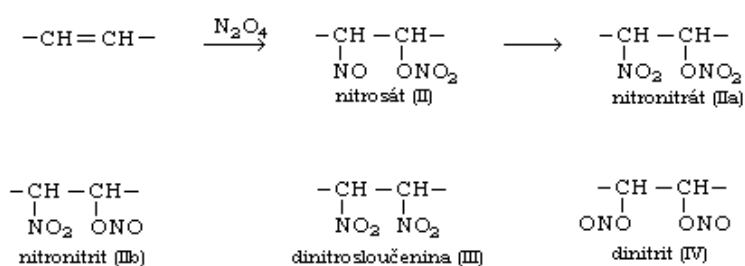
Podle Titova si lze představit vznik fenyldinitromethanu podle schématu uvedeného na str. 46.

Nenasycené uhlovodíky. **Olefinické uhlovodíky** adují kyslíčnick dusičitý nebo dusitý na dvojnou vazbu.

Adicí kyslíčnicku dusitého vzniká nitrosit (čili nitrosonitrit) (I):



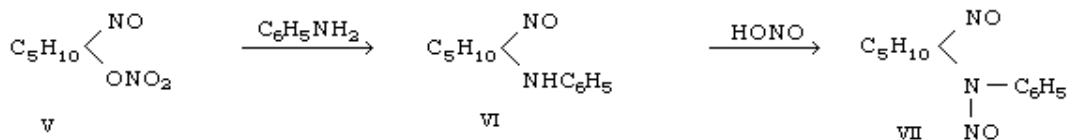
Adicí kyslíčnicku dusičitého dostaneme nitrosáty (čili nitrosonitráty) (II), dále dinitrosloučeníny (III) i dinitrity (IV). Nitrosáty (II) se mohou oxydovat na nitronitráty (IIa).



Guthrie (1860) připravil první nitrosát působením kyslíčnicků dusičitého na amylen. Wallach (1887) zjistil, že jde o skutečnou sloučeninu, kdežto produkt reakce amyleny a N_2O_3 není přesně definovatelný.

Redukcí nitrosátu amyleny nevzniká amin, nýbrž pouze amoniak. Wallach na základě dále uvedených pokusů navrhl pro látku strukturu (V).

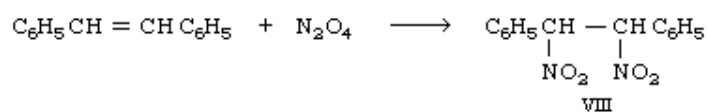
Při zahřívání nitrosátu amyleny (V) s anilinem v alkoholickém roztoku vzniká amylennitrosoanilid (VI), který působením kyseliny dusité dává N-nitrososloučenínu (VII):



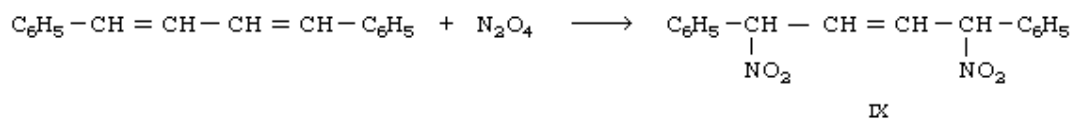
bod tání 140-141 °C

Wallach používal často těchto reakcí k identifikaci terpenů, které dávají přesně definované krystalické nitrosáty a nitrosity.

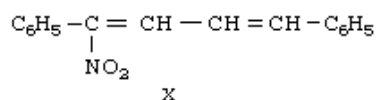
Děmjanov (1899-1934) velmi podrobně zkoumal působení N_2O_3 , N_2O_4 a N_2O_5 na olefinické uhlovodíky. Zjistil, že vznikají také estery glykolu a nitrosloučeniny. Podle Wielanda (1903-1921) působením N_2O_4 na stilben vzniká dinitrostilben (VIII):



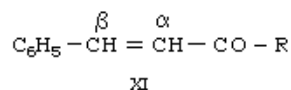
Adice N_2O_4 na sloučeniny s konjugovanými dvojnými vazbami probíhá analogicky jako adice chloru na tyto látky. Na př. 1,4-difenylbutadien dává 1,4-difenyl-1,4-dinitrobutylen-2 (IX):



Další analogie s chlorderiváty, objevená Wielandem, je v tom, že se ze sloučeniny (IX) působením alkoholického roztoku KOH odštěpuje molekula HNO_2 a vzniká 1,4-difenyl-1-nitrobutadien (X):

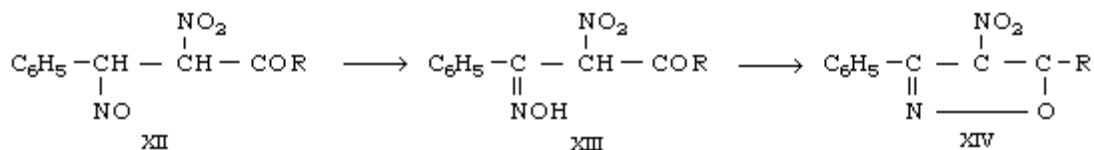


Dále zjistil Wieland, že působením N_2O_3 nebo N_2O_4 na nenasycené sloučeniny obsahující karbonylovou skupinu obecného vzorce

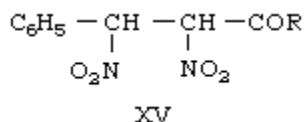


dostaneme tři typy sloučenin:

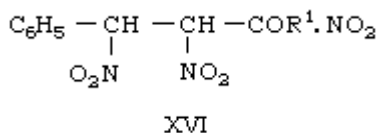
1. Působením N_2O_3 vzniká nejdříve sloučenina (XII), která se isomeruje na oxim (XIII) a ten odštěpením vody přejde v isoxazol (XIV):



2. N_2O_4 se aduje za vzniku dinitrosloučeny (XV):



3. Působením N_2O_4 podléhá nitraci radikál R, vázaný na karbonylovou skupinu :

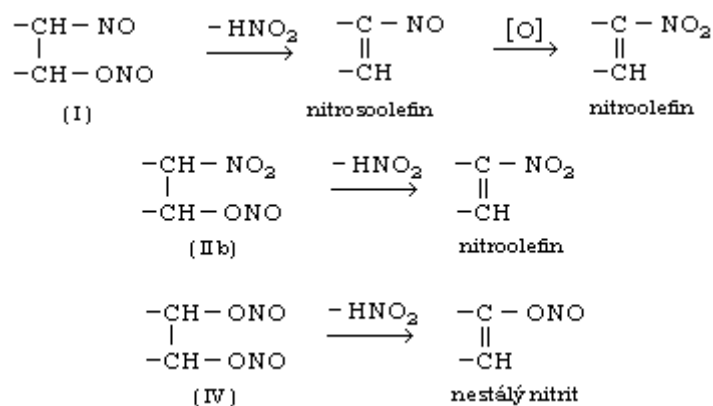


Zde R^1H je rozepsané R.

Četné pokusy, týkající se reakcí kyslíčků dusíku s olefiny, konali Děmjánov a Sidorenko (1909-1934); produkty, které dostali, byly typu IIa a III.

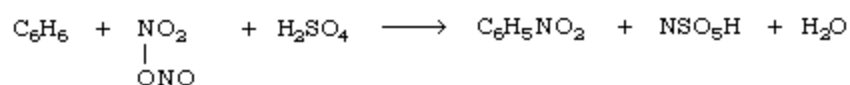
Schaarschmidt a Hoffmeier (1925) zjistili, že působením N_2O_4 na nenasycené uhlovodíky se získá směs látek typu I, II, III a IV.

Ze všech těchto sloučenin jsou stále jedině dinitrosloučeny typu III. Ostatní podléhají rozkladu podle schémat:

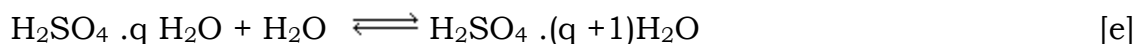
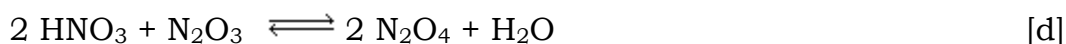
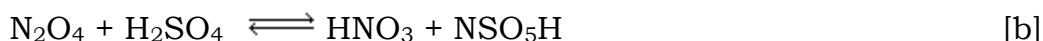
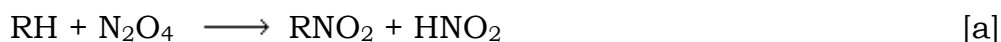


Podle Battegaye (1928) probíhá nitrace kyslíčnickem dusičitým v přítomnosti kyseliny sírové tak, že se nejdříve tvoří adiční produkt H_2SO_4 s aromatickým uhlovodíkem. Battegay předpokládá, že kyselina sírová působí aktivačně na aromatické jádro, podobně jako chlorid hlinitý nebo železitý, který aktivuje benzen při Friedelově-Craftsově reakci nebo při chloraci (Battegay bezpečně zjistil, že benzen se snadněji chloruje v přítomnosti kyseliny sírové než v přítomnosti FeCl_3).

Benzen aktivovaný kyselinou sírovou aduje N_2O_4 , který podle Battegaye má formu "nitrosylnitritu" $\text{NO}_2\text{.ONO}$. Tvoří se adiční produkt, který se působením nadbytku kyseliny sírové rozpadá za vzniku nitrosloučeniny a kyseliny nitrosylsírové:



Titov a jeho spolupracovníci (1936-1937) uvádějí tento mechanismus nitrace aromatických sloučenin kyslíčnickem dusičitým v přítomnosti kyseliny sírové:



Úhrnná rovnice je :



Základem tohoto schematu je poznatek, že nitrace aromatických sloučenin v uvedeném činidle závisí na nasycení volných valencí kyseliny sírové kyselinou dusitou a vodou. Aby se plně využilo N_2O_4 , musí být poměr mezi množstvím volné kyseliny sírové a množstvím vody $(n-1) : (m+1)$ na konci reakce stejný nebo větší než určitá, pro každou nitrovanou sloučeninu charakteristická hodnota.

Pro benzen je hodnota poměru 4 : 1, pro chlorbenzen 5 : 1 a pro toluen 1,8 : 1.

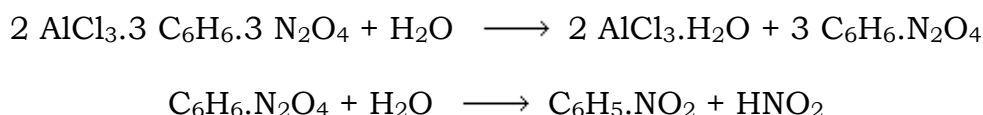
Použitím 1,1 molu N_2O_4 v 45%ním oleu získal Titov z jednoho molu benzenu dinitrobenzen (teplota při smíšení komponent je 5-15 °C po 3 hodiny, potom ohříváno 1 hodinu na teplotu 100 °C) a výtěžkem 97-98 % z theoretického množství.

Podobně byl z nitrotoluenů působením roztoku N_2O_4 v oleu získán 2,4-dinitrotoluen a výtěžkem 98 % theorie. 2,4-Dinitrotoluen lze podle Titova převést v 2,4,6-trinitrotoluen s výtěžkem 85 % z theoretického množství.

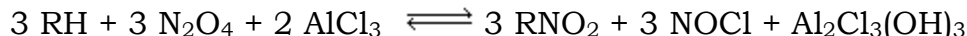
Nitrace kyslíčnickem dusičitým za přítomnosti Friedelova-Craftsova katalysátoru

Schaarachmidt (1924) zkoumal nitraci aromatických uhlovodíků kyslíčnickem dusičitým za přítomnosti chloridu hlinitého nebo železitého.

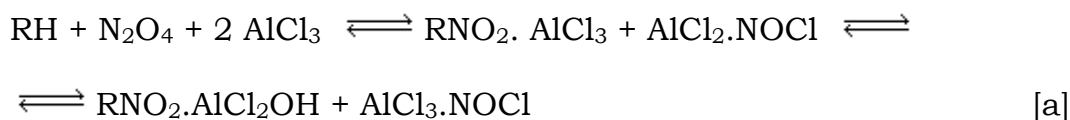
Benzen tvoří s N_2O_4 a $AlCl_3$ za teploty okolo $10\text{ }^\circ\text{C}$ červeně zbarvený komplex, který se rozpadá přidávkem vody a uvolňuje menší množství chlorbenzenu. Podle Schaarachmidta má tato sloučenina složení $2 AlCl_3 \cdot 3 C_6H_6 \cdot 3 N_2O_4$ a při zahřátí na teplotu $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$ se přesmykuje a dále po zředění vodou uvolňuje nitrobenzen:



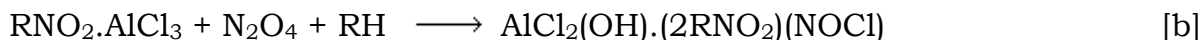
Podle Titova (1937) je mechanismus této reakce jiný, zvláště při zahřívání uhlovodíku a kyslíčnickem dusičitým a $AlCl_3$ probíhá tato reakce :



Vznikající nitrosloučenina, nitrosylchlorid a zásaditý chlorid hlinitý tvoří četné adiční produkty, které jsou mezi sebou v rovnováze:

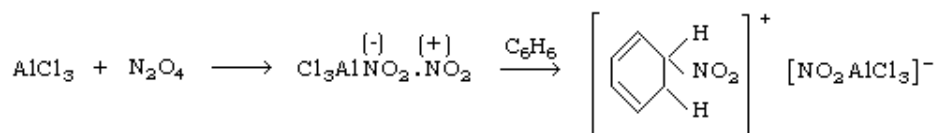


a dále :



Při zahřátí disociují komplexy opět ve své komponenty.

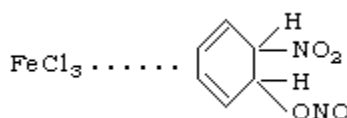
Aktivační působení chloridu hlinitého vysvětluje Titov tím, že chlorid hlinitý je koordinacně nenasycený a působí silně polarisačně na molekuly nitrované látky:



Vodík, který je vázán na uhlík s nitroskupinou, se snadno odštěpuje a vzniká nitrobenzen.

Titov používal této metody nitrace: Směs uhlovodíku s chloridem hlinitým nasýtil kyslíčnickem dusičitým. Proběhla exothermická reakce, při které se AlCl_3 rozpouštěl (po jeho rozpuštění intenzita reakce slábla). Směs dále nasýtil kyslíčnickem dusičitým až do 95 % z theoreticky potřebného množství a nezreagovalý NO_2 odstranil proudem CO_2 . Potom oddělil kapalnou fázi - nitrosloučeninu - od tuhé soli hliníku. Výtěžek nitrosloučeniny byl 88 % z theoretického množství při použití toluenu a 96 % při použití chlorbenzenu.

Bogdanov (1933) zkoumal nitraci aromatických sloučenin kyslíčnickem dusičitým v přítomnosti chloridu železitého. Předpokládal, že v prvním stadiu reakce vzniká komplex



Vhánění chloru do směsi nitraci aktivuje, protože chlor usnadňuje rozpad komplexu za vzniku nitrobenzenu a chloridu železitého, který opět vstupuje do reakce.

Z novějších prací je nutno připomenout pokusy Topčijevovy (1949) o použití fluoridu boritého jako katalysátoru nitrace kyslíčnickem dusičitým. Při teplotě 55-60 °C bral 0,5 molu N_2O_4 na 1 mol benzenu a dostával 18 %ní výtěžky.

Nitrace kyslíčnickem dusičitým za přítomnosti silikagelu

McKee a Wilhelm (1936) zjistili, že nitrace benzenu kyslíčnickem dusičitým v plynné fázi probíhá s maximálním výtěžkem při teplotě 310 °C. Výtěžek v přítomnosti aktivovaného SiO_2 je větší než bez použití katalysátoru a může dosáhnout až 83,6 %. Vzniká rovněž nitrofenol, jehož obsah v produktu s teplotou roste a při 330 °C je hlavním produktem reakce. Uvedení autoři soudí, že katalytické působení silikagelu nespočívá jen ve vázání vznikající vody a je působením specifickým.

Nitrace kyslíčnickem dusičitým při ozáření

Gorislavec (1943) dokázal, že nitrace benzenu nebo nitrobenzenu kyslíčnickem dusičitým probíhá snadno při ozáření paprsky určité délky, které aktivují NO_2 .

Benzen se kvantitativně nitruje při teplotě 55-60 °C, ozáříme-li jej paprsky 4000-7000 Å. Maximálního výtěžku dinitrobenzenu lze dosáhnout ozářením paprsky s délkou vlny 1800-2900 Å.

Nitrace anorganickými dusičnany

Topčijev (1949) publikoval kromě prací o nitraci dusičnany některých kovů ve směsi a acetanhydridem nebo kyselinou octovou (str. 46) výsledky podrobných výzkumů nitrace kovovými dusičnany v přítomnosti AlCl_3 , FeCl_3 , SiCl_4 a BF_3 .

Ukázalo se, že všechny dusičnany působí nitračně. Topčijev sestavil zkoumané dusičnany do řady podle zmenšující se nitrační aktivity k benzenu v přítomnosti AlCl_3 :



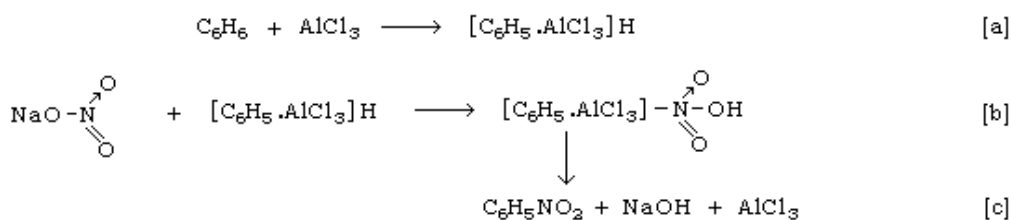
Při použití KNO_3 byl výtěžek nitrace na nitrobenzen 70 % přepočteno na zreagovalý benzen a asi 38 % přepočteno na použitý dusičnan draselný. Při použití NaNO_3 byl výtěžek 73 %, což odpovídá výtěžku 34 % po přepočtení na použitý dusičnan sodný.

Nejúčinnější z katalysátorů byly AlCl_3 a BF_3 . Slaběji působil FeCl_3 a nejslaběji SiCl_4 .

Reakce probíhá nejlépe za normální teploty v přítomnosti nadbytku aromatického uhlovodíku.

Zajímavou vlastností této metody nitrace je, že ji neprovázejí oxydační procesy. Může mít proto praktické použití.

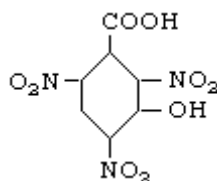
Topčijev vyslovil hypotesu o mechanismu nitrace dusičnany v přítomnosti AlCl_3 nebo BF_3 . Chlorid hlinitý aktivuje benzen a vzniká adiční produkt podle rovnice [a]. Produkt reaguje s dusičnanem sodným podle rovnice [b] a takto vzniklá sloučenina se dále rozpadá za vzniku nitroderivátu:



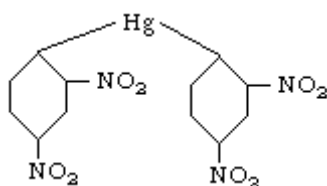
Nitrace kyselinou dusičnou za přítomnosti dusičnanu rtuťnatého

Holdermann (1906) zjistil katalytické působení dusičnanu rtuťnatého na průběh nitrace anthrachinonu kyselinou dusičnou. O něco později Wolffenstein a Böters (1913) pozorovali, že dusičnan rtuťnatý má specifický vliv na tvorbu produktů při nitraci benzenu. Bylo zjištěno, že při určité koncentraci kyseliny dusičné vznikají především nitrofenoly (reakce “hydroxynitrační”).

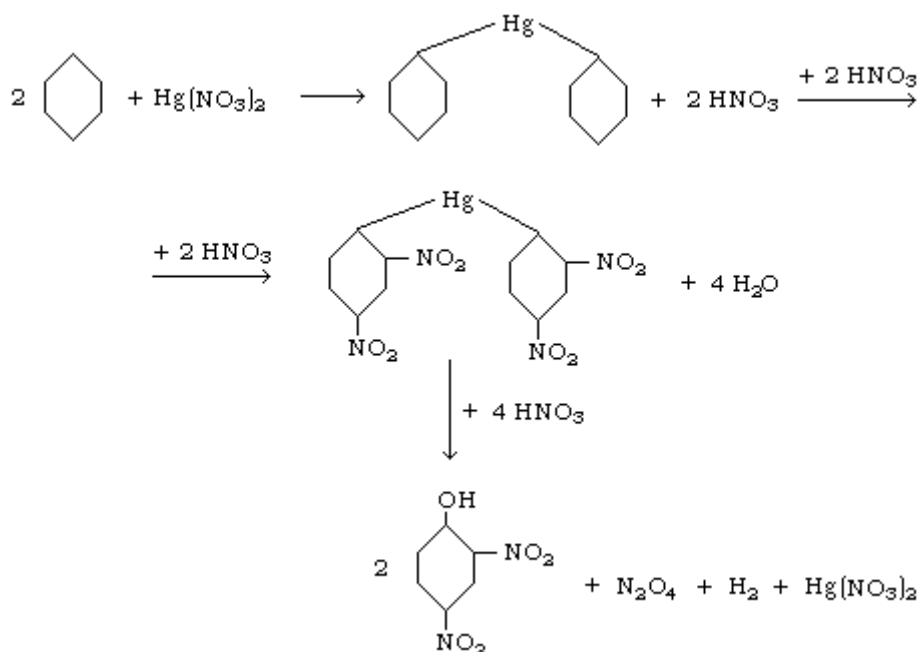
V dalších pracích zjistil Wolffenstein, že hydroxyskupinu je možno tímto způsobem zavést do aromatického jádra nejen u benzenu, ale také u jeho derivátů. Na příklad kyselina benzoová v přítomnosti dusičnanu rtuťnatého dává kyselinu trinitro-*m*-hydroxybenzoovou:



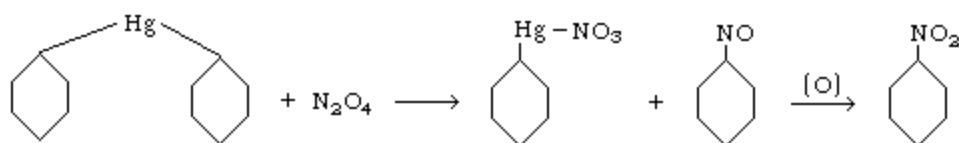
Broders (1919) získal z nitračních produktů organortuťnatou sloučeninu které připisuje tuto strukturu :



Desvergnés (1929) na základě tohoto poznatku předpokládal toto schema nitrace v přítomnosti dusičnanu rtuťnatého:

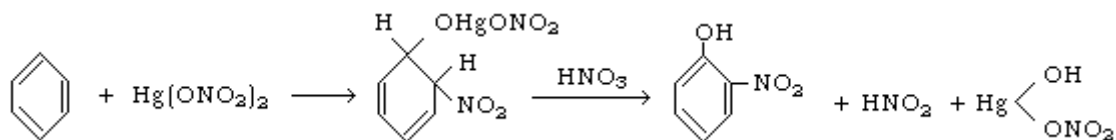


Kromě nitrofenolu vzniká také nitrobenzen, což Desvergues vysvětluje reakcí

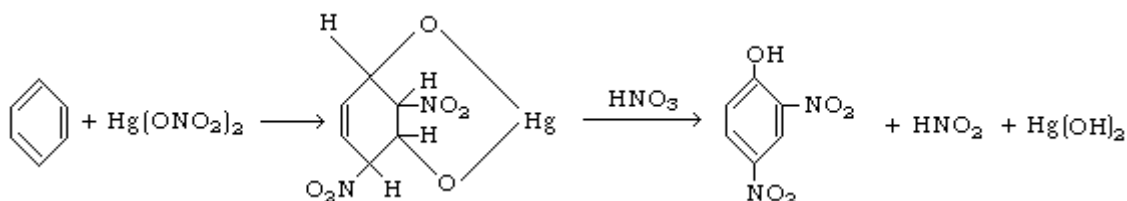


Zacharov kritisoval tyto theorie, poněvadž v nich našel řadu nepřesností. Upozornil na to, že při reakci se neuvolňuje vodík. Ježto dále množství kyslíčnicku dusičitého ke konci reakce je větší než na počátku mělo by platit, že ke konci procesu probíhá zvláště intenzivně druhá reakce a výtěžek nitrobenzenu roste, což nebylo pokusy dokázáno.

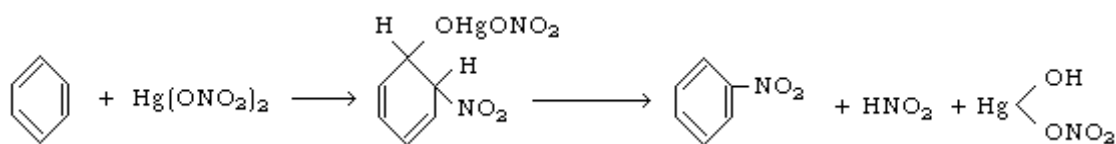
Na základě vlastních pokusů navrhl Zacharov jiné reakční schéma. Domnívá se, že katalysátor především oslabuje pevnost vazeb benzenového jádra, ruší dvojnou vazbu a aduje se celý:



nebo



Mononitrobenzen pak vzniká reakcí



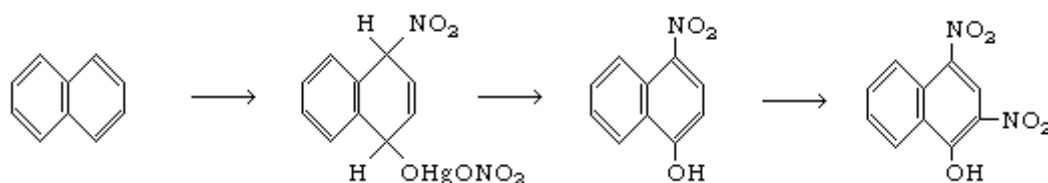
Zacharov zjistil, že hydroxynitrace probíhá nejlépe s 60 %ní kyselinou dusičnou.

Davis (1921-1922) a po něm Blechta a Pátek (1927) zjistili, že při nitraci toluenu v přítomnosti dusičnanu rtuťnatého lze kromě nitrotoluenů získat také trinitro-*m*-kresol a kyselinu *p*-nitrobenzoovou. Mechanismus reakce vysvětlují tak, že se nejprve tvoří adiční sloučenina toluenu se solí rtuti. Tento komplex se působením kyseliny dusičné rozkládá a aktivovaný uhlíkový se při tom okamžitě nitruje.

Nitrace *m*-xylynu podle Choleva a Ejtingona (1932) vede ke kyselině 4-nitro-3-methylbenzoové. Zde rovněž napomáhá dusičnan rtuťnatý oxydaci methylskupiny.

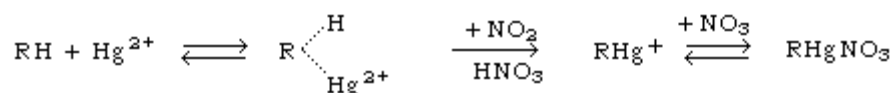
Davis se svými spolupracovníky (1921-1922) zjistili, že chlorbenzen podléhá rovněž hydroxynitraci 65 %ní kyselinou dusičnou, při čemž vzniká vedle chlornitrobenzenu také trinitro-*m*-chlorfenol; naftalen ve zředěné kyselině, na př. 56 %ní, dává 2,4-dinitro- α -naftol vedle 2-nitro- α -naftolu.

Davis objasňuje mechanismus schematem v zásadě shodným s dříve uvedeným schematem podle Zacharova:

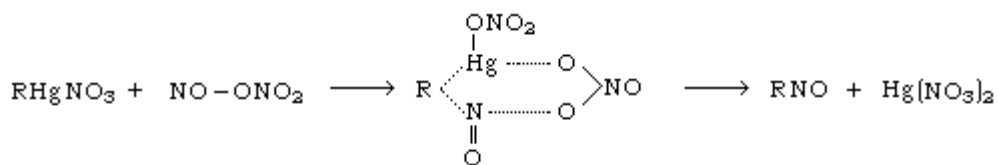


Nejpravděpodobnější a nejúplnější vysvětlení reakce navrhli Titov a Laptěv. Hlavně Laptěv sám (1944) a později společně a Titovem vyslovili názor (1948-1949), že nitrace v přítomnosti rtuťnatých solí probíhá po etapách :

1. Tvorba sloučenin rtuti a aromatickými uhlovodíky:

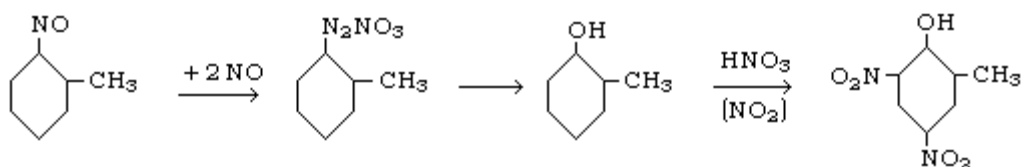


2. Vznik nitrosoderivátu z rtuřnatoaromatické sloučeniny působením N₂O₄:

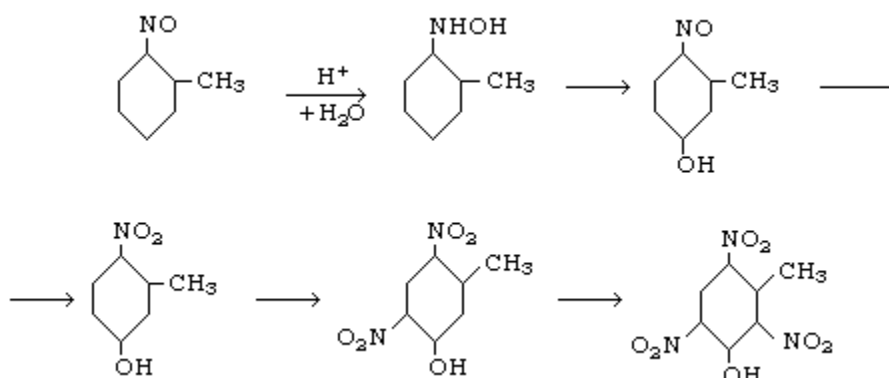


3. Oxydace nitrosoderivátu na nitroderivát reakcí s kyslíčnický dusíku a vodíkovým iontem.

Vznik nitroderivátu může být výsledkem bud obyčejné oxydace, nebo jiné, mnohem složitější reakce. Na příklad nitrosotoluen může přejít působením kyseliny dusité na diazoniumnitrát. Bamberger zjistil roku 1918, že nitrosobenzen může dát reakcí s HNO₂ benzendiazoniumnitrát. Rovněž aromatickortuřnaté sloučeniny dávají podle Bambergera (1897) a Něsmejanova (1939) působením N₂O₃ diazoniumnitráty, pravděpodobně přes nitrososloučeniny.



Titov a Laptěv uvádějí rovněž možnost reakcí za spolupůsobení vodíkového iontu, který vyvolává redukci nitrososloučeniny na derivát hydroxylaminu:



Mimo to mohou vznikat deriváty difenylaminu a p-dinitrotoluen:



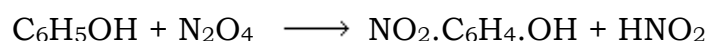
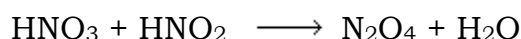
McKee (1927) zjistil, že přítomnost Hg(NO₃)₂ v kyseliné dusičné zvětšuje výtěžek nitrososloučeniny. Na př. působením kyseliny dusičné a Hg(NO₃)₂ vzniká z fenanthrenu nitrofenanthren s výtěžkem o 13 % větším než při použití samotné kyseliny dusičné. Podobně lze zvětšit výtěžek nitroderivátu

fenolu a a-naftolu, jestliže do zředěné kyseliny dusičné přidáme dusičnan rtuťnatý. Větší počet prací technologického charakteru se zabýval problémem použití metody hydroxynitrace pro výrobu kyseliny pikrové. Neměly však úspěchu. Zvláštnosti některých pokusů v průmyslovém měřítku jsou popsány dále v části věnované nitroderivátům fenolu.

Kyselina dusitá jako katalysátor nitrace a nitrační činidlo

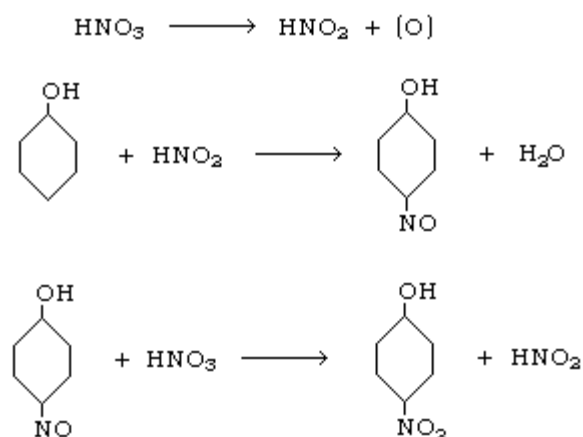
Martinsen (1907) v dříve citované práci o kinetice nitrace zjistil při nitraci fenolu kyselinou dusičnou, že přítomnost HNO_2 působí katalyticky na průběh reakce. Přítomnost HNO_2 je nutná pro zahájení reakce; dále se pak vlivem vedlejší reakce fenol oxyduje kyselinou dusičnou za uvolnění HNO_2 . Je tedy nitrace fenolu autokatalytickou reakcí.

Arnall předpokládal (1923-1924) na základě výzkumů nitrace fenolu, rozpuštěného v kyselině octové nebo alkoholu, že kyselina dusitá se z počátku tvoří jako produkt vedlejších reakcí, načež probíhají tyto pochody:



Reakce fenolu s kyselinou dusičnou prozkoumal podrobně Kartašev (1927 až 1930). Předpokládal tento mechanismus nitrace fenolu kyselinou dusičnou:

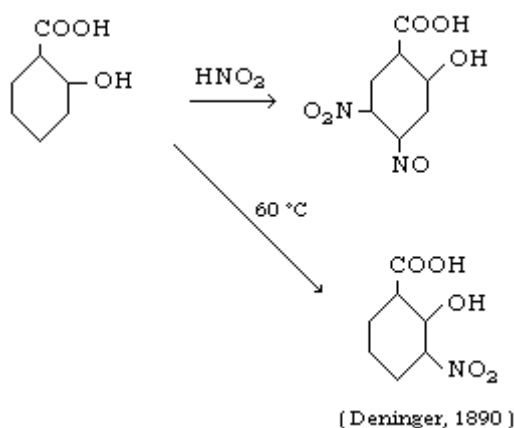
1. Nejprve oxyduje kyselina dusičná fenol a vzniká, kyselina dusitá.
2. Kyselina dusitá reaguje s fenolem za tvorby nitrosofenolu.
3. Nitrosofenol se oxyduje kyselinou dusičnou na nitrofenol a vzniká opět kyselina dusitá:



Zjistilo se, že přidavek kyseliny dusité snižuje teplotu nutnou k zahájení reakce. Stejný vliv má i přidavek *p*-nitrosofenolu. Také podíl močoviny v kyselině dusičné způsobuje zpomalení reakce. Podobné schema nitrace navrhl Veibel (1930).

Cohen a Wibaut podle již dříve citované práce (str. 33) zjistili o nitraci aromatických uhlovodíků směsí kyseliny dusičné s acethydridem, že i zde přítomnost kyseliny dusité působí katalyticky na průběh reakce. Koncentrace kyseliny dusité vzrůstá při reakci hlavně vlivem oxidačního působení kyseliny dusičné na uhlovodík.

Někdy může kyselina dusitá působit jako nitrační činidlo. Na př. z kyseliny salicylové vzniká působením HNO_2 kyselina nitrosalicylová:



Reakce probíhá pravděpodobně tak, že nejdříve vzniká nitrososlučenina a ta se potom oxidyduje na nitrosloucheninu.

Působení kyseliny dusité za přítomnosti peroxydu vodíku

Peroxyd vodíku tvoří s kyselinou dusitou nebo dusičnou několik typů perkyselin, ze kterých je **kyselina perdusitá** sloučeninou nejlépe popsanou. Bayer a Villiger (1901) upozornili na možnost získat tuto kyselinu působením ethylperoxydu na alkylnitrity. Raschig (1904) zkoumal působení peroxydu vodíku na kyselinu dusitou a zjistil, že jejich směs působí silněji oxidačně než jednotlivé složky.

Raschig připisoval produktu získanému působením H_2O_2 na HNO_2 neoprávněně strukturu kyseliny perdusičné HNO_4 . Schmidlin a Massini (1910) vysvětlili, že jde o kyselinu perdusitou HO-ONO . Podrobně zkoumal kyselinu perdusitou Trifonov (1922) a zjistil, že peroxyd vodíku tvoří s kyselinou dusitou peroxyd N_2O_6 , který působením vody dává kyselinu dusitou, přičemž se objevuje nestálé žluté zbarvení.

Kortüm a Finckh (1941) zjistili, že absorpční spektrum žlutého roztoku je podobné absorpčnímu spektru dusitanového iontu, ale přece jen se od něho trochu liší.

Kinetiku reakce kyseliny dusité s peroxydem vodíku zkoumali Šilov, Rybakov a Pal (1930), Šilov a Stěpanovová (1950), dále Halfpenny a Robinson (1902).

Dosavadní zjištění, místy protichůdná, vedou k názoru, že kyselina per dusitá skutečně existuje.

Nitrace kyselinou per dusitou. První pokusy nitrovat benzen kyselinou per dusitou provedl Trifonov (1922). Zjistil, že produktem reakce je *o*-nitrofenol a navrhl použít této reakce k důkazu benzenu vedle jiných aromatických uhlovodíků. Toto pozorování potvrdili svými pokusy Halfpenny a Robinson (1952).

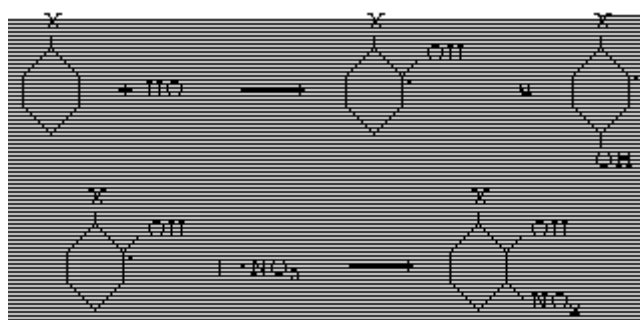
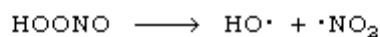
Aromatické uhlovodíky se nitrují dokonce již působením velmi zředěné kyseliny per dusité (na př. 2 %ní), ale při normální teplotě probíhají současně i reakce vedoucí ke vzniku hydroxyly. Je charakteristické, že nitroskupina vstupuje většinou do polohy meta. Jestliže vstupuje současně skupina hydroxylová a nitroskupina, pak hydroxylová skupina zaujímá zpravidla polohu ortho a para. Také vznikají deriváty difenylu.

Toluen poskytuje mimo nitrotolueny a benzaldehydy také nitroderiváty *o*- a *p*-kresolu:



Nitrobenzen dává *m*-dinitrobenzen vedle nevelkých množství isomerů ortho a para, dále *o*-, *m*- a *p*-nitrofenol společně s menším množstvím 3,3'-dinitrodifenylu.

Chlorbenzen přechází hlavně v *m*-chlornitrobenzen, *o*-chlorfenol a 2-nitro4-chlorfenol. Výtěžek nitrosloúčenin není velký a obyčejně nepřesahuje 10 %. Proto nemá tato metoda význam pro praxi a je zajímavá pouze theoreticky. Velké zředění kyseliny dusité při nitraci znemožňuje, aby nitrujícím činidlem byl nitroniový ion. Halfpenny a Robinson se domnívají, že nitrace neprobíhá nitrosací a oxydací, jako u nitrofenolu (str. 61), a navrhuji hypotesu podobnou Titovově theorii. Podle ní kyselina per dusitá nitruje tak, že vzniká volný aromatický radikál, který reaguje s kyslíčkem dusičitým odštěpeným z kyseliny per dusité:



D. Všeobecné poznatky o nitraci nitrační směsí

Složení nitrační směsi

Složení nitrační směsi je třeba velmi pečlivě volit podle typu nitrované látky a podle počtu nitroskupin které chceme v molekule umístit. Samozřejmě je, že kyselina musí být tím koncentrovanější, čím více nitroskupin má být substituováno.

Aromatické sloučeniny se nitrují za nevelkého přebytku kyseliny dusičné. Při přípravě nižších nitroderivátů volíme menší nadbytek (0,2-2 % HNO_3 nad vypočtené množství); chceme-li dostat vyšší nitroderiváty, používáme kyseliny ve větším přebytku (3-100 % i více).

Není lhostejné, v jakém poměru jsou součásti směsi HNO_3 , H_2SO_4 a H_2O . Je nutno uvážit, že při nitraci se uvolňuje voda, která zředuje nitrační směs. Protože hlavním činidlem, které váže vodu, je kyselina sírová, musíme jí vzít takové množství, aby vážala všechnu vznikající vodu. Nesplníme-li tuto podmínku, může nitrace proběhnout neúplně.

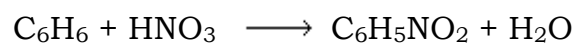
Důležitý je poměr koncentrací, t. zv. síla **odpadní kyseliny** (SK):

$$\text{SK} = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{H}_2\text{O}_p + \text{H}_2\text{O}_k}$$

Zde H_2O_p jsou koncentrace vody v nitrační směsi před nitrací,

H_2O_k - koncentrace vody uvolněné při nitraci.

Nitrujeme-li na př. benzen podle rovnice



mol. váha

78

63

123

18

za použití směsi složení

HNO_3 32 %

H_2SO_4 60 %

H_2O 8 %

vznikne na 100 kg směsi kyselin, čili na 32 kg HNO_3 , x kg H_2O :

$$x = \frac{18 \cdot 32}{63} = 9,14 \text{ kg} = \text{H}_2\text{O}_k$$

$$\text{SK} = \frac{60}{8 + 9,14} = 3,5$$

Zředovací tepla nitrační směsi

Poměr H ₂ SO ₄ : HNO ₃		Obsah vody		Celkové zředovací teplo při přidání 500 molů H ₂ O	
molový	váhový	molů/mol kyseliny	váh. %	kcal/mol kyseliny	kcal/mol roztoku
100 : 0	100 : 0	0,0	0,0	18,26	84,4
		0,5	8,42	14,53	61,5
		1,0	15,5	11,57	45,1
		1,5	21,6	9,47	34,3
		2,0	26,9	8,28	28,0
		3,0	35,5	6,56	19,7
85,3 : 14,7	90 : 10	0,016	0,3	15,10	73,6
		0,435	7,78	12,83	57,7
		0,943	15,47	10,19	42,1
		1,56	23,22	8,06	30,2
		3,41	39,8	5,08	14,9
69,5 : 30,5	78 : 22	0,015	0,3	13,23	68,5
		0,277	5,4	11,70	57,5
		0,631	11,5	10,15	46,1
		1,282	20,9	7,65	31,5
		2,14	30,6	5,78	20,9
		3,485	41,8	4,10	12,3
54,7 : 45,3	65,3 : 34,7	0,014	0,3	11,67	64,3
		0,418	8,4	9,66	48,9
		0,818	15,2	8,34	39,1
		1,47	24,4	6,14	25,7
		2,91	38,9	3,95	13,4
39,2 : 60,8	50 : 50	0,013	0,3	10,13	59,9
		0,27	5,97	8,90	49,4
		1,008	19,15	6,16	29,5
		1,93	31,2	4,35	17,6
		3,03	41,6	3,03	10,3

0 : 100	0 : 100	0,0	0,0	7,43	53,4
		1,0	22,2	4,16	23,2
		2,0	36,4	2,65	12,1
		3,0	46,2	1,72	6,7

Hodnota SK má být pokud možno vysoká. Na př. při nitraci benzenu dvěma směsmi kyselin - A a B - o stejném obsahu vody, ale s různými hodnotami SK, bude u směsi A (kde SK = 2,96) reakce neúplná, a u směsi B (jejíž SK = 3,50) proběhne reakce do konce. Směsi A a B mají toto složení:

A - HNO₃ 38,0 % H₂SO₄ 54,0 % H₂O 8,0 %

B - HNO₃ 32,0 % H₂SO₄ 60,0 % H₂O 8,0 %

Množství a složení nitrační kyseliny musíme rovněž volit tak, aby rozpustnost produktu v odpadní kyselině byla co nejmenší.

Využití odpadní kyseliny

Odpadní kyseliny se u vyšších nitračních stupňů využívá zásadně tak, že se jí po vhodném oživení použije k nitraci pro nižší nitrační stupně. Na př. odpadní kyselina z nitrace tritolu se upotřebí pro nitraci nitrotoluenu na dinitrotoluen a odpadní kyselina po dinitrotoluenu na nitraci toluenu do prvního stupně.

Pro další nitraci lze odpadní kyseliny využít dvojím způsobem:

1. Podle staršího způsobu se oživuje pomocí koncentrované kyseliny dusičné a olea tak, aby výsledná směs vyhovovala požadavkům nitrace. Nedostatkem této metody je, že nitrovaná látka přichází do styku s koncentrovanými kyselinami, takže je nebezpečí, že nitrace proběhne nebezpečně rychle. Musí se proto postupovat opatrně a vyhýbat se zvyšování teploty, zejména v počátečním stadiu.

Růst teploty je vyvolán nejen uvolněným reakčním teplem, ale také zředovacím teplem nitrační kyseliny, které vzniká při ředění reakční směsi vodou. 1)

Zředovací teplo je tím větší, čím je kyselina koncentrovanější (tab. 7). Proto je také zvyšování teploty, způsobené uvolněním reakční vody, na počátku reakce větší než ke konci, kdy je již kyselina zředěná.

Na vzrůst teploty při nitraci má vliv také specifické teplo kyseliny. Poněvadž koncentrovaná kyselina má mnohem menší specifické teplo než kyselina zředěná (tab. 8), bude stejné množství uvolněného tepla způsobovat na počátku reakce větší a ke konci menší vzrůst teploty. To je další faktor, který znesnadňuje nitraci koncentrovanou kyselinou.

Tabulka 8

Fyzikální vlastnosti kyseliny sírové

Spec. váha, g/cm ³	H ₂ SO ₄ , %	Spec. teplo, kcal/mol.grad
1,84	98,8	0,33
1,82	90,0	0,36
1,77	83,4	0,38
1,71	77,5	0,41
1,61	69,0	0,45
1,53	62,5	0,49
1,45	55,0	0,55

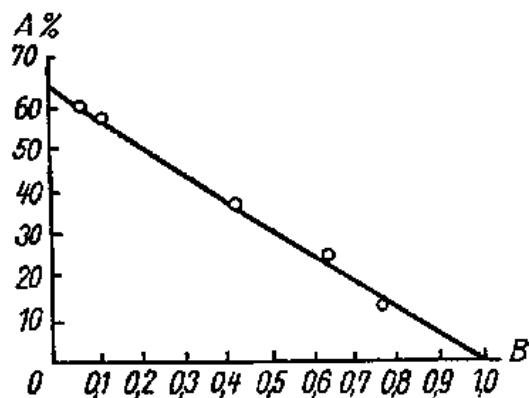
1) Ve většině případů tvoří zředovací teplo největší část celkového uvolněného tepla.

(Pozn. překl.)

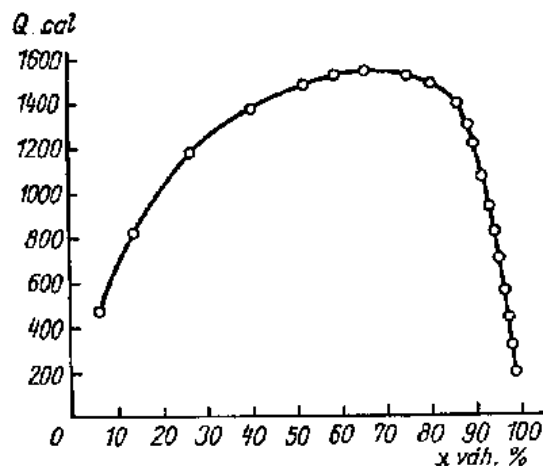
Takto kumulovanému tepelnému efektu a růstu teploty se můžeme vyhnout, zvolíme-li druhou metodu:

2. Při této metodě se smísí nitrovaná látka s odpadní kyselinou a ke směsi se postupně přidává koncentrovaná kyselina dusičná. Vzrůstá tak postupně celková koncentrace kyseliny a nitrace probíhá rovněž postupně.

Při smíšení nitrované látky s odpadní kyselinou se nejdříve také využívá posledního zbytku HNO₃, obsaženého v kyselině. Dodatečné přidávání kyseliny dusičné a sírové nezpůsobuje tak silný vzrůst teploty jako při první metodě, a to z dvojího důvodu :



Obr. 3. Vliv zředění na směšovací teplo kyseliny sírové a dusičné podle Gelfmana



Obr. 4. Závislost směšovacího tepla kyseliny sírové a dusičné na obsahu kyseliny sírové podle Gelfmana (hodnoty pro 100 g směsi)

a) Voda vznikající při reakci nezpůsobuje tak velké uvolnění tepla, protože se mísí se zředěnou kyselinou (zředřovací tepla podle Rhodese a Nelsona (1938) jsou uvedena v tab. 7).

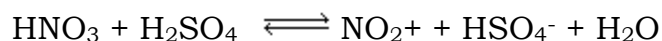
b) Zředěná kyselina má větší specifické teplo než koncentrovaná kyselina. Proto je růst teploty na počátku reakce menší než při přidávání koncentrované kyseliny dusičné, sírové nebo olea při zvyšování koncentrace.

Je tedy druhá metoda nitrace bezpečnější. Touto methodou můžeme nitrovat při vyšší teplotě bez rizika, že snadno překročíme meze bezpečnosti. Reakce při tom probíhá vlivem vyšší teploty rychleji.

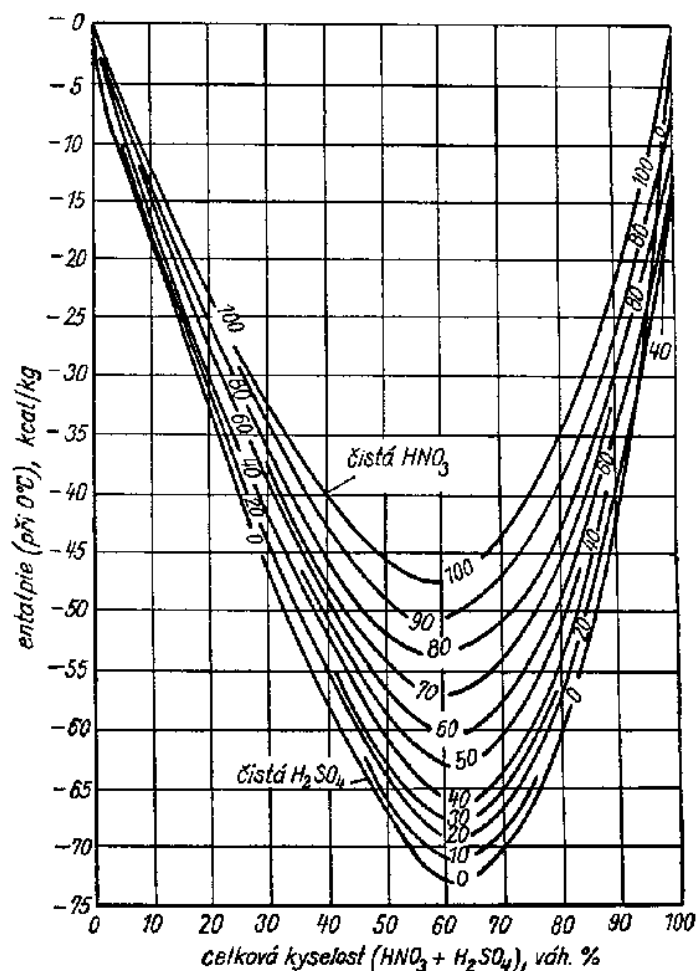
Gelfman (1948-1950) podrobil revisi obecně používané metody pro výpočet uvolňovaného tepla při míchání a zředřování kyselin. Zjistil, že absolutní hodnota uvolněného tepla při vzájemném působení kyseliny sírové a dusičné je v přítomnosti vody menší než v bezvodém prostředí a zmenšuje se při zředění vodou. Na diagramu (obr. 3) má tato závislost téměř přímkový průběh. Na ose A jsou hodnoty obsahu vody v směsi -(v procentech) a na ose B je koeficient směšovacího tepelného efektu kyselin, který má hodnotu 1 (největší) u bezvodých kyselin a 0 u vody. Směšovací tepelný efekt se vyjadřuje součinem B.Q, kde Q je veličina vzatá z jiného Gelfmanova diagramu (obr. 4).

V tomto grafu uvádí Gelfman křivku závislosti tepla uvolněného při vzájemném působení bezvodé H_2SO_4 a HNO_3 pro 100 g směsi. Na obrázku značí Q - směšovací teplo v kaloriích a x - obsah H_2SO_4 ve směsi ve váhových procentech. Maximum uvolněného tepla odpovídá x kolem 67 % H_2SO_4 .

Gelfman zdůrazňuje, že teplo uvolňované při působení kyseliny sírové na kyselinu dusičnou odpovídá zvrtné reakci



Přidáním vody do směsi se rovnováha posune doleva. Proto reakční teplo kyselin za přítomnosti vody je nižší než u kyselin bezvodých.



Obr. 5. Enthalpie směsi kyseliny dusičné, sírové a vody (za teploty 0 °C)

Při nitraci probíhá opačný děj, než je míšení kyselin.

Tepelný efekt tohoto děje má stejnou absolutní hodnotu jako u míšení kyselin, ale opačné znaménko. Proto jsou tepelné efekty nitrací, počítané dřívějšími metodami, větší než ve skutečnosti.

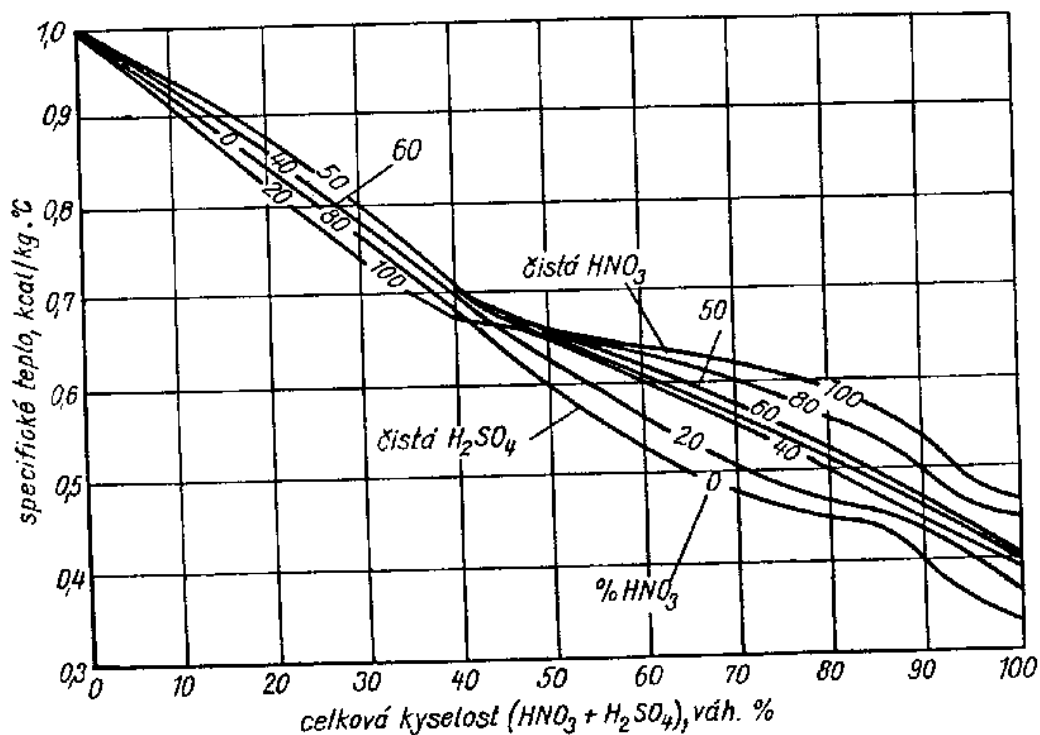
Na příklad nitrace fenolu na kyselinu pikrovou vybavuje 917433 kcal na 1000 kg fenolu, kdežto podle starších metod výpočtu je tepelný efekt 1106 kcal/kg.

Stejně i esterifikační teplo 1000 kg glycerinu nitrační směsí (5000 kg, HNO_3 50 %, H_2SO_4 50 %) je 251669 kcal, kdežto dříve bylo vypočteno 347000 kcal.

Enthalpie nitračních směsí

McKinley a Brown (1942) zpracovali diagram **enthalpie** (tepelného obsahu) kyseliny dusičné, sírové a jejich směsí. Diagram je uveden na obr. 5. Na dalším diagramu (obr. 6) je uvedena závislost specifického tepla na složení nitrační směsí.

Diagramy umožňují vypočítat enthalpii nitračních směsí a teplo, uvolněné při míšení kyselin. Postupujeme podle těchto příkladů:



Obr. 6. Specifické teplo směsí kyseliny dusičné, sírové a vody (za teploty 0 °C)

Příklad 1. Máme určit enthalpii směsí kyselin o teplotě 32 °C a složení:

HNO_3	30 %
H_2SO_4	20 %
H_2O	50 %

Celkový obsah kyselin je 50 % a obsah HNO₃ v bezvodé směsi = (30/50).100 = 60 %.

Na ose úseček (obr. 5) najdeme hodnotu 50, odpovídající celkové kyselosti směsi, a hledáme průsečík kolmice s křivkou, charakterisující obsah 60 % HNO₃ ve směsi. Na rovnoběžce vedené tímto bodem s osou úseček leží hodnota enthalpie při 0 °C, v našem případě -58,8 kcal/kg. Na diagramu 6 analogickým způsobem nalezneme specifické teplo směsi, v našem případě 0,66 kcal/kg grad. Z toho enthalpie kyseliny při teplotě 32 °C bude

$$H_{32} = -58,8 + 0,66 (32 - 0) = -37,7 \text{ kcal/kg}$$

Příklad 2. Máme připravit směs kyselin o teplotě 35 °C a složení:

HNO ₃	21 %
H ₂ SO ₄	62 %
H ₂ O	17 %

Abychom dostali 100 kg směsi, použijeme:

30,0 kg 70 %ní kyseliny dusičné

65,3 kg 95 %ní kyseliny sírové

4,7 kg vody

Všechny tři složky mají teplotu 24 °C.

Podobně jako v příkladu 1 vypočteme celkovou kyselost (HNO₃ + H₂SO₄), která je 83 %, a obsah HNO₃ v bezvodé směsi, který je 25,3 %. Stejně jako předtím z tabulky enthalpií zjistíme enthalpii směsi.

	Spec. teplo, kcal/kg	Enthalpie při 0 °C	Enthalpie při 24 °C	Enthalpie při 35 °C
Směs kyselin	0,47	-54,8	-	-38,3
Kyselina dusičná	0,61	-44,9	-30,5	-
Kyselina sírová	0,36	-24,4	-15,9	-
Voda	1,0	-	+24,0	-

Pro 100 kg směsi bude při 24 °C enthalpie jednotlivých složek tato:

kyseliny dusičné - 30,5.30 = -915,0 kcal

kyseliny sírové -15,9.65,3 = -1038,3 kcal

vody - 24.4,7 = +112,8 kcal

Celková enthalpie složek při 24 °C je -1840,5 kcal.

Enthalpie 100 kg směsi při 35 °C je -38,3.100 = -3830 kcal.

Z toho vypočteme teplo, které musíme odvést při přípravě 100 kg směsi, abychom nepřekročili teplotu 35 °C :

$$3830-1840,5 = 1989,5 \text{ kcal}$$

nebo

$$19,9 \text{ kcal/kg}$$

Míšení kyselin

Kyseliny se mísí v ocelových nádobách s chladicím pláštěm a míchadlem. Celkové schema směšovacího zařízení je uvedeno na obr. 7. Zařízení se skládá z velkého zásobníku 1 na kyseliny, průtokoměru nebo odměrky 2, směšovací nádoby 3, monžíku 4 a zásobníku na hotovou nitrační směs 5 .

Zásobníky a potrubí na čistou koncentrovanou kyselinu dusičnou se vyrábějí z čistého hliníku. Zásobníky a potrubí pro nitrační směs, kyselinu sírovou a oleum bývají ocelové. Potrubí pro oleum bývá vedeno společně s parním a je kryto společnou izolací. Parní potrubí slouží k otápní v zimním období, když hrozí zamrznutí olea.

Výpočty směsí kyselin. Máme připravit směs tohoto složení :

HNO₃. A %

H₂SO₄ B %

Máme k dispozici

1. n- %ní kyselinu dusičnou

2. s- %ní kyselinu sírovou

3. odpadní kyselinu :

H_2SO_4 n' %

HNO_3 s' %

Pro přípravu 100 kg směsi bereme

x kg kyseliny dusičné

y kg kyseliny sírové

z kg odpadní kyseliny

Sestavíme tři rovnice o třech neznámých:

$$x + y + z = 100$$

$$zn' + xn = A$$

$$zs' + ys = B$$

Řešením těchto rovnic dostaneme vzorce pro výpočet hodnot x, y, z.

$$x = \frac{A[s-s'] + n'[B-100s]}{s[n-n']-ns'}$$

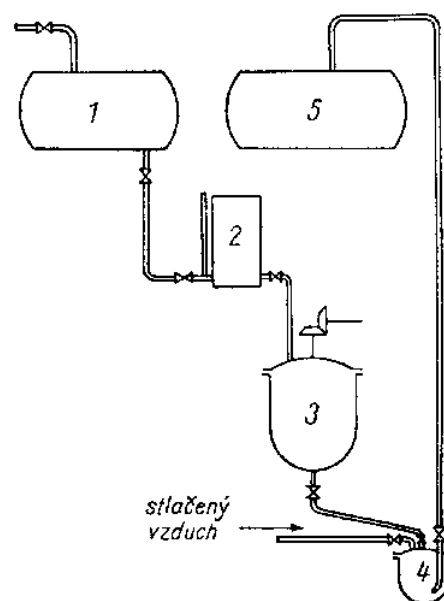
$$y = \frac{B[n-n'] + s'[A-100n]}{s[n-n']-ns'}$$

$$z = \frac{n[100s-B]-As}{s[n-n']-ns'}$$

Při použití olea dostáváme $s = p + 1,225$ g

kde p je obsah H_2SO_4 v oleu v procentech,

g - obsah SO_3 v oleu v procentech (ze 100 váhových dílů SO_3 dostaneme 122,5 dílů H_2SO_4).



Obr. 7. Schema zařízení na míšení kyselin

Teplota nitrace

Při nitraci má teplota na polohu nitroskupiny v jádře mnohem menší vliv než při sulfonaci. Vedle toho má dodržení předepsané teploty velký význam pro bezpečnost výroby a čistotu produktu. Použití vysoké teploty zvětšuje rychlost reakce, ale snadno se při ní tvoří vedlejší produkty, zvláště oxydační. Při oxydačních reakcích se zároveň uvolňují kyslíčnky dusíku.

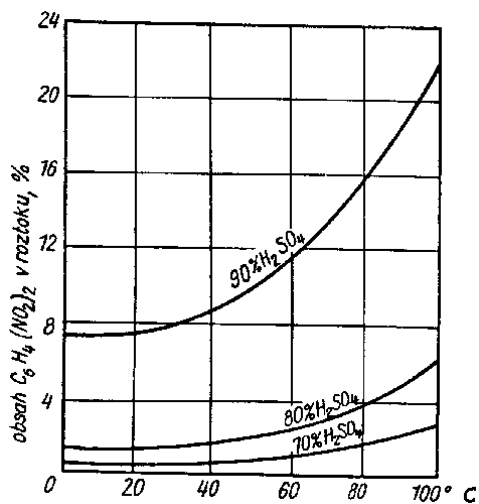
Proto se musí teplota udržovat co nejnižší, zvláště v počátečním stadiu, kdy je ještě značná část látky neznitrována.

Mezní bezpečnostní teplota závisí na struktuře nitrované sloučeniny. Na př. při nitraci dinitrotoluenu na trinitrotoluen nebo fenolu na kyselinu pikrovou se považuje teplota vyšší než 120 °C za nebezpečnou. Při nitraci dimethylanilinu na tetryl je bezpečnostní mez 80 °C. Při esterifikaci kyselinou dusičnou je mez v okolí normální teploty.

Míchání při nitraci

Nitrace probíhá ve dvou fázích: kyselinové a organické. Kyselinová fáze je složena z nasyceného roztoku organické látky v kyselině. Organická fáze je opět roztok kyseliny v organické látce. Rychlost reakce je mnohem větší v kyselinové fázi než ve fázi organické. Energické míchání obsahem nitrátoru udržuje obě fáze ve stavu emulze, a proto vzájemná difuze probíhá rychle vlivem velkého styčného povrchu.

Nedostatečné míchání může být příčinou pomalého průběhu reakce, protože styčný povrch obou fází je malý. Může také vést k nepravdělné nitraci.



Obr. 8. Rozpustnost dinitrobenzenu v kyselině sirové

V nitrátoru vznikají vlivem špatné konstrukce míchadla, malého počtu otáček nebo poruchy v přívodu energie "mrtvá místa", ve kterých se hromadí neznitrovaná látka. Je-li potom takové větší množství látky náhle promícháno - zvětší se rychle styčný povrch, látka vstoupí prudce do reakce, uvolní se velké množství tepla a teplota prudce vzroste. Celý proces může vést k rozkladu až k výbuchu.

Takový případ, velmi známý v chemickém průmyslu, se stal roku 1914 v Rummelsburgu. Spadnutí řemene u transmise způsobilo zastavení míchadla. Nátok benzenu do nitrátoru nebyl včas

zastaven a když byla zpozorována závada a nahazením řemene spuštěno míchadlo, došlo k výbuchu.

Zvlášt energické musí být míchání na začátku, kdy reakce probíhá nejintenzivněji a vybavuje se největší

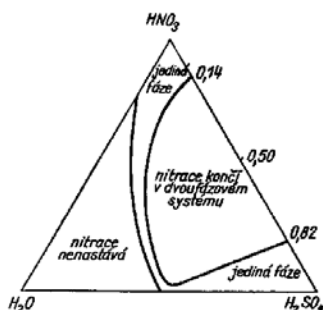
množství tepla. Dalším důvodem je rychlá separace nitrované látky a nitrační směsi na základě velkého rozdílu specifických vah. S postupem reakce se objevuje stále více specificky těžší nitrolátky a tím se zmenšuje rozdíl specifických vah. Na jeho zmenšování má vliv také zředování nitrační kyseliny vodou.

Rozpustnost nitrosloúčenin

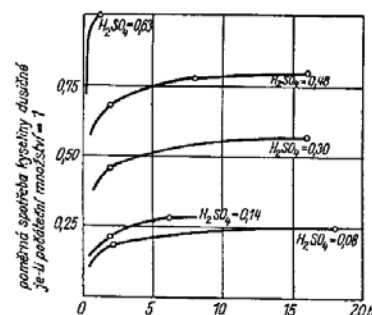
Důležitým faktorem při nitraci je rozpustnost znitrované látky. Čím je látka lépe rozpustná v kyselině, tím větší je reakční rychlost a tím vyššího stupně nitrace lze v daném čase dosáhnout.

Ježto aromatické nitrosloúčeniny se snadno rozpouštějí v kyselině sírové a ve směsích bohatých na tuto kyselinu, umožňuje použití uvedených směsí rychle dosáhnout úplné nitrace. Na diagramu na obr. 8 je uvedena rozpustnost dinitrobenzenu v kyselině sírové různé koncentrace a za různé teploty.

Na diagramu 9 je zachycen vliv koncentrace nitrační směsi na nitrobenzen a stav jednotlivých fází na konci nitrace po ochlazení směsi na teplotu 35 °C. Na diagramu 10 je uvedena závislost rychlosti vzniku dinitrobenzenu z benzenu na molární koncentraci kyseliny sírové (podle Hetheringtona a Massona, 1933).



Obr. 9. Vliv koncentrace nitrační směsi na průběh reakce nitrobenzenu na dinitrobenzen po ochlazení na 35 °C



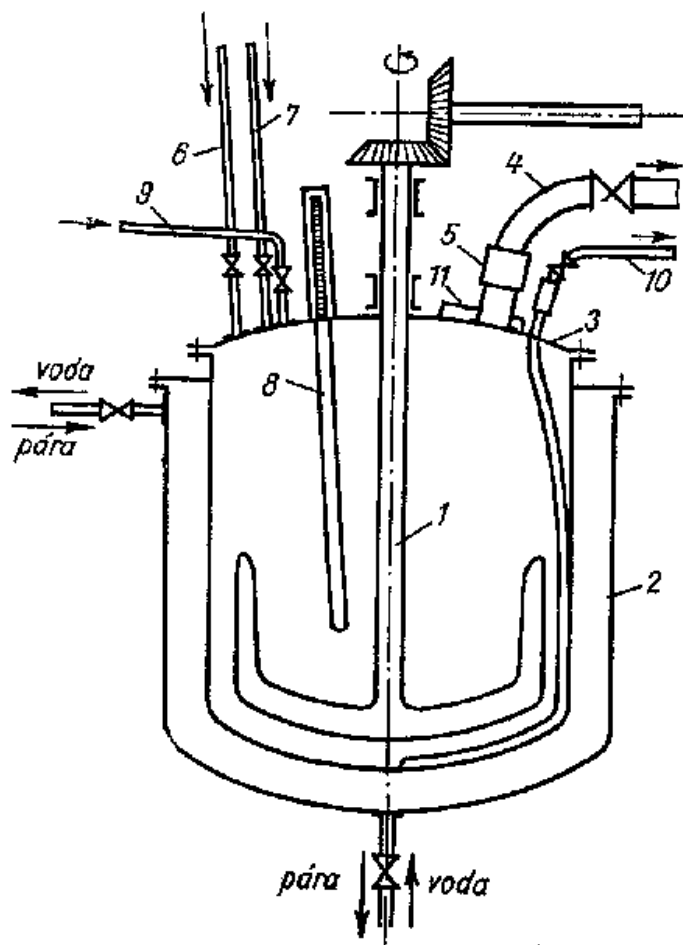
Obr. 10. Rychlost využití kyseliny dusičné při nitraci benzenu na dinitrobenzen v závislosti na molární koncentraci kyseliny sírové (jednotlivé křivky odpovídají různým molovým koncentracím H_2SO_4 vezmeme-li koncentraci $HNO_3 = 1$)

Někdy je obtížné splnit podmínky kladené na nitrační směs, t.j. aby málo rozpouštěla nitrosloučeninu, ale měla dostatečnou sílu. Problém lze vyřešit tak, že se po skončení nitrace přidá do nitrátoru tolik vody, aby se produkt pokud možno kvantitativně vyloučil. Tento způsob se vyplatí, i když se příliš zředěná odpadní kyselina musí regenerovat velkým množstvím olea.

Při esterifikaci, na př. celulosy směsí kyseliny sírové a dusičné, má kyselina sírová jiný vliv. Toto však bude podrobněji probráno v části o esterech (díl II).

E. KONSTRUKCE NITRÁTORŮ

Nitrátory na zpracovávání aromatických sloučenin jsou ocelové kotle (obr. 11) s míchadlem 1 a pláštěm 2 pro chlazení nebo ohřívání obsahu. Na víku 3 je odtah 4 k ventilaci. Odtahem unikají plynné produkty, uvolňující se při nitraci (NO, NO₂, HNO₃, SO₃, SO₂, CO a CO₂). Odtah 4 je opatřen zornými skly nebo lucernou 5 pro pozorování unikajících plynů (hlavně jejich barvy).



Obr.11. Schema nitrátoru s chladicím pláštěm a kotvovým míchadlem

Na víku je mimo odtažení plynů nátok kyseliny 6, nátok nitrované látky 7, pouzdro pro teploměr 8, potrubí pro stlačený vzduch 9 a výtlačné potrubí 10 (pro vyprazdňování obsahu nitrátoru po skončení nitrace). Důležité je, aby víko bylo opatřeno průlezem 11. Při nitraci se otvor průlezu uzavírá tenkým hliníkovým plechem, který slouží jako pojistný ventil při růstu tlaku uvnitř aparátu.

Objem nitrátorů bývá různý a dosahuje až 15 m³.

Rozměry závisí na druhu nitrované látky a metodě nitrace; na příklad nitrátory pro kontinuální nitraci jsou pro danou kapacitu zpravidla menší. Velmi nebezpečné reakce se také nechávají probíhat v menších objemech.

Nejčastěji používaným konstrukčním materiálem pro nitrátory je litina.

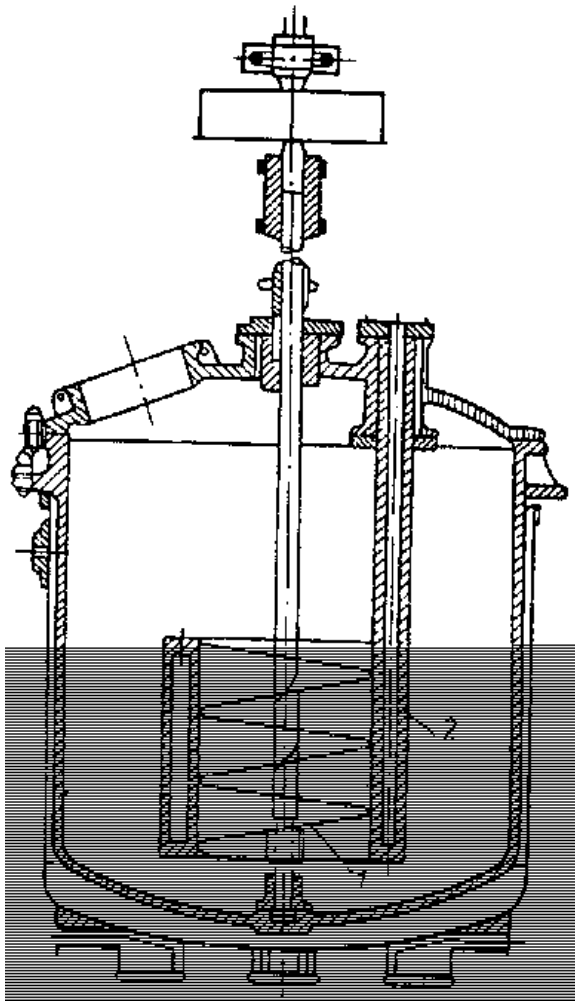
Méně se užívá válcovaného materiálu. Někdy se také volí plechy z kyselinovzdorné oceli.

Kyselinovzdorné plechy se musí svařovat moderními metodami (v atmosféře vodíku), protože svar je místo, které nejnáze podléhá korozi (dokud nebyly známy tyto způsoby svařování, užívalo se nýtování). Pro určité účely se dávala přednost olověným plechům (nitrace glycerinu). Pro nitraci některých snadno reagujících látek (fenolů) můžeme používat kameninových nebo ocelových, keramickým materiálem vyložených nitrátorů.

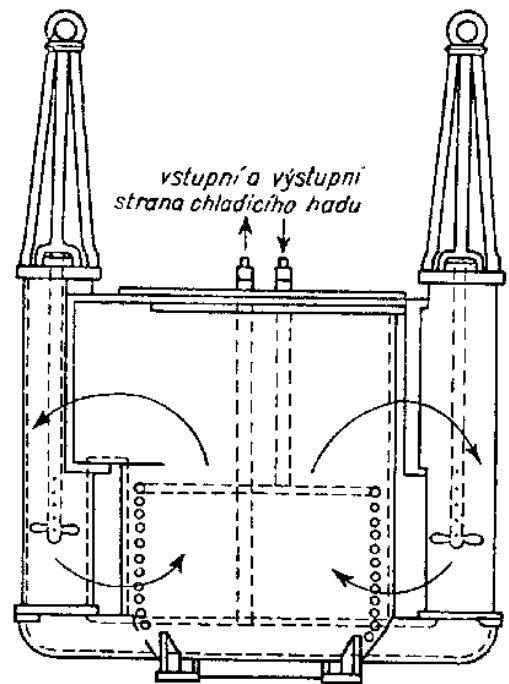
Zařízení pro výměnu tepla

Je-li nitrátor opatřen jen chladicím nebo ohřivacím pláštěm, závisí poměr chladicího povrchu k objemu nitrátoru pouze na objemu. Objem roste s třetí mocninou, povrch kvadraticky. Proto se při zvětšování nitrátoru může stát,

že chladicí povrch by byl nedostatečný a musí se do nitrátoru vložit chladicí hady z kyselinovzdorné oceli nebo z olova.



Obr. 12. Schema nitrátoru se šnekovým míchadlem



Obr. 13. Schema nitrátoru s vnějšími komorami

Míchadla

Vliv míchání na rychlost a bezpečnost nitrace byl již popsán dříve. Proto se míchadlům musí věnovat zvláštní pozornost. Používá se míchadel nejrůznějších konstrukcí.

K nejjednodušším patří **kotvové míchadlo**, které je tvarem přizpůsobeno průřezu nitrátoru (obr. 11).

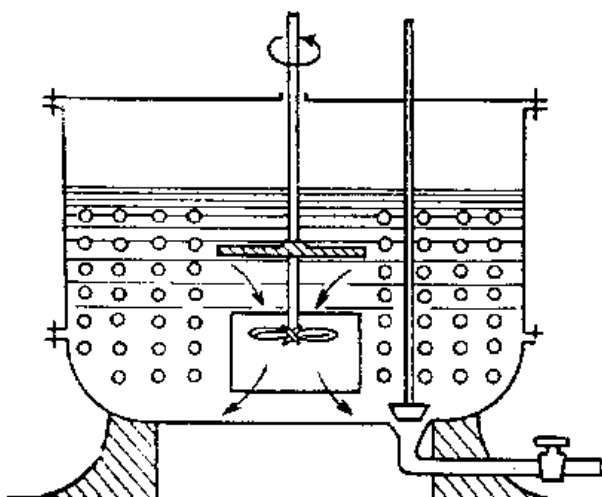
Jiný typ míchadla je sestaven z desek nebo prutů připevněných kolmo ke hřídeli. Nejsložitějším druhem tohoto typu je míchadlo upravené tak, že dva hřídele mají míchací orgány uloženy střídavě. Při míchání se otáčejí proti sobě, někdy i nesterjnou rychlostí (při nitraci celulosy). Těchto typů se používá pouze u nitrátorů malého objemu, kdy se dá těžko použít dodatečného chlazení nebo ohřívání umístěného uvnitř aparátu.

Zvláště výhodná jsou tato míchadla tehdy, když obsah nitrátorů je viskosní nebo polotekutý (na př. směs kyseliny a krystalického produktu).

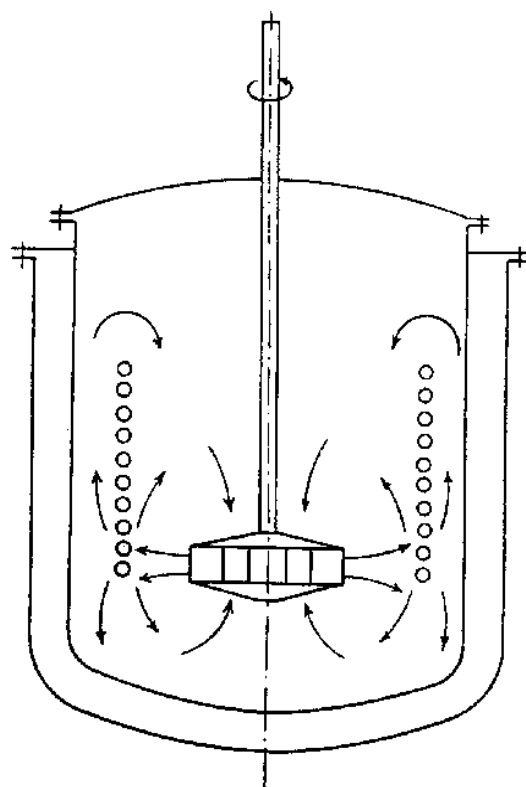
Pro míchání málo viskosní kapaliny lze použít míchadla šroubového (obr.12); zlepšení cirkulace můžeme dosáhnout umístěním míchadla 4 do plechového válce 2, který lze zároveň upravit jako chladič (nebo ohřívací) duplikátor. Mezi stěnami válce proudí voda nebo pára.

Originální konstrukcí je systém míchání ve dvou vnějších komorách (obr.13). K nitrátoru je připojena s každé strany jedna komora.

V každé komoře se otáčí vrtulové míchadlo rychlostí 200-400 ot/min. Rychlost otáčení a průměry jsou voleny tak, aby se celý obsah vyměnil za 1 minutu. Často se používá míchadla tvaru vrtule, uložené v plechovém válci (obr.14) nebo v prostoru mezi chladicími hady. Vrtule nasává horem kapalinu a tlačí ji vnitřkem válce dolů.



Obr.14. Schema nitrátoru s vrtulovým míchadlem



Obr. 15. Schema nitrátoru s turbinou a s chladicím hadem (pohyb kapaliny je označen šipkami)

Mezi válcem a vnější stěnou nitrátoru proudí kapalina nahoru. Při použití vhodné konstrukce a příslušného počtu otáček je cirkulace dostatečná a zabezpečuje dokonale promíchání.

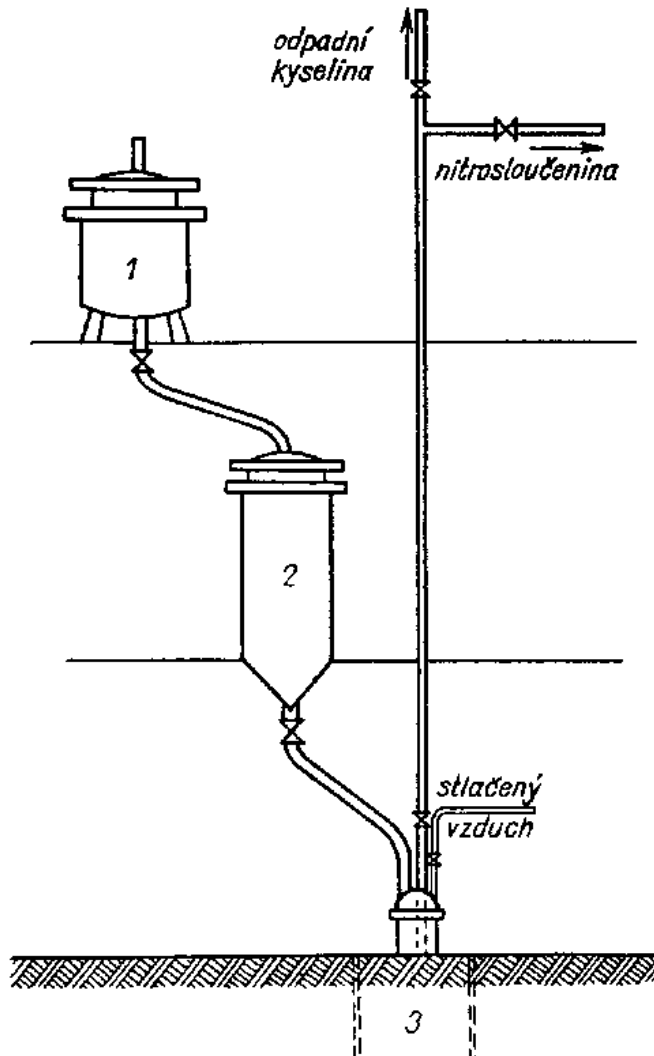
Tohoto systému se používá pro kontinuální nitrátory, nejen pro aromatické sloučeniny, ale i pro esterifikaci alkoholů, na př. glycerinu.

Nejúčinnější a moderní je míchání turbínou (obr. 15). Turbína má velký počet otáček (několik set za minutu) a je poháněna elektrickým motorem přes šnekový převod. Nasává kapalinu shora i zdola a vymršťuje ji tangenciálně. Proud kapaliny naráží na chladicí hady. Část kapaliny prochází hady a proudí nahoru i dolů a část se odráží zpět.

Tvar dna nitrátoru má být volen podle druhu míchání. Účinnost míchání vrtulí nebo turbínou je větší, jestliže je dno nitrátoru buď kuželové, nebo sféricky vyduuté (bombírované).

Oddělování produktů a vyprazdňování nitrátorů

Po skončené reakci se obsah nitrátoru ponechá v klidu, aby mohla proběhnout separace produktu od odpadní kyseliny. Může se provést přímo v nitrátoru nebo za použití speciálního separátoru. Druhý způsob je ekonomicky výhodnější, protože umožňuje použít nitrátoru ihned pro další nitraci.

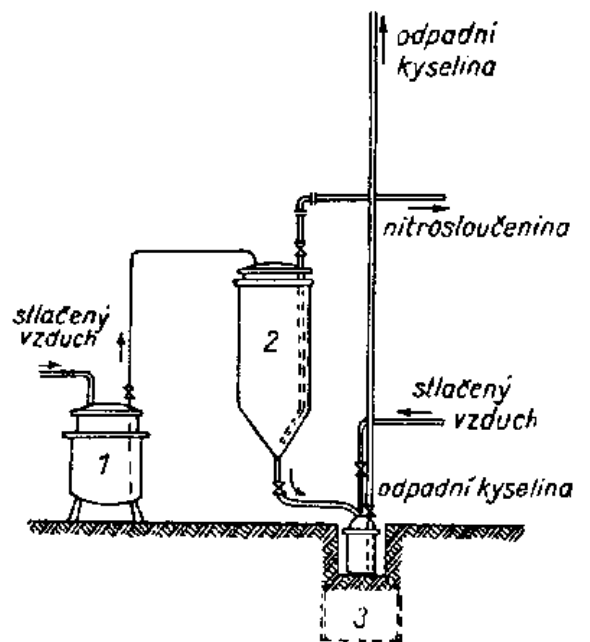


Obr. 16. Schema zařízení pro nitraci vypouštěním nitrátoru spodem

1 - nitrátor, 2 - separátor, 3 - monžík

Nitrátor vyprazdňujeme buď spodní výpustí (obr. 16), nebo vytlačení obsahu stlačeným vzduchem (obr. 17 a 18).

Používáme-li stlačeného vzduchu, musí víko nitrátoru dobře přiléhat a také odtaž se uzavírá víkem. Pracuje-li nitrátor zároveň jako separátor, vypouštíme odpadní kyselinu do jednoho a produkt do druhého zásobníku.



Obr. 17. Schema zařízení pro nitraci a vyprazdňováním nitrátoru stlačeným vzduchem

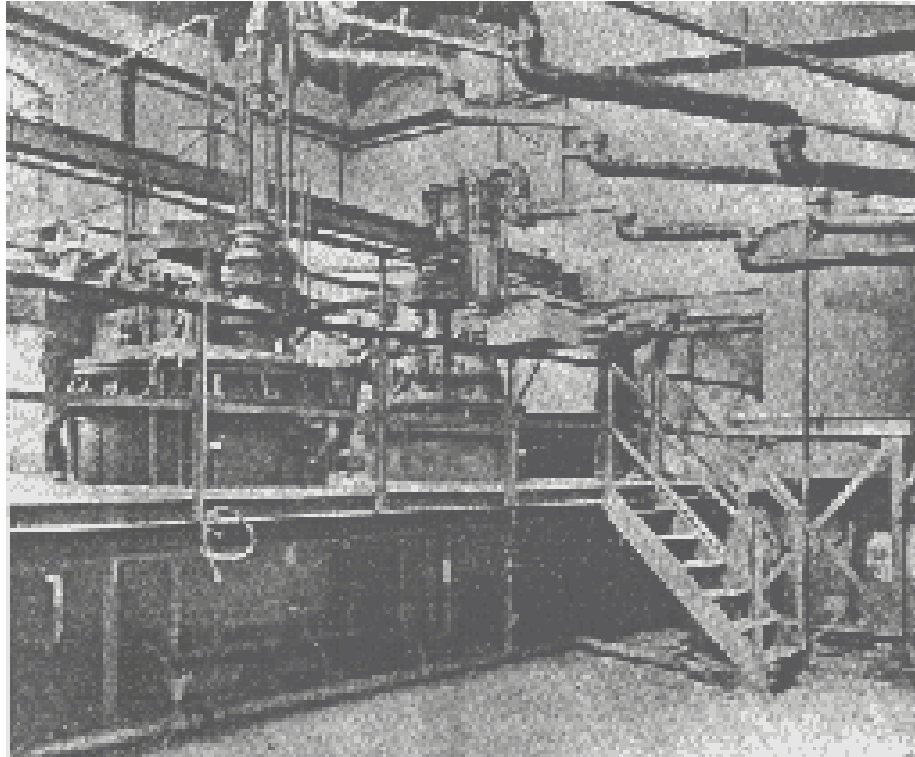
1 - nitrátor, 2 - separátor, 3 - monžík

(na př. je-li to konečný produkt k promývání) nebo do dalšího nitrátoru (má-li být dále nitrován). Abychom mohli měnit směr vyprazdňování, musí být výtokové potrubí opatřeno skleněnou lucernou, aby se dala zachytit hranice obou fází.

Pro látky, které za normálních podmínek tuhnou (na př. tritol), se všechna potrubí, ventily i separátor musí opatřit topným duplikátorovým pláštěm.

Použijeme-li pro dopravu obsahu nitrátoru stlačeného vzduchem, lze celé zařízení instalovat v nižší budově, kdežto při vyprazdňování samospádem

potřebujeme vysokou budovu. Je to zvláště důležité tehdy, zapouštíme-li zařízení do země, kdy s rostoucí hloubkou výkopu neúměrně rostou náklady.



Obr. 18. Celkový pohled na nitrátor s vyprazdňováním pomocí stlačeného vzduchu

(továrna Nobelkrut, Švédsko)

Nitrátor se spodní vypustí je i konstrukčně obtížně řešitelný. Jestliže produkt nitrace snadno tuhne a nedá se udržet roztavený, musíme připravit takové podmínky, aby vytvořil drobnou zrnitou formu. Nitrátor lze potom vyprazdňovat jen spodem. Obsah se spouští do odstředivky a výbušiny příliš citlivé na mechanické podněty (citlivost řádově odpovídající tetrylu a větší) se filtrují na nučích za sníženého tlaku.

Oddělený produkt se vypráním vodou zbaví kyseliny a pak se různým způsobem rafinuje, podle vlastností produktu a druhu nečistot v něm obsažených. Nakonec se dává produktu požadovaná forma (granule, šupinky, krystalky atd.).

NITROSLOUČENINY

A. Všeobecné poznatky o nitrosloučeninách

Struktura nitroskupiny

Chemické vlastnosti nitrosloučenin

Nitrosloučeniny jako výbušiny

B. Aromatické nitrosloučeniny

Úvod

Nitroderiváty benzenu

Nitrobenzen

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Jedovatost

Příprava

Dinitrobenzen

Fyzikální vlastnosti

Jedovatost

Výbušinářské vlastnosti

Příprava

Trinitrobenzen

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Příprava

Příprava asymetrických isomerů trinitrobenzenu

Tetranitrobenzen

Hexanitrobenzen

Thermochemické vlastnosti nitroderivátů benzenu

Nitroderiváty toluenu

Mononitrotoluen

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Jedovatost

Příprava

Dinitrotoluen

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Jedovatost

Výroba

Příprava čistých isomerů

Trinitrotoluen (tritol)

Fyzikální vlastnosti

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

Metabolismus

Kinetika nitrace dinitrotoluenu na trinitrotoluen

Asymetrické isomery trinitrotoluenu

Fyzikální vlastnosti

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Určení struktury isomerů β , γ a η

Další vedlejší produkty nitrace toluenu

Výroba tritolu

Toluen

Obecné poznámky o nitraci toluenu na tritol

Třístupňová příprava tritolu

Francouzská metoda

Anglická metoda

Německá metoda

Dvoustupňová příprava tritolu

Italská metoda

Materiálová bilance

Kontinuální nitrační metody

Anglická metoda

Německá metoda

Rafinace tritolu

Rafinace krystalisací

Rafinace siřičitanem a sušení tritolu

Plán zařízení na výrobu tritolu kontinuální metodou

Využití louhů z rafinace tritolu

Granulace tritolu

Bezpečnost práce při výrobě tritolu

Tetranitrotoluen

Nitroderiváty xylenu

Nitroderiváty *m*-xylenu

Isomery mononitro-*m*-xylenu

Isomery dinitro-*m*-xylenu

Isomery trinitro-*m*-xylenu

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Použití

Nitroderiváty *o*- a *p*-xylenu

Mononitroderiváty *o*- a *p*-xylenu

Dinitroderiváty *o*- a *p*-xylenu

Trinitroderiváty *o*-xylenu

Trinitroderiváty *p*-xylenu

Výroba trinitroxylenu (xylitu)

Xylen

Jednostupňová příprava trinitroxylenu

Dvoustupňová příprava trinitroxylenu

Nitrace přes dinitroxymen

Nitrace přes mononitroxymen

Trojstupňová příprava trinitroxylenu

Sovětská a francouzská metoda (podle Kravčinského a Pascala)

Mononitrace xylenu (metoda používaná v Leverkusen)

Rafinace trinitro-*m*-xylenu

Nitrosloučeniny homologů benzenu

Nitroderiváty mesitylenu

Nitroderiváty ethylbenzenu

Nitrosolventnafta (nitrovaná solventnafta)

Nitroderiváty difenylu

Hexanitrostilben

Nitroderiváty naftalenu

Mononitroderiváty naftalenu

Dinitroderiváty naftalenu

Trinitroderiváty naftalenu

Chemické vlastnosti

Stanovení struktury

Výbušinářské vlastnosti a použití

Tetranitroderiváty naftalenu

Thermochemické vlastnosti nitroderivátů naftalenu

Vedlejší reakce při nitraci naftalenu

Výroba nitroderivátů naftalenu

Nitrace naftalenu na mononitronaftalen

Německá metoda

Francouzská metoda

Nitrace naftalenu na dinitronaftalen

Německá metoda

Francouzská metoda

Nitrace mononitronaftalenu na dinitronaftalen

Francouzská metoda

Nitrace mononitronaftalenu na trinitronaftalen

Francouzská metoda

Nitrace směsí sloučenin

Nitroderiváty polymerů

Nitropolystyren

Nitroderiváty chlorbenzenu

Mononitroderiváty chlorbenzenu

Dinitroderiváty chlorbenzenu

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výroba mononitroderivátů a dinitroderivátů chlorbenzenu

Nitrace chlorbenzenu na *o*- a *p*-chlornitrobenzen

Dělení isomerů

Nitrace *p*-chlornitrobenzenu na 1,2,4-chlordinitrobenzen

Nitrace chlorbenzenu na chlordinitrobenzen

Trinitroderiváty chlorbenzenu

Pikrylchlorid

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Thermochemické a výbušinářské vlastnosti

Nitroderiváty dichlorbenzenu a trichlorbenzenu

Nitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

Mononitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

Dinitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

Trinitroderiváty trichlorbenzenu

Výroba 1,3,5-trichlor-2,4,6-trinitrobenzenu

Nitroderiváty fenolu

Mononitroderiváty fenolu

Dinitroderiváty fenolu

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Jedovatost

Výroba dinitrofenolu

Způsoby výroby nitrofenolu

Methody založené na nitraci fenolu

Reverdinova a de la Harpova metoda (1892)

Seywetzova metoda

Čištění dinitrofenolu

Methody založené na hydrolyse chlordinitrobenzenu

Ruská metoda

Německá metoda

Trinitroderiváty fenolu

Kyselina pikrová

Fyzikální vlastnosti

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

Výroba kyseliny pikrové

Princip výroby kyseliny pikrové

Methody založené na nitraci fenolu

Nitrace zředěnou kyselinou dusičnou nebo směsí kyseliny dusičné s dusičnanem sodným

Nitrace koncentrovanou kyselinou

Methody založené na nitraci dinitrofenolu

Methody nitrace benzenu za přítomnosti rtuťnatých solí

Isomery kyseliny pikrové

Kyselina “isopikrová”

Soli kyseliny pikrové

Pikrát amonný

Pikrát guanidinu

Bezpečnost

Tetranitroderiváty a pentanitroderiváty fenolu

Tetranitrofenol

Pentanitrofenol

Nitroderiváty kresolu

2,4,6-trinitro-*m*-kresol

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské s thermochemické vlastnosti

Výroba trinitro-*m*-kresolu

Nitroderiváty vícemocných fenolů

Nitroderiváty resorcinu

Dinitroresorcin

Trinitroresorcin

Nitroderiváty floroglucinu

Trinitrofloroglucin

Etery kyseliny pikrové

Trinitroanisol

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Výroba trinitroanisolu

Tetranitroanisol

Trinitrofenetol

Polynitroderiváty difenyletheru

Pentanitrodifenylether

Hexanitrodifenylether

Nitroderiváty anilinu

Mononitroderiváty anilinu

Dinitroderiváty anilinu

Trinitroanilin (pikramid)

Tetranitroanilin

Pentanitroanilin

Hexanitrodifenylamin (hexyl)

Fysikální a chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Výroba hexylu

Nitroderiváty karbazolu

Tetranitrokarbazol

Výroba 1,3,6,8-tetranitrokarbazolu

Výroba 1,2,6,8-tetranitrokarbazolu

Amidy, deriváty trinitroanilinu

Hexanitrodifenylmočovina

Hexanitrooxanilid

Hexanitrodifenylguanidin

Deriváty diaminů a aminofenolů

Trinitro-*m*-fenylendiamin

Kyselina pikraminová

Thioethery kyseliny pikrové

Nitroderiváty difenylsulfonu

Hexanitrodifenylsulfon

Nitroderiváty azobenzenu s hydrazobenzenu

Hexanitroazobenzen

Hexanitrohydrazobenzen

C. Alifatické nitrosoučineniny

Nitromethan

Trinitromethan (nitroform)

Tetranitromethan

Chemické vlastnosti

Výbušinářská vlastnosti

Dinitroethan

***sym*-Tetranitroethan**

Hexanitroethan

2,2-dinitropropan

Aromatické nitroderiváty mono-, di- a trinitromethanu

Nitronitrososoučineniny a nitrososoučineniny

Dinitrodinitrosobenzen

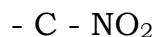
Hexanitrosobenzen

ČÁST DRUHÁ

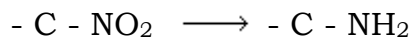
NITROSLOUČENINY

A. Všeobecné poznatky o nitrosloučeninách

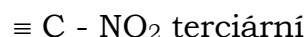
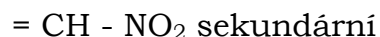
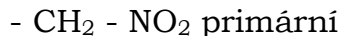
Nitrosloučeniny jsou látky, jejichž nitroskupina je vázána přímo na atom uhlíku :



Důkazem toho, že nitroskupina je takto vázána, je skutečnost, že při její redukci vzniká primární amin:



Podle počtu atomů vodíku vázaných na uhlík rozeznáváme nitrosloučeniny primární, sekundární a terciární :



Všechny aromatické nitrosloučeniny jsou terciární. Alifatické a aryl-alifatické nitroderiváty mohou být primární, sekundární i terciární.

Struktura nitroskupiny

Struktura této skupiny byla předmětem mnoha diskusí. V literatuře najdeme tři typy vzorců:



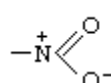
I



II

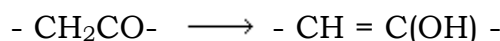
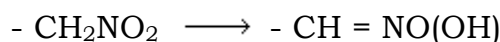


IIIa



IIIb

První vzorec byl dávno zavržen, neboť v tak stálé skupině, jakou je nitroskupina, nelze připustit existenci nestálého tříčlenného cyklu. Mimo to nevysvětluje tento vzorec tautomerii primárních nitroderivátů, podobnou ketoenolové tautomerii:

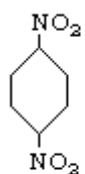


Ve vzorci II je pětimocný dusík obklopen 10 elektrony. Všechny pět vazeb jsou vazby chemické (nepolární). Jak je známo, sloučeniny formálně pětimocného dusíku typu na př. $\text{N}(\text{CH}_3)_5$ neznáme. Naproti tomu vzorec III vychází ze čtyřvazného dusíku, obklopeného elektronovým oktetem. Zde je jedna vazba dusíku s kyslíkem koordinační (semipolární).

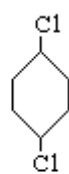
Vzorec III je všeobecně užíván. Přesto působí určité obtíže. Měření dipólového momentu nitrosloučenin ukázalo, že nitroskupina je symetrická kolem prodloužené prostřední vazby dusíku:



Na př. *p*-dinitrobenzen a *p*-dichlorbenzen mají dipólový moment přibližně nulový :

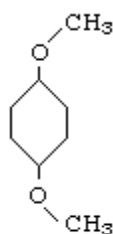


$$\mu = 0,6$$

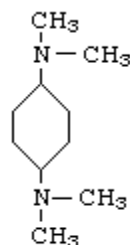


$$\mu = 0,3$$

U esteru hydrochinonu a tetramethyl-*p*-fenyldiaminu, které mají poměrně velký dipólový moment, jsou naopak původci asymetrie molekul substituenty:



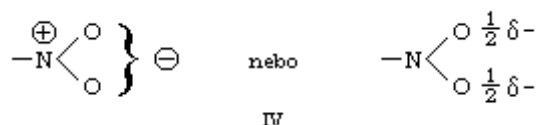
$$\mu = 1,7$$



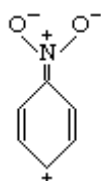
$$\mu = 1,23$$

Vzorec III potvrzují i měření molární refrakce. Suma hodnot molární refrakce jednotlivých vazeb podle vzorce III (6,708) se dobře shoduje s experimentální hodnotou (6,761).

Nejpravděpodobnější je vzorec IV, podle kterého je náboj rovnoměrně rozdělen na oba atomy kyslíku:



Podle toho můžeme vyjádřit na př. strukturu nitrobenzenu:



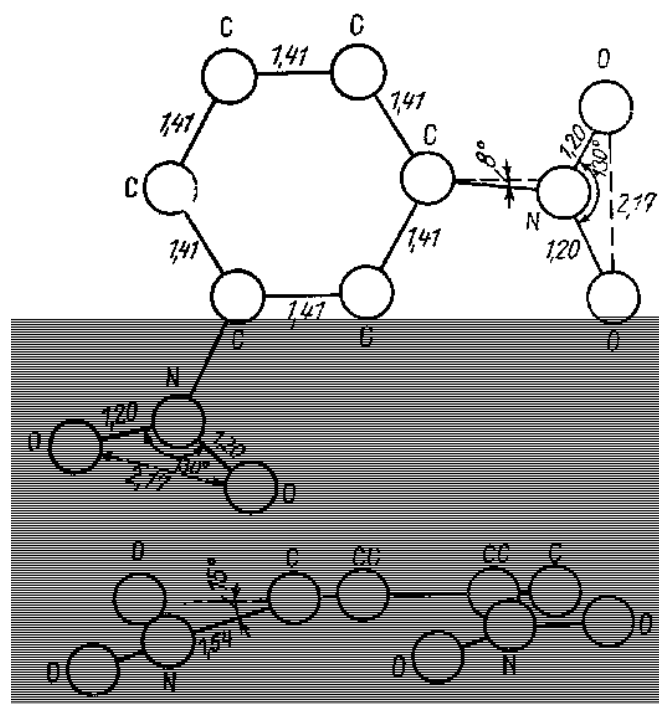
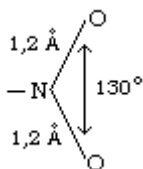
Tento vzorec předpokládá chinoidní jádro a vysvětluje tak slabě žluté zbarvení nitrosloučenin.

Nitroskupina dává v absorpčním ultrafialovém spektru pásmo:

270 m μ u nitromethanu,

250 m μ u *m*-dinitrobenzenu.

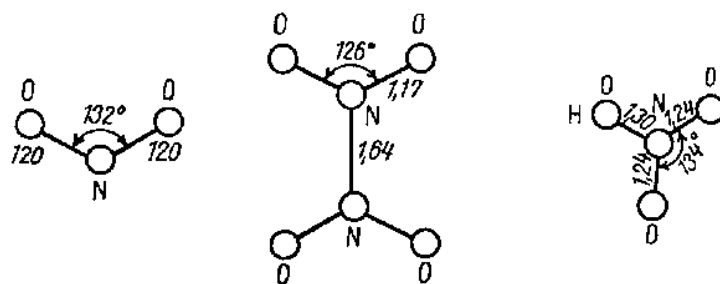
Výzkumem pomocí rentgenových paprsků se zjistilo, že nitroskupiny mají plochou nebo téměř plochou strukturu. Vzdálenost mezi atomy a úhel svíraný jejich vazbami je pro nitroskupinu v dinitrobenzenu:



Struktura *m*-dinitrobenzenu podle Archera (1946) je uvedena schematicky na obr. 19.

Obr. 19. Struktura *m*-dinitrobenzenu

Velikost úhlu mezi vazbami N-O je pro různé sloučeniny 125-134°. Vzdálenosti mezi atomem dusíku a kyslíku leží v mezích 1,17-1,30 Å. Nejjednodušší sloučeniny s nitroskupinou, na př. NO₂, N₂O₄ a HNO₃, mají tvar uvedený na obr. 20.



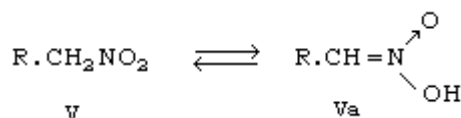
U nitromethanu (Brochway, Beach a Pauling, 1935; Rogovski, 1940) je vzdálenost N-O 1,21 Å, a úhel 127°.

Obr. 20. Struktura kyslíčnicku dusičitého a kyseliny dusičné

Struktura nitroniového iontu NO₂, o kterém se dále mluví jako o nitračním činidle, je podle Coxe, Jeffreye a Trutera (1948) přímková (O=N+=O) a vzdálenosti N-O 1,1 Å. Cox, Jeffrey a Truter došli k tomuto názoru na základě výzkumu chloristanu nitroniového pomocí rentgenových paprsků.

Chemické vlastnosti nitrosloučenin

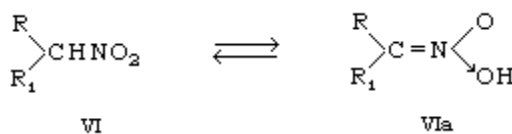
Chemické vlastnosti primárních a sekundárních nitrosloučenin se značně liší od vlastností terciárních sloučenin. Je to způsobeno přítomností aktivních atomů vodíku v prvních dvou druzích sloučenin. Rozdíl se projevuje zvláště při působení alkálií. Již V. Meyer (1872) pozoroval, že některé nitroparafíny se rozpouštějí v sodném louhu. Michael (1888) a po něm Nef (1894) vyslovil domněnku, že se tvoří tautomerní modifikace nitroderivátu, t. zv. *aci*-forma nebo isonitro-forma (Va):



Zanedlouho byly získány experimentální důkazy existence *aci*-formy. Holleman (1895) zjistil, že *m*-nitrofenylnitromethan tvoří žlutou sůl, která se rozkládá kyselinou solnou a dává z počátku žlutou látku s velkou elektrickou vodivostí. Po chvíli se přesmykuje za vzniku bezbarvé a nevodivé látky. Žluté látky připisujeme kyselinovou formu a bezbarvé formu normální (pseudokyselinovou).

Tyto závěry potvrdili Hantzsch a Schultze (1896) na příkladu fenylnitromethanu. *Aci*-forma dobře krystaluje a má bod tání 84 °C. Při této teplotě přechází samovolně v kapalnou normální formu. *Aci*-formy se liší od normálních tím, že dávají s chloridem železitým hnědě červené zbarvení.

Podobně se chovají sekundární nitroparafiny:



Terciární nitrosloučeniny se obdobně nepřesmykují a dalo by se soudit, že jsou odolné proti alkáliím. Ale ve skutečnosti jsou **aromatické nitrosloučeniny**, zvláště s větším počtem nitroskupin, velmi citlivé na působení alkálií a mění se jejich působením.

sym-Trinitrobenzen nebo *a*-trinitrobenzen působením methanolového roztoku KOH při normální teplotě tvoří temně zbarvené adiční produkty, které jsou popsány dále ([str.121](#)). Za určitých podmínek dojde k odtržení nitroskupiny a vzniku vysokomolekulárních látek.

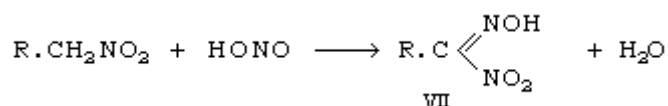
Nitroderiváty benzenu se varem s methanolovým roztokem hydroxydu sodného redukují na azoxysloučeniny ([str. 88 a 90](#)). Nitroderiváty toluenu se za těchto podmínek oxydují na nitroderiváty stilbenu ([str.108](#)).

Kryoskopickým měřením (Gillespie, 1950) i měřením spektroskopickým (Brand, Horning a Thornley, 1952) bylo zjištěno, že se mononitrosloučeniny rozpuštěné v kyselině sírové chovají jako slabé zásady. Kryoskopicky bylo zjištěno, že nitromethan je ionisován ve 100 %ní kyselině sírové z 20 % a nitrobenzen ze 40 %. Nitrobenzen je silnější zásada než nitromethan.

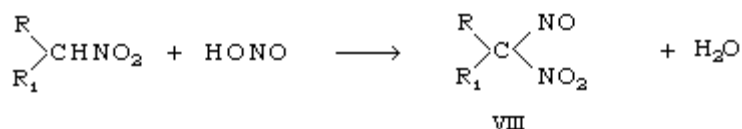
Světle žluté zbarvení nitrobenzenu nebo *p*-nitrotoluenu se stává velmi intenzivní při rozpouštění těchto sloučenin v kyselině sírové, kdežto roztok nitromethanu a jiných nitroparafinů v kyselině sírové je bezbarvý. Žluté zbarvení aromatických nitrosloučenin je pravděpodobně vyvoláno strukturou iontu, který obsahuje chinoidní jádro.

Primární a sekundární nitrosloučeniny reagují také s kyselinami, kdežto terciární jsou proti jejich působení odolné.

Primární reagují s kyselinou dusitou a poskytují nitrolové kyseliny (VII):



Nitrolové kyseliny dávají tmavě červené zbarvení a hydroxydem sodným a draselným. Reakce se používá pro důkaz primárního nitroparafinu. Sekundární nitroparafiny s kyselinou dusičnou tvoří **pseudonitroly** (VIII) :

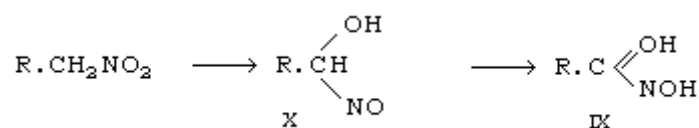


Pseudonitroly jsou krystalické bezbarvé látky (existují pravděpodobně ve formě dimeru), ale při roztavení modrají (patrně přecházejí na monomer). Těto reakce se používá k důkazu sekundárních nitrosloučenin.

Zahřívání primárních nitroparafinů a kyselinou sírovou o koncentraci větší než 50%ní způsobuje isomeraci na **kyseliny hydroxamové** (IX).

Z fenylnitromethanu získal Bamberger (1902) kyselinu benzhydroxamovou

$\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{NOH} \end{array} \right)$ a objasnil mechanismus isomerace :

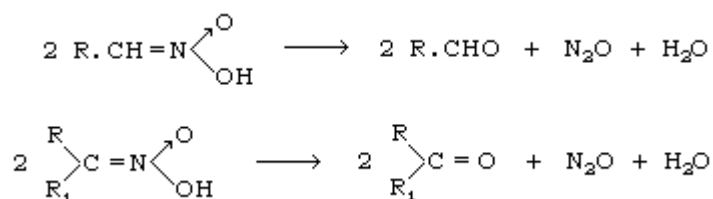


Přechodně se tvoří modrá hydroxynitrososloučenina (X).

T. Urbański (1949) a později T. Urbański a, W. Gurzyńska (1950) zjistili, že isomerace probíhá také vlivem acetanhydridu za přítomnosti zásaditého činidla, jako je octan sodný nebo pyridin.

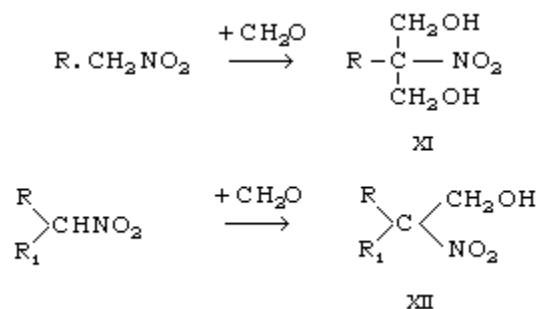
V některých případech kyseliny hydroxamové podléhají hydrolyse za tvorby hydroxylaminu. Toho využil Turski (1944) pro aminování aromatických uhlovodíků. Volil primární nitroparafiny (místo hydroxylaminu) v přítomnosti kyseliny sírové a katalysátorů (na př. V_2O_5).

Působíme-li na *aci*-formu nitroparafinů (primárních a sekundárních) kyselinou, může dojít k rozkladu za uvolnění kyslíčnicku dusného a vzniku aldehydu nebo ketonu:



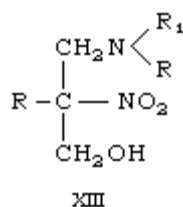
Tuto reakci objevil Nef (1884) a prozkoumali ji Nametkin (1911), Johnson a Degering (1943).

Velmi charakteristická pro primární a sekundární nitrosloučeniny je jejich schopnost adovat aldehydy za vzniku nitroalkoholu (XI, XII). Zvláště snadno se aduje formaldehyd :



Nitroalkoholy XI a XII mohou sloužit jako výchozí látky pro syntesu výbušných esterů kyseliny dusičné, popsaných dále (II. díl).

V přítomnosti primárních a sekundárních aminů nebo amoniaku vede působení primárních a sekundárních nitrosloučenin k tvorbě aminonitroalkoholů (XIII):



Když $\text{R}_1 = \text{H}$ (t. j. při použití primárního aminu); bude produkt dále reagovat a formaldehydem za vzniku jádra tetrahydrooxazimu nebo s aminem a formaldehydem vznikne hexahydropyrimidinový kruh.

Při užití amoniaku ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{H}$) se mohou tvořit stejné cykly (Hirst, J.K.N. Jones, T. Urbański a jiní, 1947).

Dokonce i terciární nitrosloučeniny, které neobsahují atomy “aktivního vodíku”, reagují s Grignardovým činidlem. Gilman a Fothergill (1927-1928) zjistili, že nitrobenzen reaguje podle metody Cerevitinovy, jako kdyby obsahoval dva aktivní atomy vodíku. Na základě dalších prací Gilmanových a Fothergillových se zjistilo, že samotná nitroskupina dává Cerevitinovu reakci i když sloučenina vůbec neobsahuje vodík (na př. tetranitromethan, pentabromnitrobenzen a pod.).

Výše nitrované aromatické uhlovodíky, na př. trinitrobenzen nebo trinitrotoluen, se někdy uplatňují jako urychlovače při vulkanisaci kaučuku (podle Alfreye, Hendrichse, Hersheye a Marka 1946).

Nitrosloučeniny jako výbušiny

Výbušinami se zřetelnými výbušnými vlastnostmi jsou pouze ty **aromatické nitrosloučeniny**, které mají na benzenovém jádru tři nitroskupiny. Ze sloučenin se dvěma nitroskupinami můžeme k výbušinám

počítat dinitrobenzen. Dinitrotoluen je již na hranici mezi výbušinami a látkami bez výbušných vlastností. Podobné explosivní vlastnosti jako dinitrobenzen má trinitronaftalen, protože poměr počtu nitroskupin k atomům uhlíku je v obou případech přibližně stejný.

Proto budou mononitrosloúčeniny popisovány dále jen jako meziprodukty další nitrace do vyšších stupňů. Nitroaromatické výbušiny se vyznačují velkou chemickou stálostí a možností dlouhého skladování. Liší se od ostatních výbušin malou citlivostí k nárazu a tření.

Připravíme je z příslušných aromatických sloučenin nitrací převážně klasickými metodami - směsí kyseliny dusičné a sírové. Metody nitrace budou probrány v dalších částech knihy.

Nitrosloúčeniny heterocyklické nemají ve výbušinářské technice praktický význam, a to buď proto, že suroviny jsou drahé, nebo proto, že je obtížné nitroskupinu do molekuly vpravit. Na př. nejpřístupnější heterocyklická sloučenina pyridin a jeho homology se nesnadno nitrují a nejenergičtější nitrační činidla dávají nepatrné výtěžky (na př. 0,5 %) 3-nitropyridinu.

Kysličník dusičitý nitruje pyridin v plynné fázi (za teploty 115-120 °C) za vzniku 3-nitropyridinu (Šorygin a Topčijev, 1936) s výtěžkem okolo 6 %.

Snáze se nitrují alkyropyridiny (pikoliny a zvláště lutidiny), jak zjistil Płažek (1939). Přítomnost hydroxyskupiny na pyridinovém jádře usnadňuje nitraci. Na př. 3-hydroxypyridin se nitruje s dobrým výtěžkem na 2-nitro-3-hydroxypyridin (Płažek a Rodewald, 1936).

Konečně bylo zjištěno, že N-oxid pyridinu lze nitrovat směsí kyseliny dusičné a sírové. Vzniká tak s dobrým výtěžkem (okolo 80 %) 4-nitropyridin (Den Hertog a Overhoff, 1950).

Jiná heterocyklická sloučenina, vyskytující se ve značném množství, totiž chinolin, se nitruje na isocyklickém jádře. Podobně se chová indol a karbazol. Nitroderiváty těchto sloučenin nenašly ještě praktické použití.

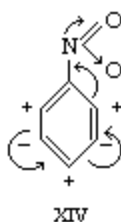
B. AROMATICKÉ NITROSLOUČENINY

Úvod

Aromatické nitrosloučeniny (samozřejmě terciární) tvoří samostatnou skupinu, která se v mnohém odlišuje od alifatických nitrosloučenin. Proto musíme tuto skupinu popsat samostatně.

Vazba nitroskupiny na aromatické jádro má značný **vliv na reaktivnost**. Na př. skupiny umístěné navzájem v poloze ortho nebo para nejsou stabilní a snadno podléhají substituci. Stabilní jsou pouze skupiny, umístěné v poloze meta. Na př. u asymetrických trinitrotoluenů (isomerů tritolu) lze snadno aspoň jednu skupinu substituovat. Vysvětluje se to tím, že nitrosloučenina diriguje nově vstupující skupinu do polohy meta. Jsou-li v aromatické sloučenině dvě nitroskupiny v jiné poloze než meta, nemůže být zřejmě vzniklá sloučenina stabilní, poněvadž obě usměrňují nový substituent jinam.

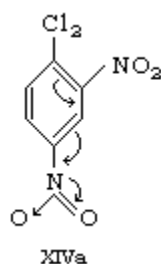
Skutečnost, že **nitroskupina** usměrňuje do polohy meta, se vysvětluje indukčním vlivem způsobovaným přitahováním elektronů nitroskupinou (XIV) :



V praxi se mimo substituce do polohy meta substituují také malá část do polohy ortho a para. Je též několik odchylek od pravidla substituce do polohy meta. V některých případech jsou nitroskupiny nestabilní v polohách meta; na př. 1,3,5-trinitrobenzen přechází za určitých podmínek vlivem methanolátu sodného v 3,5-dinitroanisol (str. 98).

Nitroskupina má velký vliv na vlastnosti molekuly; na př. nitrobenzen nepodléhá Friedelově-Craftsově reakci.

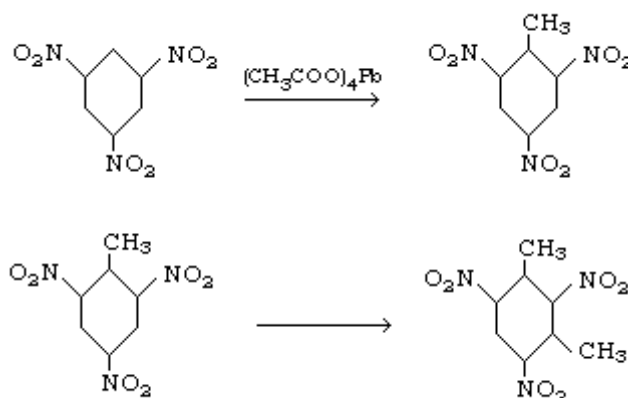
Rovněž reaktivnost chloru v chlornitrobenzenu můžeme si vysvětlit indukčním efektem nitroskupiny (XIVa)



Podobně karboxylová skupina kyseliny trinitrobenzoové je reaktivní a snadno se při slabém zahřátí odštěpí.

Indukčním efektem vysvětlujeme také fakt, že nitroskupina na aromatickém jádře zvyšuje aktivitu atomů vodíku v methylskupině. Na př. trinitrotoluen poměrně snadno aduje formaldehyd na methylskupinu a vzniká trinitrofenylethanol (díl II).

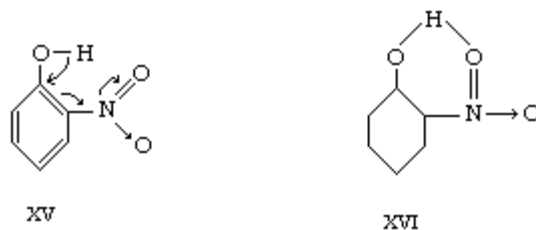
Methylskupina nitroderivátů toluenu reaguje snadněji než u toluenu benzaldehydem a vznikají deriváty stilbenu. Mono-, di- a trinitrotoluen reaguje s *p*-nitrosodimethylanilinem a vzniká derivát Schiffových zásad (anilů), který nelze získat reakcí s toluenem (Sachs a Kempf, 1902). Methylská skupina nitroderivátů toluenu se snadno oxyduje varem s louhem sodným na methinovou skupinu a vznikají nitroderiváty stilbenu. Specificky působí **nitroskupiny** na atomy vodíku aromatického jádra. Podle výzkumu Fieserova (1943) se aromatické nitrosloučeníny methylují působením octanu olovičitého:



Pravděpodobně jde o reakci volných radikálů. Octan olovičitý uvolňuje **methylový radikál**, který reaguje s volným aromatickým radikálem.

Je charakteristické, že další skupina (methylská) vstupuje do polohy ortho vůči nitroskupině.

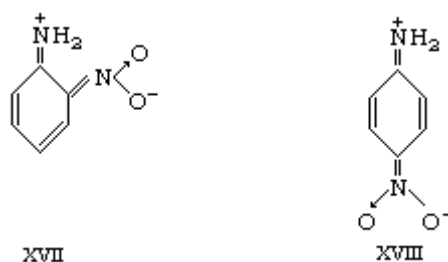
Nitroskupina také zesiluje kyselé vlastnosti fenolů, pravděpodobně rovněž vlivem indukčního efektu (XV). Nitroskupina v poloze ortho (u fenolu) může tvořit pomocí vodíkového můstku chelát (XVI):



Proto nemá nitrofenolická skupina v *o*-nitrofenolu stejnou asociační schopnost jakou má táž skupina v *m*- a *p*-nitrofenolu.

Nitroskupina má také značný vliv na aminovou skupinu v jádře; oslabuje její zásadité vlastnosti. Zvláště silně na aminoskupinu působí nitroskupina, která je vůči ní v poloze ortho nebo para. Reaktivnost aminoskupiny roste do míry, že na př. *o*- nebo *p*-nitranilin se varem s louhem sodným hydrolysuje tvorby *o*- nebo *p*-nitrofenolu. *m*-Nitranilin nereaguje.

Charakteristické vlastnosti *o*- a *p*-nitranilinu se vysvětlují existencí amfoterního iontu:



Vzorec nelze použít pro *m*-nitranilin, protože by předpokládal možnost struktury *m*-chinonu a ten není znám.

Vzorec XVIII potvrzuje i ten fakt, že dipólový moment *p*-nitranilin ($\mu = 6,45$) je mnohem větší, než by se dalo předpokládat ze sumy dipólových momentů anilinu ($\mu = 1,52$) a nitrobenzenu ($\mu = 3,96$).

Jak známo, používá se nitrosloučenin (hlavně mono- a dinitroderivátů) pro přípravu různých meziproduktů, ve kterých se nitroskupina částečně nebo úplně redukuje. Na př. nitrobenzen slouží pro přípravu anilinu nebo hydrazobenzenu, který se přesmykuje na benzidin, nebo fenyhydroxylaminu, který se přesmykuje na *p*-aminofenol atd. O tomto tematě pojednávají širše příručky organické chemie a technologie meziproduktů.

Jednou z charakteristických vlastností vyšších aromatických nitrosloučenin je jejich schopnost tvořit **adiční sloučeniny**, zvláště s aromatickými uhlovodíky s kondensovanými jádry. Velmi charakteristická je sloučenina trinitrobenzenu nebo kyseliny pikrové s naftalenem.

Brönsted (1911) při zkoumání podstaty těchto vazeb naměřil slučovací teplo vazby kyseliny pikrové s naftalenem 2,15 cal/mol. Briegleb (1937)

potvrdil toto pozorování zjištěním, že slučovací tepla tohoto druhu molekulárních sloučenin se pohybují v mezích 1-5 cal/mol. Zjištěná energie dokazuje, že délka vazby dvou molekul je daleko větší než délka normální chemické vazby. Podle Brieglebova názoru vznikají tyto sloučeniny působením silně polární nitrosloučeny na snadno se polarisující molekulu uhlovodíku. Molekulární sloučenina je tedy produktem elektrostatického působení. Toto vysvětlení však musíme považovat za nedostatečné. Jak ukázaly pokusy T. Urbaňského (1933-1937), některé aromatické nitrosloučeny tvoří adiční sloučeniny s estery kyseliny dusičné. Tak aromatické mononitroderiváty dávají adiční produkty s hexanitrátem mannitu (díl II) a některé trinitroderiváty se adují na erythrittetranitrát (str.129).

Na základě těchto faktů vyslovil T. Urbaňski teorii, podle které adiční sloučeniny vznikají ze dvou příčin. První příčinou je **hromadění nitroskupin** na aromatickém jádře a nitrátových skupin v esterech alkoholických cukrů.

Jak dokázal J. Hackel (1936), netvoří glycerintrinitrát (nitroglycerin) molekulární sloučeniny s nitroaromáty. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že tato sloučenina má málo nitrátových skupin.

Dalším činitelem, který má vliv na schopnost tvořit molekulární sloučeniny, je polarita esteru kyseliny dusičné. Názor vychází z pokusů, pod kterých pentaerythrittetranitrát nedává sloučeniny s žádnou nitrosloučeninou ačkoliv má čtyři nitroskupiny. Pentrit má dokonale symetrickou molekulu (dipólový moment je prakticky nulový) a to je pravděpodobně příčina jeho neschopnosti tvořit adiční sloučeniny.

NITRODERIVÁTY BENZENU

Přímou nitrací benzenu lze do aromatického jádra vpravit jednu nebo nejvýše dvě nitroskupiny. Zavádění třetí skupiny je velmi obtížné a výtěžek je malý. Proto se trinitroderiváty benzenu připravují nepřímou.

Jsou známy i vyšší deriváty benzenu - tetranitrobenzen a hexanitrobenzen - ale ty se dají připravit pouze zvláštními metodami.

Největší praktický význam jako výbušina má **dinitrobenzen**. Je nejdůležitější náhražkou trinitrotoluenu.

Nitrobenzen

Fyzikální vlastnosti

Nitrobenzen je žlutá, silně jedovatá kapalina charakteristického hořkomandlového zápachu, tuhne při + 5,7 °C, a vře při 210,9 °C. Po prvé jej připravil Mitcherlich roku 1834. Používá se ho často v organickém průmyslu jako suroviny pro přípravu anilinu, benzidinu a jiných polotovarů pro výrobu barviv, léčiv atd. Je také meziproduktem při výrobě dinitrobenzenu a součástí kapalných výbušin.

Znalost **rozpustnosti nitrobenzenu** ve vodě a v odpadních kyselinách je velmi důležitá, poněvadž na ní závisí výrobní ztráty produktu.

Příslušné hodnoty podle Grogginse (1947) jsou uvedeny v tabulce.

Rozpustnost nitrobenzenu v kyselině sírové nebo kyselině sírové se stopami HNO₃

za teploty 43 °C

Koncentrace H ₂ SO ₄ %	Množství rozpuštěného C ₆ H ₅ NO ₂ , %	Koncentrace H ₂ SO ₄ s obsahem 0,2 % HNO ₃ %	Množství rozpuštěného C ₆ H ₅ NO ₂ , %
1 - 6	0,02	-	-
40	0,015	-	-
50	0,02	40 - 50	asi 0,015
60	0,03	60	asi 0,02
70	0,04	75	rozpouští se úplně
80	rozpouští se úplně	-	-

V odpadní kyselině, která má složení 0,5 % HNO₃, 74,5 % H₂SO₄ a 25 % H₂O, se nitrobenzen rozpouští v množství asi 0,03 %. Rozpustnost se málo mění s teplotou (v mezích 4,4-82 °C).

Rozpustnost nitrobenzenu ve vodě závisí na teplotě:

Teplota, °C	Množství rozpuštěného nitrobenzenu, %
4,4	0,08
21,1	0,085
43,3	0,090
71,1	0,095

Ve vodných roztocích NaHCO₃ se nitrobenzen rozpouští obtížněji než ve vodě. Hodnoty pro teplotu 43 °C:

Koncentrace vodného roztoku NaHCO ₃ , %	Množství rozpuštěného nitrobenzenu, %
1	0,024
3	0,023
7	0,020
10	0,018

Thermochemické vlastnosti nitrobenzenu jsou uvedeny na str. 105.

Chemické vlastnosti

Nitrobenzen je stálý v prostředí kyselin. Zásady určité koncentrace a teploty rovněž na nitrobenzen nepůsobí. Teprve var v alkoholickém NaOH způsobuje redukci na azoxybenzen.

Redukce nitrobenzenu může podle podmínek reakce a podle druhu redukčního činidla vést ke tvorbě rozmanitých produktů (podrobnější popis je uveden v příručkách organické chemie).

Jedovatost

Nitrobenzen je silný jed. Působí především vytvářením methemoglobinu v krvi. Nitrobenzen toxicky napadá také nervovou soustavu a játra. Vyšší koncentrace než 5 mg/m^3 v atmosféře je považována za nebezpečnou. Otrava může nastat vdechováním par nebo proniknutím pokožkou. Lehčí otravy se projevují nevolností, bolením hlavy a závratěmi. Nejcharakterističtější je modré zbarvení rtů a tváří (cyanosa). Při silné otravě se příznaky zesilují, nastává bušení srdce, ztráta vědomí, křeče a oslabení zraku. U žen se může dostavit silné menstruační krvácení. Moč pacientů postižených otravou nitrobenzenem obsahuje krevní barvivo. Chronická otrava nitrobenzenem může vyvolávat anemii a poškození jater.

Příprava

Nitrobenzen se připravuje nitrací benzenu nitrační směsí, která má toto složení:

HNO_3	27-28 %
H_2SO_4	56-58 %
H_2O	14-17 %

Teplota ke konci reakce stoupá až na $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Používáme buď malého nadbytku HNO_3 (1 %), nebo nitrujeme nedostatečným množstvím (na př. 95-97 %). V posledním případě není v odpadní kyselině žádná kyselina dusičná a kyslíčnky dusíku. Nezareagovalý benzen se odděluje od odpadní kyseliny společně s nitrobenzenem. Roztok

benzen-nitrobenzen rozdělíme destilací. Výtěžek bývá obvykle 98%ní (v továrním měřítku), v laboratoři okolo 95 %.

Nitrace benzenu je jednou z nejjednodušších výrob organického průmyslu. Přesto nesmíme opomíjet základní bezpečnostní opatření. Výbuch aparátu při nitraci benzenu v Rummelsburgu, o němž jsme se zmínili, byl důsledkem špatné funkce nitračního zařízení.

Dále uvádíme popis **technické výroby nitrobenzenu** v továrně v Griesheimu :

2300 kg benzenu se napustí do nitrátoru a za energického míchání se postupně přidává 6500 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃. 28 %

H₂SO₄. 58 %

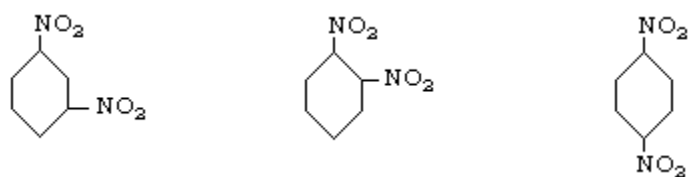
H₂O. 14 %

Na začátku se udržuje teplota asi 25 °C. Během přidávání prvních 4000 kg kyseliny se nechá vystoupit na 35 °C a při přidávání dalších 2500 kg se zvýší na 60 °C. Potom se směs hodinu míchá za teploty 70 °C, ochladí se a separuje. Odpadní kyselina se smísí s benzenem, který z ní extrahuje zbytky nitrobenzenu, kyseliny dusičné a kyslíčků dusíku. Po extrakci se kyselina koncentruje destilací na 70 %ní H₂SO₄. Benzen se po extrakci buď vede na nitraci, nebo se z něho destilací odděluje nitrobenzen.

Získaný nitrobenzen obsahuje ještě kyselinu, a proto se promývá vodou, dále 3-3,5 %ním roztokem hydroxydu sodného. NaOH užíváme v množství 0,5 % z váhy nitrobenzenu. Tímto způsobem odstraníme nejen zbytky kyseliny (která by při nitraci na dinitrobenzen nevadila), ale i nitrofenol, který vzniká při nitraci a znečišťuje produkt. Na konec se nitrobenzen pere vodou a suší za sníženého tlaku.

Dinitrobenzen

Existují tři isomery - meta, ortho a para:



Všechny tři jsou žluté krystalické látky. Vyznačují se značnou jedovatostí, při čemž isomery ortho a para jsou jedovatější než *m*-dinitrobenzen.

Isomer meta vře při 303 °C, ortho při 319 °C a para při 299 °C. Příslušné body tání jsou 91, 118 a 172 °C.

Technický dinitrobenzen obsahuje meta-dinitroderivát a 8 % isomerů ortho a para. Bod tání této směsi je 80-82 °C. Dinitrobenzenu pro vojenské účely (náhražka tritolu) má mít bod tání 88-89 °C.

Dinitrobenzen má velký význam v organickém průmyslu jako surovina pro výrobu *m*-nitranilinu, *m*-fenylendiaminu, sirných barviv atd.

Za první světové války se ho používalo jako náhradní trhaviny za tritol, protože surovina k jeho výrobě byla dostupnější a výroba levnější.

V Rusku (1914-1918) se ho používalo do námořních min, v Německu a ve Švýcarsku jako trhaviny do různých střel; německý název byl "Di Fp" (Di-Füllpulver).

Předtím (1879-1880) byly zkoušeny kapalně trhaviny, t. zv. hellhoffity, vyrobené z kyseliny dusičné a dinitrobenzenu.

Fysikální vlastnosti

Roztavený dinitrobenzen tuhne na hmotu o hustotě kolem 1,5. Snadno se rozpouští v acetonu, benzenu a toluenu, poněkud obtížněji v alkoholu.

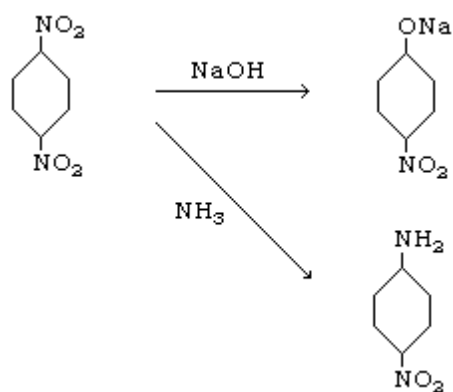
Lisováním práškového dinitrobenzenu se získá materiál různé hustoty: na př. Kast (1921) při užití tlaku 290 kg/cm² dosáhl hustoty 1,29 a při 585 kg/cm² hustoty 1,44.

Thermochemické vlastnosti dinitrobenzenu jsou uvedeny na str. 105.

Chemické vlastnosti

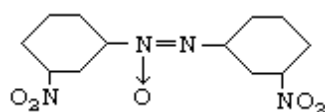
Ze všech tří isomerních derivátů je *m*-dinitrobenzen nejméně reaktivní vzhledem k vzájemné poloze nitroskupin.

Podobně jako většina nitrosloučenin jsou všechny tři isomery stálé ke kyselinám a citlivé k alkáliím; *o*- a *p*-dinitrobenzen přechází působením alkálií na *o*- a *p*-nitrofenol a amoniakem na *o*- a *p*-nitranilin. Reakce probíhá zvolna již za normální teploty a rychle při zahřátí:



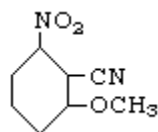
m-Dinitrobenzen takto nereaguje. Využívalo se toho dříve ke zbavování *m*-dinitrobenzenu isomerů. Surový dinitrobenzen se smísí s 0,5-1,0 %ním roztokem NaOH při teplotě asi 80 °C. Část isomerů ortho a para přechází do roztoku ve formě nitrofenolátu. Metoda nevyhovovala, poněvadž se nezískal dinitrobenzen s bodem tání nad 80 °C. Byla proto nahrazena rafinací se siřičitanem sodným (str. 91).

m-Dinitrobenzen reaguje teprve za varu s 20 %ním hydroxydem sodným. Jedna nitroskupina se redukuje a vzniká 3,3'-dinitroazoxybenzen (Klinger a Pitschke, 1885).

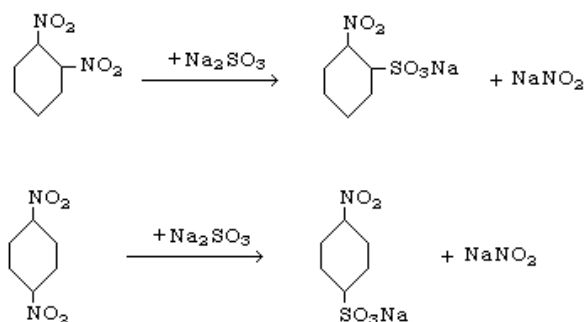


V alkoholickém roztoku *m*-dinitrobenzen aduje alkoholát sodný (Giua, 1915) a vzniká sloučenina $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot C_2H_5ONa$.

S roztokem kyanidu draselného v methanolu (nebo ethanolu) tvoří *m*-dinitrobenzen methoxynitrobenzonitril (Lobry de Bruin, 1904):



o-Dinitrobenzen a *p*-dinitrobenzen reagují se siřičitanem sodným za vzniku sodné soli kyseliny nitrosulfonové:



m-Dinitrobenzen reaguje s Na₂SO₃ obtížně, a proto lze siřičitanu použít k odstraňování derivátů ortho a para z technického produktu.

Dinitrobenzeny tvoří adiční sloučeniny a uhlovodíky, jež mají kondensovaná jádra, a s aromatickými aminy. Nejsnáze aduje *p*-dinitrobenzen a nejobtížněji *o*-dinitrobenzen. V tabulce 10 jsou uvedeny některé adiční sloučeniny.

Tabulka 10

Adiční sloučeniny isomerů dinitrobenzenu

Látka vstupující do adičn í sloučeniny	<i>o</i> -Dinitrobenzen		<i>m</i> -Dinitrobenzen		<i>p</i> -Dinitrobenzen	
	složení produktu	b.t., °C	složení produktu	b.t., °C	složení produktu	b.t., °C
Acenaften	neexistuje	-	1 : 1	72,3	neexistuje	-
Fenanthren	neexistuje	-	neexistuje		1 : 3	81,5
Naftalen	neexistuje	-	1 : 1	50,5	1 : 1	přibl. 117
Anilin	neexistuje	-	1 : 1	41,5	neexistuje	-
<i>o</i> -Fenylendiamin	neexistuje	-	3 : 2	58,2	neexistuje	-
<i>m</i> -Fenylendiamin	neexistuje	-	1 : 2 nestálý	36,2	1 : 2	
<i>p</i> -Fenylendiamin			neexistuje	-	1 : 1	114
α -Naftylamin	neexistuje	-	neexistuje	-	1 : 1	81
β -Naftylamin	neexistuje	-	1 : 1	63,8	1 : 1	91

Adiční komplexy dinitrobenzenu s různými látkami zkoumal Kremann (1904-1918), L. Szperl (1913), Giua (1915), Hrynakowski a Kapuściński (1934).

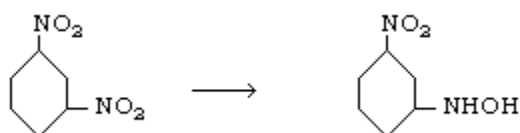
Jedovatost

Dinitrobenzen (technický obsahuje hlavně *m*-derivát) je jedním z nejsilnějších průmyslových jedů a byl příčinou mnoha smrtelných otrav. Otrava může nastat jak vdechováním par, tak pronikáním pokožkou. Přes poměrně malou těkavost dinitrobenzenu stačí již koncentrace 1 mg/m³ k vyvolání těžké otravy. Musí se proto velmi pečlivě dbát, aby koncentrace nedostoupila této hodnoty.

Dinitrobenzen působí značně jedovatě na krev i játra. Způsobuje tvorbu methemoglobinu, což se projevuje, jak již bylo řečeno, modráním rtů, sliznic a tváří (cyanosa).

Kiese se svými spolupracovníky (1949) zjistil, že podkožní injekce *m*-dinitrobenzenu v množství 0,2-6 mg/kg vyvolávají u psů po delší době anemii, křeče, paralysu a poškození jater. Pokusy na krysách se podařilo zjistit, že zvířata chronicky otrávená alkoholem jsou citlivější k *m*-dinitrobenzenu. Naopak alkohol působí silně narkoticky na krysy, chronicky otrávené *m*-dinitrobenzenem.

Podle Koelsche (1918) mohou mít chronické průmyslové otravy dinitrobenzenem dvojí příčinu. Buď jde o degeneraci hemoglobinu, která převážně končí uzdravením po 1-2 týdnech a jen ve zvlášť těžkých případech vede rychle ke smrti během několika hodin, nebo nastává latentní otrava, jejíž příznaky se projevují teprve po 1-3 měsících od doby styku s jedem. Po objevení prvních příznaků otravy se během 1-3 týdnů objeví degenerace jater. Ženy jsou zvlášť náchylné ke druhému typu těchto otrav. U lehkých případů trvá choroba 2 týdny, u těžkých, nekončících smrtí, trvá 2 měsíce. Část dinitrobenzenu se vyměšuje močí beze změny; část se ho v organismu neúplně redukuje na ještě jedovatější derivát hydroxylaminový:



Lékařská literatura (podle Stauba, 1932), zabývající se pracovním lékařstvím, zaznamenává, že v jedné z německých továren na výbušiny bylo postiženo 41 % dělníků otravou dinitrobenzenem.

Zvlášť četné byly případy, otrav v Německu za první světové války, kdy se dinitrobenzen hromadně vyráběl. Smrtelné případy se objevovaly vždy, když nebylo použito ochranných masek proti inhalaci par a prachu a ochranných rukavic, a když nebylo zajištěno důkladné větrání dílen.

Z doby první světové války je málo statistických údajů. K dispozici jsou pouze zlomky zpráv o otravách při výrobě a užití dinitrobenzenu. Na příklad v jedné z muničních továren v Bavorsku bylo ze 4000 zaměstnanců otráveno 2000.

V jiné továrně zaznamenali během jednoho měsíce roku 1917 v jediné dílně 30 případů otrav, což bylo 46,8 % celého osazenstva. Bylo pozorováno, že otravy jsou častější v horkých dnech. Na příklad v jedné německé továrně, kde se laboroval dinitrobenzen do střel, bylo v letech 1917 až 1918 zaregistrováno v jednotlivých měsících toto množství otrav:

Rok	Měsíc	Postižené osoby		
		počet	%	
1917	III	16	16,6	
	IV	15	13,6	
	V	12	13,8	
	VI	24	30,8	
	VII	14	12,6	
	VIII	19	21,2	
	IX	17	12,2	
	X	9	8,2	
	XI	5	4,6	
	XII	3	2,3	
	1918	I	10	7,3
		II	19	12,5
III		19	10,0	
IV		16	14,7	
V		21	16,4	
VI		19	13,3	
VII		20	10,0	
VIII		27	17,4	
IX		2	1,4	
X		6	5,8	

Statistika případů otrav dinitrobenzenem

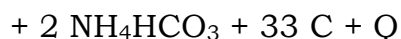
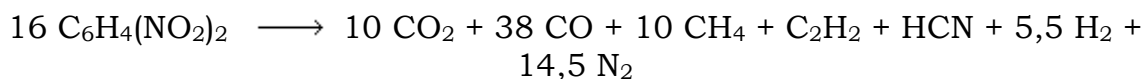
Podle shodných výsledků většího počtu autorů jsou ženy na otravu dinitrobenzenem mnohem citlivější než muži. Otrava dinitrobenzenem vyvolává náchylnost k nové otravě, zvláště u fyzicky slabších jedinců. Ze 179 dělníků v jedné z německých továren, kteří byli postiženi otravou v roce 1918, bylo 146 otráveno po první, 10 po druhé, 12 po třetí a 2 po čtvrté (ženy).

Výbušinářské vlastnosti

m-Dinitrobenzen je neobyčejně málo citlivý k nárazu a tření. Pro tuto vlastnost byl zkoušen jako náplň protipancéřových střel; využití je však spojeno s obtížemi (mimo velkou jedovatost) uvést dinitrobenzen obvyklou rozbuškou k dokonalé detonaci. *m*-Dinitrobenzen lisovaný na hustotu 1,44 již vyžaduje počínovou (sekundární) nálož.

Citlivost k nárazu. Podle Wöhlera a Wenzelberga (1933) se dosáhne 50 % výbuchů při 19,6 kgm/cm². Jiní autoři uvádějí, že poměrné číslo charakterisující citlivost k iniciaci nárazem je 120 (kyselina pikrová -100).

Explosivní rozklad dinitrobenzenu podle Kasta (1921) probíhá podle rovnice



pro kterou jednotlivé konstanty jsou:

$$\text{Q} = 870 \text{ kcal/kg,}$$

$$\text{V}_0 = 670 \text{ l/kg,}$$

$$t = 2500 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$f = 7035.$$

Výduť v olověném bloku má objem 250 cm³.

Maximální detonační rychlost je 6100 m/s.

Příprava

Po prvé připravil dinitrobenzen Deville roku 1841 působením koncentrované kyseliny dusičné na benzen za varu. Krátce potom Muspratt a Hofmann (1841) získali tuto látku nitrací benzenu směsí kyseliny sírové a dusičné.

Delší dobu se soudilo, že nitrací se získává homogenní produkt. Teprve roku 1874 Rinne a Zincke a nezávisle na nich Koerner zjistili, že mimo velké množství *m*-dinitrobenzenu vznikají také isomery ortho a para.

Podmínky přípravy dinitrobenzenu popsali zvláště podrobně Beilstein a Kurbatov (1875). Tito autoři rozpouštěli jeden objemový díl benzenu ve dvou objemových dílech kyseliny dusičné (spec. váha 1,52 g/cm³). Po ochlazení přidali 3,3 objemového dílu kyseliny sírové.

Hepp (1882) uvádí možnost vzniku malého množství trinitrobenzenu jako vedlejšího produktu v dinitrobenzenu.

Holleman a de Bruin (1900-1906) zkoumali vliv nitračních podmínek na množství vzniklých isomerů. Při nitraci benzenu kyselinou dusičnou nebo nitrační směsí za normální nebo zvýšené teploty zjistili tyto hodnoty (tab.12):

Tabulka 12

Výsledky nitrace nitrobenzenu na dinitrobenzen za různých podmínek

Nitrační kyselina	Teplota, °C	Množství izomerů, %		
		meta	ortho	para
Kyselina dusičná	0	93,2	6,4	0,6
	30	90,9	8,1	1,0
Směs kyseliny dusičné a sírové	0	93,5	4,8	1,7
	40	91,8	6,8	1,4

Vyšší teplota podporuje vznik orthoderivátů na úkor isomerů meta. Kyselina sírová v nitrační směsi má vliv na poměr mezi isomery para : ortho, a to ve prospěch isomeru para.

Podobná podrobná zkoumání prováděl Wyler (1932). Zjistil, že v produktu nitrace benzenu nebo nitrobenzenu v továrním měřítku je až 12 % isomerů ortho a para. Naproti tomu podle dřívějších názorů měl obsahovat surový dinitrobenzen pouze 1 % *o*- a 3 % *p*-dinitrobenzenu. Mnoha pokusy autor dokázal, že množství isomerů ortho a para kolísá podle podmínek nitrace mezi 5 až 15 %. Při nízké teplotě, na př. při $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$, vzniká stejné množství isomerů ortho i para, kdežto za vyšší teploty vzroste množství isomeru ortho, což souhlasí s pozorováním Hollemanovým a de Bruinovým.

V tabulce 13 jsou uvedeny údaje zjištěné Wylerem.

V praxi se pro nitraci nitrobenzenu obvykle používá směsi tohoto složení:

HNO_3 18 %

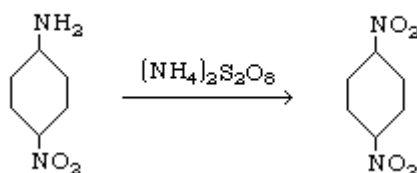
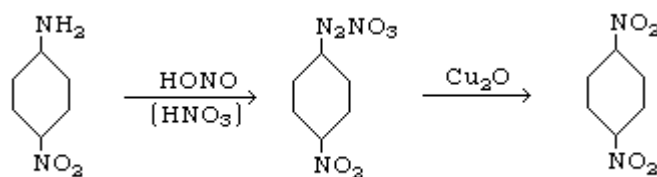
H_2SO_4 80 %

H_2O 2 %

Obvykle se bere o 10 % více než odpovídá theoretickému množství. **Čistý** *o*- a *p*-dinitrobenzen můžeme připravit z příslušných nitranilinů dvojitým způsobem:

1. diazotací (Meisenheimer, 1906),

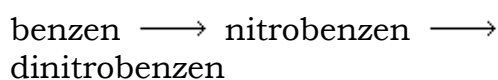
2. oxidací (Bamberger a Hübner, 1903; Witt a Kopetschni, 1912) :



Výsledky nitrace nitrobenzenu za různých podmínek (podle Wylera)

Teplota nitrace, °C	Množství nitrobenzenu, g	Nitrační směs				Doba nitrace, h	bod tání, °C	Složení produktů, %		
		kyseliny sírové		kyseliny dusičné				meta	ortho	para
		g	% koncentrace	g	% koncentrace					
-17 do -10	24,6	150	105	25	96	4,00	86,9	95,1	2,5	2,4
-5	24,6	150	105	25	96	2,00	86,8	94,7	3,5	1,8
25-29	24,6	150	105	25	96	1,75	85,0	92,6	5,0	2,4
65-69	24,6	500	100	250	96	1,50	83,0	89,3	7,7	3,0
65-75	24,6	900	98	284	88	1,50	82,1	89,2	8,7	2,1
90-100	24,6	900	98	284	88	1,50	80,0	87,0	11,8	1,2
108-113	24,6	900	98	284	88	1,25	81,2	87,6	10,2	2,2
124-129	24,6	900	98	284	88	0,75	79,9	85,7	13,9	0,4

V průmyslovém měřítku se dinitrobenzen vyrábí dvoustupňovou nitrací :



Zlepšuje se tím bezpečnost práce i hospodaření s kyselinami. První stupeň nitrace je stejný jako při přípravě mononitrobenzenu (metodou používanou v Griesheimu a popsanou na str. 89). Popíšeme zde proto pouze druhý stupeň podle metody závodu v Hőchstu.

Nitrobenzen se načerpá do odměrky objemu 5 m³, vyložené olověným plechem. Odtamtud se 3660 kg nitrobenzenu vede do nitrátoru (objemu 10 m³), ve kterém je odpadní kyselina z předchozí nitrace. Obsah nitrátoru se energicky promíchává. Přitom probíhá extrakce dinitrobenzenu rozpuštěného v odpadní kyselině. Po hodinovém míchání se obsah nechá hodinu v klidu. V kapalině se oddělí dvě vrstvy. Dolní kyselinová vrstva se vypouští do

zásobníku pro odpadní kyseliny (objem 25 m³) a do nitrátoru se pomalu (během 4 - 5 hodin) připouští 6500 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 30%

H₂SO₄ 67%

H₂O 3%

Obsah nitrátoru se chladí a energicky míchá. V době, kdy přitéká kyselina, udržujeme teplotu pod 40 °C, teprve ke konci ji lze zvýšit na 80 °C. Po přidání celého množství kyseliny se obsah míchá za teploty 80 - 90 °C do skončení reakce (že nitrace proběhla, zjišťujeme zkouškou na zápach nitrobenzenu). Donitrování obvykle trvá 1 - 2 hodiny.

Po skončení nitrace se přidá během 1 hodiny 1000 litrů vody, při čemž se teplota udržuje na 80 - 90 °C. Potom se nechá obsah nitrátoru při stejné teplotě hodinu v klidu. Ustálá spodní vrstva - odpadní kyselina - se vypouští do zásobníku, odkud ji lze stlačeným vzduchem transportovat k nitraci jako předlohu. Produkt se dále rafinuje louhem a siřičitanem sodným a nakonec se suší.

Sodným louhem se **dinitrobenzen pere** tak, že roztavený surový dinitrobenzen se napustí do vyzděného ocelového zásobníku s topným hadem z nerezavějící oceli. Odtamtud se vede vyhřívaným potrubím rovněž z nerezavějící oceli do pračky obsahu 16 m³. V pračce jsou předloženy 3 - 4 m³ vody a 400 l 33 %ního roztoku hydroxydu sodného ohřátého na 50 °C. Dinitrobenzen teče do pračky půl hodiny za energického míchání. Teplota nemá překročit 85 °C. Roztok v pračce má být do skončení praní alkalický (zkouška na fenolftalein). Kdyby se vyčerpал všechn hydroxyd, musí se přidat další podíl. Po přidání celého množství surového dinitrobenzenu se obsah ještě 0,5 - 1 hodinu míchá.

Ve stejné nádobě se rafinuje siřičitanem. Do pračky se přidá tolik studené vody, aby teplota klesla na 66 °C a při této teplotě se připouští roztok siřičitanu sodného. Siřičitan sodný se připravuje z 1000 - 1100 l 40 %ního roztoku kyselého siřičitanu sodného a 400 - 500 kg 33 %ního roztoku hydroxydu sodného.

Při sulfítaci udržujeme teplotu na 66 - 73 °C. Po dvou hodinách míchání se obsah aparátu ochladí na 50 °C. Rafinovaný dinitrobenzen krystaluje v dosti velkých krystalech. Bod tání má být 88 - 89 °C. Matečný roztok se odsává čerpadlem, jehož nasávací potrubí je uzavřeno sítkou. Síťka zachycuje krystaly a matečný luh odtéká přes separátor do odpadu. Dinitrobenzen se pak promyje několika pracími vodami, které se odsávají.

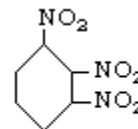
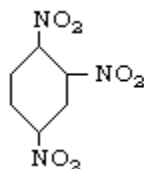
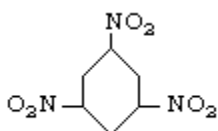
Dinitrobenzen, který byl důkladným promytím zbaven Na₂SO₄ a NaNO₃, vznikajících při reakci, se roztaví a napustí do nádoby objemu 15 m³. V ní se dekantací oddělí poslední zbytek vody. Dokonalost promytí se zajišťuje

vařením produktu s vodou. Voda se po ochlazení odfiltruje a filtrát nesmí odbarvit roztok KMnO_4 během 10 minut.

Hotový kapalný produkt se **suší** v sušící kádi (16 m^3) za sníženého tlaku při teplotě $135 \text{ }^\circ\text{C}$. Vysušený dinitrobenzen se odlévá do bloků. Z dříve uvedeného množství surovin získáme 4100 kg produktu s bodem tání $88 - 89 \text{ }^\circ\text{C}$.

Trinitrobenzen

Existují tři isomery trinitrobenzenu: 1,3,5-trinitrobenzen (neboli *sym*-trinitrobenzen), 1,2,4-trinitrobenzen a 1,2,3-trinitrobenzen:



Bod tání prvního isomeru je $122 \text{ }^\circ\text{C}$, druhého $62 \text{ }^\circ\text{C}$ a třetího $127,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Všechny tři isomery jsou žluté krystaly a jsou jedovaté (kromě toho *sym*-trinitrobenzen silně dráždí pokožku). Určitý podíl 1,3,5-trinitrobenzenu vzniká nitrací *m*-dinitrobenzenu směsí bezvodé kyseliny dusičné a dýmavé kyseliny sírové. Přitom isomer 1,2,4-vzniká jen v minimálním množství. Isomer 1,2,3- lze připravit pouze nepřímo.

Nejdostupnější a chemicky nejstálější je *sym*-trinitrobenzen. I když má větší výkonnost než tritol, nepoužívá se ho, neboť jeho příprava je nákladná. V organickém průmyslu se *sym*-trinitrobenzen uplatňuje při výrobě některých polotovarů, na př. floroglucinu.

Fyzikální vlastnosti

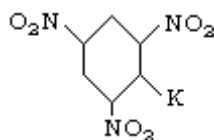
Podle Jefremova a Bogojavlenského (1918) existuje *sym*-trinitrobenzen ve dvou isomorfních formách. Jedna taje při $122,5 \text{ }^\circ\text{C}$, druhá při $106,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rozpustnost *sym*-trinitrobenzenu ve vodě je velmi malá; dobře se rozpouští v acetonu, ethylacetátu a pyridinu, poněkud hůře v benzenu, toluenu a chloroformu.

Chemické vlastnosti

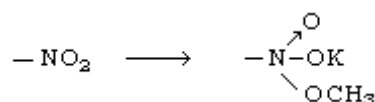
Jako většina polynitrolátek je i *sym*-trinitrobenzen stálý ke kyselinám a reaguje snadno s alkáliemi.

Již Hepp (1882) upozornil, že *sym*-trinitrobenzen dává s ethanolátem sodným temně zbarvené látky. V. Meyer (1896) získal působením alkoholátu draselného obdobnou látku a přisoudil jí strukturu

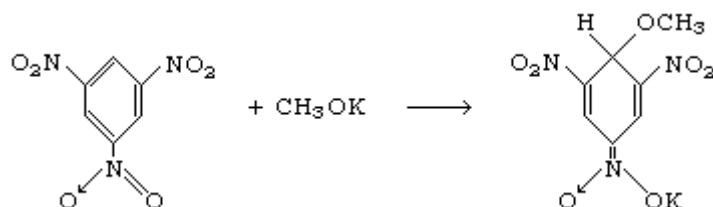


Tato formulace nemohla být přijata, poněvadž již Lobry de Bruin (1895) dokázal, že produkt vzniká pouze v prostředí alkoholu a že má sumární vzorec $C_6H_3(NO_2)_3.CH_3OK$.

Angeli (1897) vyslovil názor, že adice alkoholátu draselného probíhá za účasti jedné ze tří nitroskupin:

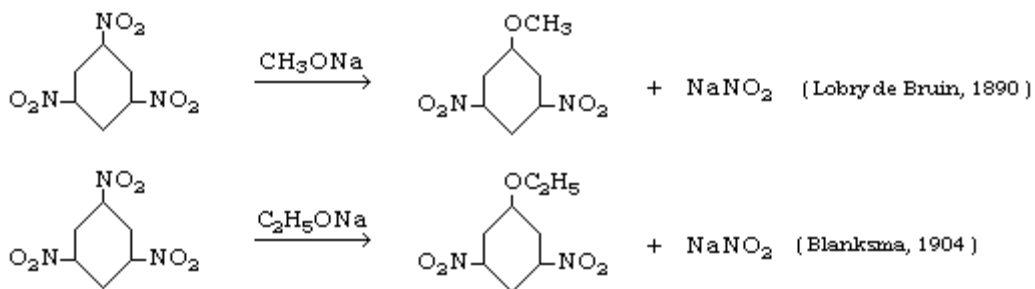


Problém byl definitivně objasněn Meisenheimerem (1902), který došel k názoru, že adice CH_3OK na trinitrobenzen probíhá za vzniku derivátu anisolu:

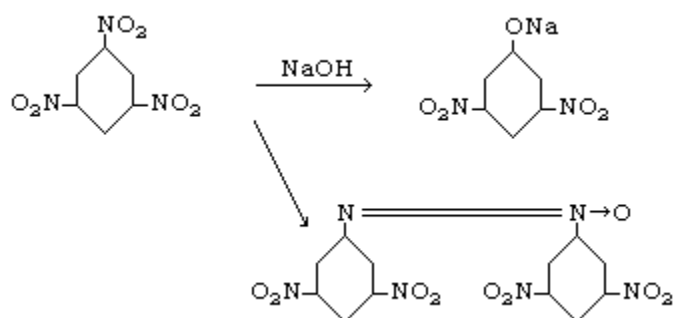


Meisenheimer odůvodňuje svůj názor tím, že produkt adice alkoholátu draselného na trinitroanisol je totožný s produktem vzniklým adicí methanolátu draselného na trinitrofenetol. Názor byl potvrzen četnými autory, na př. Buschem a Kögelem (1910), Bölianem (1911) atd.

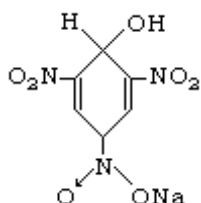
Reakce proběhne jiným způsobem, bude-li *sym*-trinitrobenzen zahříván s alkoholátem sodným. Jedna z nitroskupin se bude substituovat methoxylovou nebo ethoxylovou skupinou a vznikne 3,5-dinitroanisol nebo 3,5-dinitrofenetol :



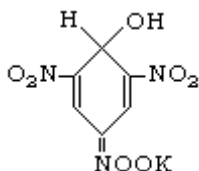
Podobně varem trinitrobenzenu s vodným NaOH dostaneme 3,5-dinitrofenolát sodný vedle určitého množství tetranitroazoxybenzenu (Lobry de Bruin, 1894) :



Při nižší teplotě mohou *sym*-trinitrobenzen a NaOH utvořit adiční sloučeninu, kterou připravil Giua (1915). Giua podobně jako Meisenheimer předpokládá u tohoto produktu strukturu

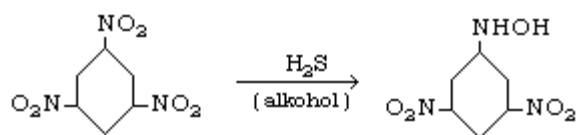


Není vyloučeno, že produkty působení NaOH nebo alkalických alkoholátů nejsou chemickými jedinci, nýbrž směsí několika látek. Na př. Busch a Kögel (1910) zjistili, že *sym*-trinitrobenzen může adovat nejen jednu, ale dokonce dvě až tři molekuly alkoholátu. S kyanidem draselným dává krvavě zabarvenou sloučeninu, u které Meisenheimer (1902) předpokládá strukturu



Oxydace. Mírná oxydační činidla, jako je $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, oxydují trinitrobenzen na kyselinu pikrovou.

Redukce. Redukcí *sym*-trinitrobenzenu siřníkem sodným nebo amonným pripravíme 3,5-dinitranilin. Působením siřovodíku v alkoholickém roztoku může vzniknout dinitrofenylhydroxylamin:



Působením polysulfidu sodného může vzniknout vedle dinitranilinu tetranitroazoxybenzen. Redukcí železem nebo cínem v kyselině solné dostaneme triaminobenzen - výchozí látku pro přípravu floroglucinu.

Charakteristické reakce *sym*-trinitrobenzenu. Symetrický trinitrobenzen dává s alkáliemi nebo amoniakem v roztoku acetonu červené zabarvení. Za nepřítomnosti rozpouštědla se objevuje toto zabarvení pomalu.

Molekulární sloučeniny. Symetrický trinitrobenzen snadno tvoří s uhlovodíky, které mají kondensovaná jádra, přesně definované různobarevné sloučeniny, na př.:

	Molový poměr	Bod tání, °C
s naftalenem	1 : 1	151
s anthracenem	1 : 1	165
s fenanthrenem	1 : 1	125
s acenaftenem	1 : 1	161
a fluorenem	3 : 2 *)	105

Podobné sloučeniny (převážně barevné) dává *sym*-trinitrobenzen s **aromatickými aminy** :

	Molový poměr	Bod tání, °C
s anilinem	1 : 1	125
s β-naftylaminem	1 : 1	161
s <i>o</i> -fenylendiaminem	1 : 1	163
s <i>m</i> -fenylendiaminem	1 : 1	168
s <i>p</i> -fenylendiaminem	1 : 1	145,5

s difenylaminem	2 : 1	100,3
s <i>m</i> -nitranilinem	1 : 1	97,5
s karbazolem	1 : 1	203

Symetrický trinitrobenzen aduje také **fenoly**, na př.:

	Molový poměr	Bod tání, °C
hydrochinon	1 : 1	131
resorcin	2 : 1	103
trifenylkarbinol	3 : 2	134,5

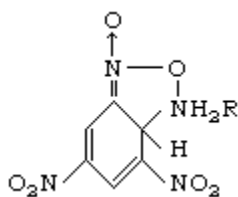
Symetrický trinitrobenzen dává při molovém poměru 1 : 1 molekulární sloučeninu s mononitrobenzenem, mající bod tání 66,3 °C (Hammick, Andrews a Hampson, 1932).

*) První číslo poměru je vztaženo na trinitrobenzen.

Největší počet adičních produktů obsahujících *sym*-trinitrobenzen prozkoumali thermickou analysou Kremann (1904-1916) a Jefremov (1916-1928) se svými spolupracovníky.

Adiční produkty jsou obvykle nestálé a štěpí se již při rozpuštění v rozpouštědlech, na př. v benzenu. Také působením kyselin se rozpadají na složky; na př. zředěnou kyselinou solnou lze kvantitativně oddělit amin od nitrosloučeniny.

Mnoho autorů (Noelting a Sommerhoff, 1906, Sudborough a Beard, 1910) chtělo vysvětlit intenzitu barvy adičních produktů trinitrobenzenu nebo i jiných výše nitrovaných aromatických uhlovodíků s aminy. Sudborough a Beard uvažují jako možnou tuto strukturu molekulárních sloučenin aminů R.NH₂ a trinitrobenzenu:



Tento vzorec by vysvětloval barevnost produktů, ale není důkazů (což přiznávají i autoři), které by jeho správnost potvrzovaly.

Výbušinářské vlastnosti

Kast uvádí (1921) hodnoty, které charakterisují *sym*-trinitrobenzen jako výbušinu :

Hustota	1,63
Výbuchové teplo. kcal/kg	1065
Objem výbuchových plynů, Vo.	670 l/kg
Výbuchová teplota, t.	3540 °C
Maximální detonační rychlost m/s	7000
Síla f	9665

Výduť v olověném bloku je 330 cm³, což v poměru ke kyselině pikrové (kterou počítáme jako 100) je 108 -111.

Citlivost k nárazu je o něco menší než u tritolu. Podle Wöhlera a Wenzelberga (1933) nastane působením energie 12,1 kgm/cm² 50 % výbuchů. Poměrná citlivost (pro kyselinu pikrovou opět 100) má hodnotu 109, což znamená, že výbuch nastane při vykonání práce, která je o 9 % větší než u kyseliny pikrové.

Příprava

Methoda přímé nitrace m-dinitrobenzenu. Tuto metodu navrhl již Hepp (1882), avšak uvedl, že se mu podařilo znitrovat dvě třetiny dinitrobenzenu když použil bezvodé kyseliny dusičné a dýmové kyseliny sírové.

Lobry de Bruin (1894) použil na 60 g *m*-dinitrobenzenu 500 g bezvodé kyseliny dusičné a 1000 g dýmové kyseliny sírové. Nitroval 5 dní, první den za teploty 80-100 °C a následující čtyři dny při teplotě 110 °C, ale výtěžek nepřekročil 50 % z theoretického množství.

Výbušinářské přednosti - velká stálost i výkonnost a malá citlivost k mechanickým podnětům - byly důvodem, proč se stále hledaly přístupnější metody přípravy trinitrobenzenu. Výzkumy v tomto směru byly zvláště intenzivní za první světové války.

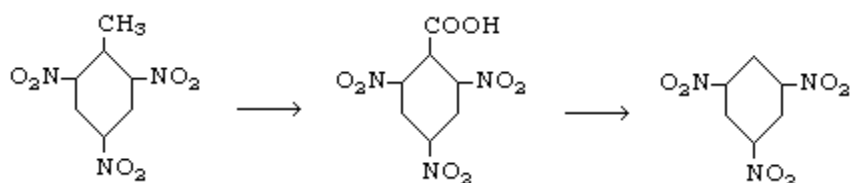
Radcliff a Pollitt (1920) zjistili, že nitrací *m*-dinitrobenzenu bezvodou kyselinou dusičnou ve směsi s 60 %ním oleem za teploty 110 -120 °C po 6,5 hodiny lze dosáhnout výtěžku 71 % theorie. Při použití 20%ního olea je výtěžek 56%ní. Podle Drumonda (1922) je výtěžek nitrace směsí kyseliny dusičné s 20 %ním oleem při teplotě 130 °C po dobu 3 hodin pouze 29 % theorie.

Výsledky Heppa, Lobry de Bruina a Desvergnese potvrdil T. Urbański a J. Simon (1939).

Radcliff a Pollitt dále zjistili, že za určitých podmínek, které se jim nepodařilo přesně definovat, vede nitrace *m*-dinitrobenzenu k produktu s bodem tání 61 °C, který není isomerem 1,2,4-, ale jak se domnívali isomorfní formou *sym*-trinitrobenzenu.

Tento názor byl nesprávný. Gibson (1921), T. Urbański a J. Simon (1939) dokázali, že látka s bodem tání 61 °C, vznikající nitrací *m*-dinitrobenzenu, je směs *m*-dinitrobenzenu (35 - 50 %) se *sym*-trinitrobenzenem.

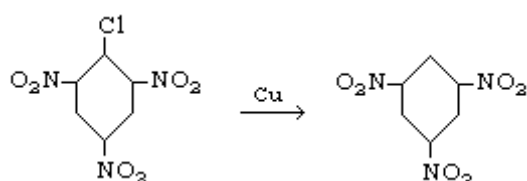
Příprava sym-trinitrobenzenu z α-trinitrotoluenu. Roku 1893 získala chemická továrna v Griesheimu patent na přípravu trinitrobenzenu z tritolu. Methoda byla založena na známém pozorování Tiemannově (1870), Clausově a Beckerově (1883), že trinitrotoluen lze oxydovat kyselinou dusičnou na kyselinu trinitrobenzoovou, která se snadno dekarboxyluje a vzniká *sym*-trinitrobenzen:



U griesheimské metody se k oxydaci tritolu používalo kyseliny chromové v prostředí kyseliny sírové za teploty 40 - 50 °C. Při ředění roztoku vodou vypadáva kyselina trinitrobenzoová. Vařením této kyseliny s vodou dochází k dekarboxylaci, při níž se uvolňuje CO₂ a vzniká trinitrobenzen.

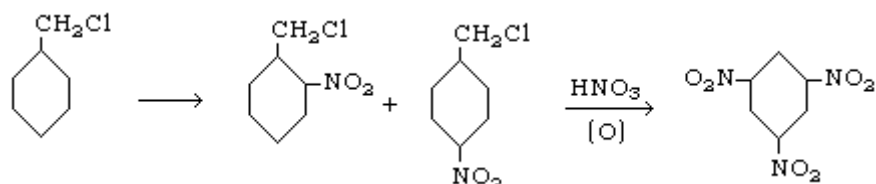
Touto methodou se připravuje *sym*-trinitrobenzen. Je však příliš nákladná, takže trinitrobenzen vyrobený touto cestou je pro výbušinářské účely příliš drahý, dražší než tritol, při čemž zvýšení výkonnosti není úměrné vzrůstu nákladů.

Příprava sym-trinitrobenzenu z trinitrochlorbenzenu. Podle Ullmanna a Bieleckého (1901) a J. Mayera (1909) lze připravit trinitrobenzen odštěpením chloru z trinitrochlorbenzenu za přítomnosti mědi:

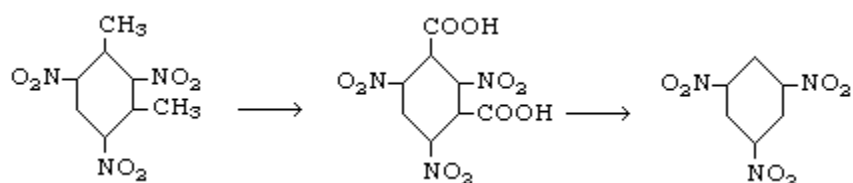


Reakce se provádí asi v 85 %ním alkoholickém roztoku za varu. Překážkou praktického využití popsané metody je obtížná příprava trinitrochlorbenzenu.

Příprava sym-trinitrobenzenu z benzylchloridu. Metodu navrhl Bronchard (1922). Je založena na nitraci a oxydaci benzylchloridu:



Příprava sym-trinitrobenzenu z m-xylenu. Giua navrhl (1922) připravovat *sym*-trinitrobenzen nitrací *m*-xylenu na trinitroderivát, ten oxydovat kyselinou chromovou a pak provést dekarboxylaci:

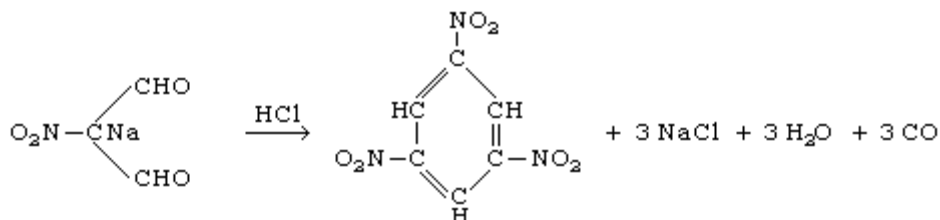


Tato metoda nemá větší použití, poněvadž čistý *m*-xylen je technicky těžko dostupný.

Jiné metody přípravy sym-trinitrobenzenu. Je nutné ještě připomenout, že *sym*-trinitrobenzen vzniká jako vedlejší produkt při trinitraci toluenu (str.

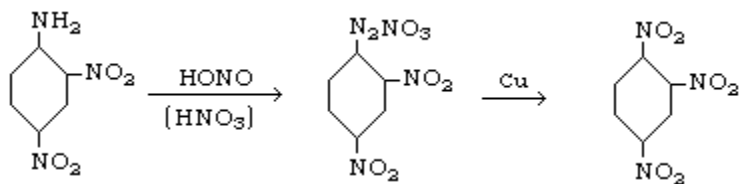
142). Dále vzniká také dlouhodobým působením kysličníku dusičitého na benzen v uzavřené nádobě (Wieland, 1921).

Pouze theoretický význam má metoda cyklisace nitromalonového aldehydu (Mill a Tarray, 1895):



Příprava asymetrických isomerů trinitrobenzenu

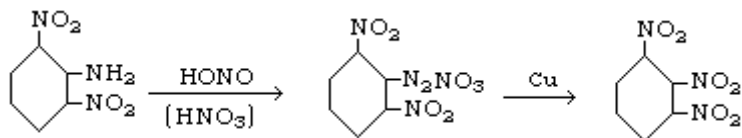
1,2,4-Trinitrobenzen lze připravit s mírným výtěžkem nitrací *p*-dinitrobenzenu nebo *o*-dinitrobenzenu. Velmi čistý produkt lze získat ze 2,4-dinitranilinu (Körner a Contardi, 1914):



Tento isomer je méně rozpustný v alkoholu a etheru než *sym*-trinitrobenzen. Nitroskupina v poloze 1 se snadno substituuje hydroxyskupinou nebo aminoskupinou.

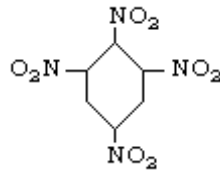
1,2,3-Trinitrobenzen nevzniká při nitraci *o*-dinitrobenzenu.

Körner a Contardi připravili tento isomer z 2,6-dinitranilinu:



Nitroskupina v poloze 2 se hydroxylovou nebo aminovou skupinou snadno substituuje.

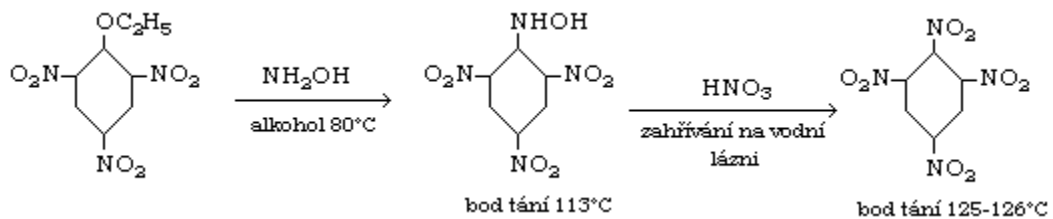
Tetranitrobenzen



bod tání 129-130 °C

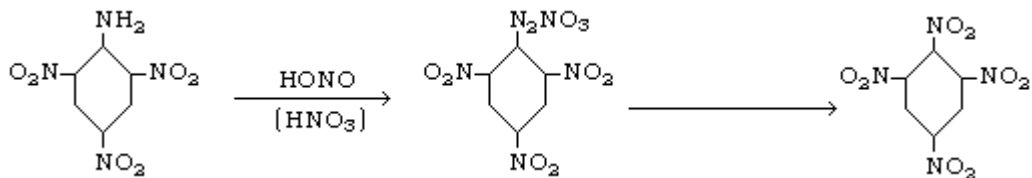
Připravil jej v roce 1923 Borsche působením bezvodé kyseliny dusičné na pikrylhydroxylamin.

Schema uvedené reakce je toto:

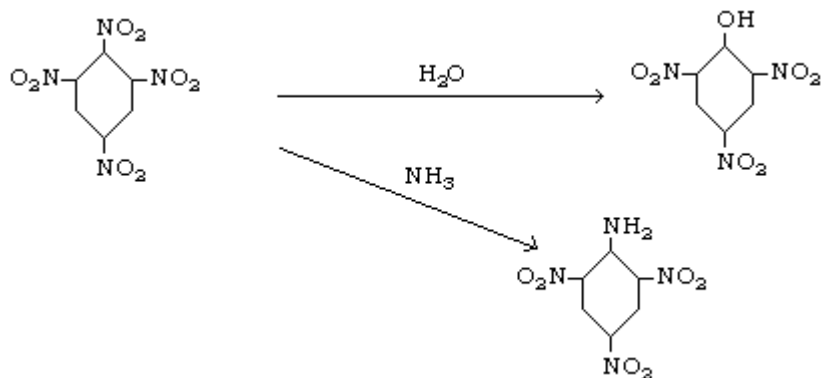


Výtěžnost oxydace pikrylhydroxylaminu je asi 60 % theorie.

Jiného způsobu použil Holleman (1930). Vyšel z pikramidu:



Tetranitrobenzen je krystalická látka s bodem tání 129 -130 °C. Ve vlhkém prostředí se snadno rozkládá za vzniku kyseliny pikrové. Varem ve vodě se mění kvantitativně na kyselinu pikrovou. S amoniakem reaguje již za normální teploty zpět na pikramid:

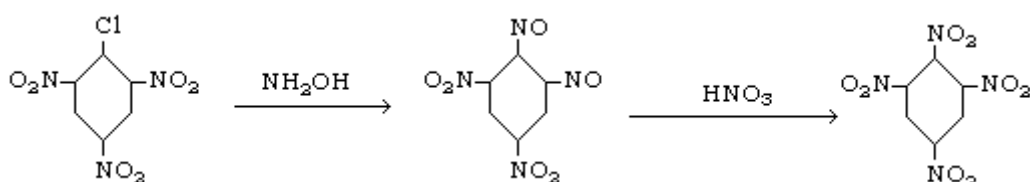


Holleman uvádí explosivní vlastnosti tetranitrobenzenu : Citlivost k nárazu (kladivo 2 kg) z výšky 25 cm; výduť v olověném bloku 447 cm³.

Podle údajů lze vyjádřit citlivost číslem 67 (je-li u kyseliny pikrové 100) a výduť v oloveném bloku číslem 143 (pro kyselinu pikrovou opět 100).

T. Brzozowski (1934) doplnil údaje o explozivních vlastnostech tetranitrobenzenu. Zjistil, že detonační rychlost při hustotě 0,7 je 5375 m/s (při stejné hustotě detonuje trinitrobenzen rychlostí 3990 m/s a dinitrobenzen rychlostí 1795 m/s).

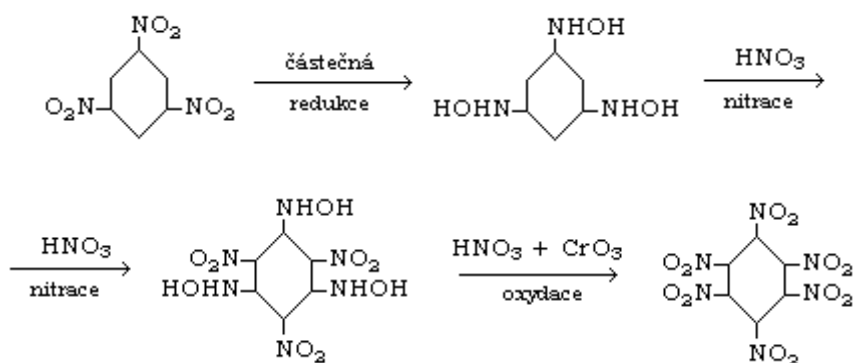
První zmínka v literatuře o přípravě tetranitrobenzenu je od Nietzkyho a Dietschyho roku 1900. Autoři popsali způsob přípravy nové látky těmito reakcemi:



Takto připravený produkt měl bod tání 116 °C. Pozdější autoři tento výsledek nepotvrdili. Will (1914) zahříval 1,2-dinitroso-4,6-dinitrobenzen s kyselinou dusičnou 3 hodiny, aniž se látka změnila.

Hexanitrobenzen

Za druhé světové války vyřešili Němci syntesu hexanitrobenzenu a vyráběli jej v poloprovozním měřítku tímto postupem:



Hexanitrobenzen není dostatečně stálý a rozkládá se působením vlhkosti za vzniku trinitrofluorocinu.

Thermochemické vlastnosti nitroderivátů benzenu

Slučovací tepla nitroderivátů benzenu, uvedená v tabulce 14, byla vypočtena ze spalných tepel.

Spalná a slučovací tepla nitroderivátů benzenu podle různých autorů 1)

Nitroderiváty	Spalné teplo za konstantního objemu, kcal/mol	Slučovací teplo-uhlík jako amorfni, kcal/mol
Nitrobenzen	739,9 (1)	+13,1 (1) + 3,9 (4) + 6,0 (5)
<i>o</i> -Dinitrobenzen	702,6 (1)	+16,0 (1)
<i>m</i> -Dinitrobenzen	699,4 (1)	+19,2 (1) +24,2 (2) + 8,6 (4)
<i>p</i> -Dinitrobenzen	692,5 (1)	+26,1 (1)
<i>sym</i> -Trinitrobenzen	655,6 (1) 666,1 (3)	+21,1 (1) +25,8 (2) +23,0 (3)
1,2,4- Trinitrobenzen	675,9 (1)	+10,8 (1)

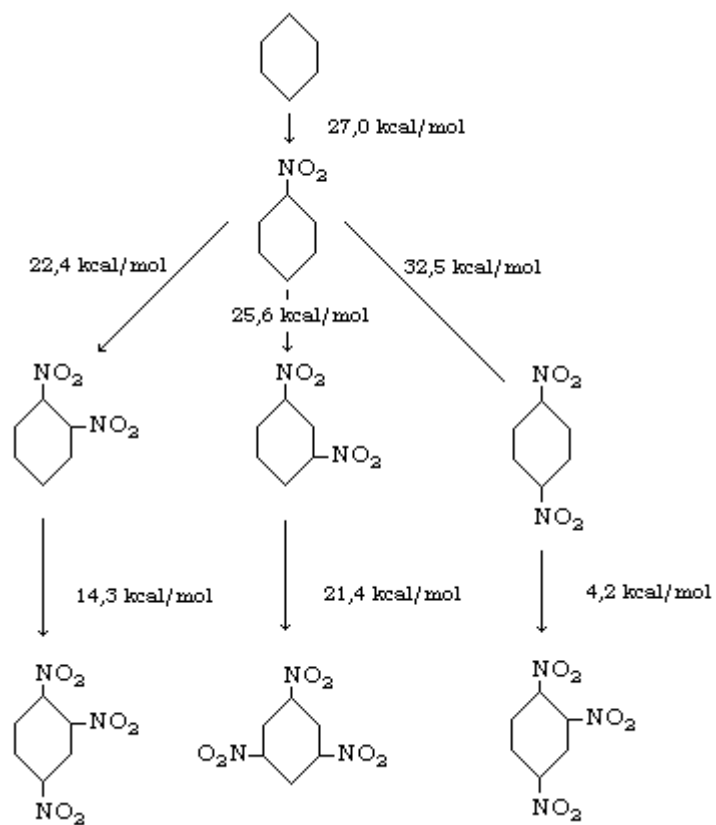
Reakční tepla nitrace benzenu a jeho nitroderivátů

Výchozí látka	Produkt nitrace	Reakční teplo, kcal/mol
Benzen →	nitrobenzen	+27,0
Nitrobenzen →	<i>m</i> -dinitrobenzen	+25,6
Nitrobenzen →	<i>o</i> -dinitrobenzen	+22,4
Nitrobenzen →	<i>p</i> -dinitrobenzen	+32,5
<i>m</i> -Dinitrobenzen →	<i>sym</i> -trinitrobenzen	+21,4
<i>o</i> -Dinitrobenzen →	1,2,4-trinitrobenzen	+14,3
<i>p</i> -Dinitrobenzen →	1,2,4-trinitrobenzen	+ 4,2

Z těchto údajů vypočetli Garner a Abernethy příslušná reakční tepla nitrace (tabulka 15). Určili také krystalizační tepla nitrobenzenu (2,78 kcal/mol) a *m*-dinitrobenzenu (4,87 kcal/mol).

¹⁾ (1) podle Garnera a Abernethyho (1921); (2) podle Kasta (1921); (3) podle Berthelota a Matignana (1882); (4) podle Swartse; (5) podle Chem. Techn. Reichsanstalt.

Z uvedených dat lze sestavit schema nitrace benzenu na trinitrobenzen:



NITRODERIVÁTY TOLUENU

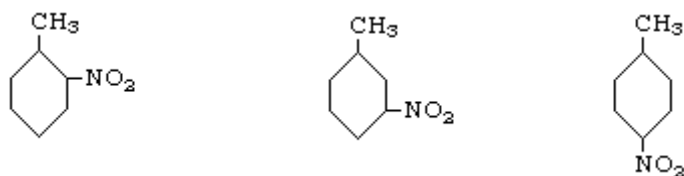
Přímou nitrací toluenu lze vpravit na jádro jednu, dvě nebo i tři nitroskupiny. Přítomnost methylskupiny usnadňuje substituci, takže lze bez větších potíží připravit i trinitroderivát.

Tetranitrotoluen lze vyrobit pouze nepřímo.

Mezi nitroderiváty toluenu má jako výbušina největší význam **trinitrotoluen**. Je nejčastěji používanou trhavinou ze skupiny aromatických nitrolátek. Za své rozšíření vděčí snadnosti a bezpečnosti výroby, velké výkonnosti, chemické stálosti, malé citlivosti k nárazu i tření a značné bezpečnosti při manipulaci. Je málo jedovatý, čímž se značně liší od nitroderivátů benzenu.

Mononitrotoluen

Jsou známy tři mononitroderiváty toluenu: ortho, meta a para:



Isomer ortho existuje ve dvou formách - a, s bodem tání - 10,5 °C, a b, s bodem tání - 4,1 °C. Bod tání isomeru meta je 16 °C a isomeru para 52 °C. Jednotlivé isomery - ortho, meta a para - vrou při teplotách 222 °C, 230 °C a 238 °C.

Všechny tři isomery jsou slabě žluté látky s charakteristickým zápachem mononitroaromátů. Vlivem přítomné methylskupiny jsou isomery méně toxické než nitrobenzen.

Thermochemické vlastnosti

Garner a Abernethy (1921) uvádějí tyto thermochemické údaje pro isomery mononitrotoluenu :

Spalná a slučovací tepla isomerů mononitrotoluenu

Isomer mononitrotoluenu	Spalné teplo za konst. Objemu, kcal/mol	Slučovací teplo, kcal/mol
<i>o</i> -Nitrotoluen (kapalina)	897,0	+ 2,0
<i>m</i> -Nitrotoluen	892,9	+ 6,1
<i>p</i> -Nitrotoluen	888,6	+10,4

Z těchto údajů vypočetli Garner a Abernethy nitrační tepla toluenu:

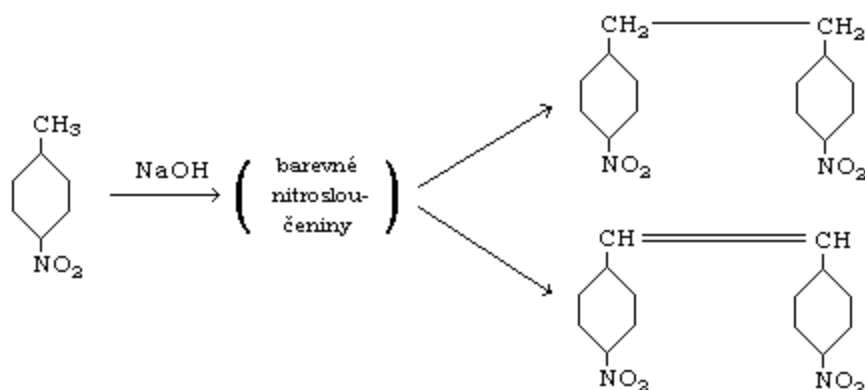
nitrace do polohy ortho + 25,3
kcal/mol

nitrace do polohy meta + 29,4
kcal/mol

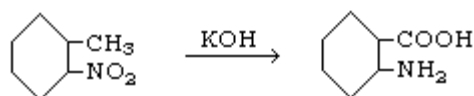
nitrace do polohy para + 33, 7
kcal/mol

Chemické vlastnosti

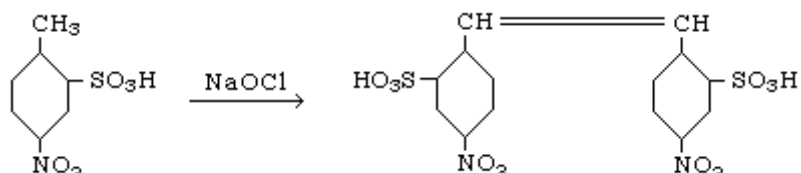
Nitrotoluen je stálý ke kyselinám, ale alkálie (na př. NaOH) způsobují jeho oxidaci za vzniku derivátů dibenzylu a stilbenů (Bender a Schultz, 1886, O. Fischer a Hepp, 1893). Přechodně vzniká silně zbarvená látka, které se připisuje struktura s nitrososkupinami (Fischer a Hepp, Green, 1907). Tato látka se snadno oxidyje vzdušným kyslíkem za vzniku nitrosloučenin:



Při tavení s bezvodým KOH probíhá oxydace methylové skupiny za současné redukce nitroskupiny:

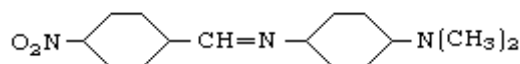


V technickém měřítku se získává ze sulfoderivátu *p*-nitrotoluenu působením NaOCl kyselina nitrostilbensulfonová



kteřá je cenným meziproduktem pro přípravu přímých barviv.

Methylová skupina v nitrotoluenu je aktivována nitroskupinou a reaguje na př. s *p*-nitrosodimethylanilinem za vzniku Schiffovy base (anilu) :



Jedovatost

Mononitrotoluen je považován za látku sice jedovatou, ale daleko méně než nitrobenzen. Lze se domnívat, že příčinou toho je schopnost nitrotoluenu oxydovat se na kyselinu mononitrobenzoovou, která působí jen slabě jedovatě.

Příprava

Při nitraci toluenu vznikají všechny tři isomery, nejvíce však převládá ortho. Poměr množství jednotlivých isomerů závisí určitým způsobem na teplotě nitrace.

Již Pictet (1893) uvedl, že při nitraci toluenu směsí kyseliny dusičné a sírové při teplotě $-5\text{ }^\circ\text{C}$ získal více isomeru para než při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Holleman a Arend (1905) zjistili tuto závislost složení produktu mononitrace na teplotě (tabulka 17):

Závislost složení produktu mononitrace toluenu na teplotě

Teplota, °C	Složení produktu		
	Obsah isomeru	Obsah isomeru	Obsah isomeru
	ortho, %	para, %	meta, %
-30	55,6	41,7	2,7
0	56,0	40,9	3,1
+30	56,9	39,9	3,2
+60	57,5	38,5	4,0

Podle Bradfielda a Jonesa (1928) lze použít známé Arrheniovy rovnice:

$$k = n A e^{-\frac{E}{RT}}$$

kde pro každý isomer

k je rychlost vzniku,

n - počet substitucí (při vzniku trinitrotoluenu z mononitrotoluenu n = 2),

A - konstanta nezávislá na teplotě,

E - aktivační energie,

T - absolutní teplota.

Lze vypočítat množství isomerů vznikajících při reakci za dané teploty, je-li známo složení produktu za jiné teploty.

Pro každý isomer sestavíme rovnice, ve kterých k_o , A_o , E_o , k_m , A_m , E_m , k_p , A_p , E_p jsou veličiny pro příslušné isomery ortho, meta a para.

Z příslušných tří rovnic a experimentálních údajů pro teploty 0 °C a 30 °C vypočetli W. W. Jones a Russel (1947) hodnoty pro A:

$$A_o = 2,90 A_m$$

$$A_p = 2,70 A_m$$

Z těchto čísel odvodili složení produktu mononitrace toluenu pro teploty -30 °C a +60 °C a rozdílly aktivačních energií:

$$E_m - E_o = 917 \text{ cal/mol.grad}$$

$$E_m - E_o = 1103 \text{ cal/mol.grad}$$

Z těchto údajů můžeme odvodit pravidlo, že s poklesem teploty vzrůstá obsah *p*-nitrotoluenu v produktech na úkor isomerů *ortho* a *meta*.

Noelting a Forel (1885) zjistili, že úměrně s obsahem HNO₃ v nitrační kyselině stoupá i množství *p*-nitrotoluenu v produktu. Mimo to se ukázalo, že při nitraci toluenu směsí kyseliny dusičné a sírové obsahoval nitrační produkt 60 % isomeru *para*, kdežto při nitraci samotnou kyselinou dusičnou obsahoval *p*-nitrotoluenu 66 %.

Vliv teploty a složení nitrační směsi na množství tvořícího se *m*-nitrotoluenu zkoumalo více autorů. Výsledky jejich výzkumů jsou uvedeny v tab. 18.

Tabulka 18

Vliv teploty a složení nitrační směsi na vznik *m*-nitrotoluenu

Teplota nitrace, °C	Obsah <i>m</i> -nitrotoluenu, %					
-30	3,5 (1)	-	-	-	-	2,97 (4)
0	3,9	2,5 (2a)	4,5 (2b)	3,3 (2c)	3,7 (3)	3,68
20	-	4,3	4,5	3,9	-	-
30	4,4	-	-	-	4,4	4,39
40	-	-	4,2	-	-	-
50	-	-	4,3	-	-	-
60	5,1	-	-	-	-	4,90

(1) Holleman, Vermeulen, de Mooy (1914).

(2) Gibson, Duchham, Fairbairn (1922): a - nitrace 94%ní kyselinou dusičnou; b - nitrace směsí obsahující 23,8 % HNO₃, 58,7 % H₂SO₄, 17,5 % H₂O; c - nitrace směsí obsahující 13,7 % HNO₃, 64,4 % H₂SO₄, 21,9 % H₂O.

(3) Ingold, Lapworth, Rothstem, Ward (1931): Nitrace v acetanhydridu a nitromethanu.

(4) W. W. Jones a Russel (1947): Nitrace směsí obsahující 5,35% HNO₃, 1,75% HNO₂, 71,4 % H₂SO₄ a 21,5 % H₂O.

Na složení produktu může mít vliv také pořadí, v jakém jsou složky míšeny. Přidáváme-li na př. toluen do kyseliny, dostanou se první dávky do velkého přebytku kyseliny a nitrace může proběhnout na vyšší deriváty. Může tak vzniknout směs mononitrotoluenu a dinitrotoluenu. Rovná-li se množství HNO_3 přesně theoretickému množství, může se stát, že poslední dávky toluenu nebudou znitrovány. Produkt bude potom značně nestejnorodý. Přidáváním kyseliny do toluenu se lze vyhnout nadbytku kyseliny, ježto každá dávka kyseliny reaguje rychle s toluenem.

Zředěná kyselina dusičná podporuje vedlejší reakce, především oxydaci za vzniku **kyseliny benzoové**. Podle Konovalova (1893) vznikne působením 70 %ní kyseliny dusičné (spec. váhy $1,42 \text{ g cm}^{-3}$) kyselina benzoová.

Použitím velmi zředěné kyseliny dusičné (na př. 32 %ní, spec. váhy $1,2 \text{ g/cm}^3$) při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ vznikne podle Konovalova fenylnitromethan. Nitrace tedy probíhá v pobočném řetězci.

Nitrací toluenu kyslíčnickem dusičitým v kapalně nebo plynné fázi dostaneme mononitrotoluen společně s fenylnitromethanem. Topčijev (1949) uvádí, že při použití velkého přebytku N_2O_4 (200 g na 40 g toluenu) vznikne produkt s výtěžkem podle tabulky (v procentech z theoretického množství):

Teplota, $^\circ\text{C}$	Fenylnitromethan	Nitrotoluen	Nezreagovalý toluen
14-15	9 %	46,2 %	40 %
105-110	5 %	17 %	3 %

V továrním měřítku se pro výrobu mononitrotoluenu používá směsi tohoto složení:

HNO_348-62 %

H_2SO_447-21 %

H_2O 5-17 %

Všeobecně se nitruje s malým přebytkem nitrační směsi (1- 5 %). Poměr použité HNO_3 k HNO_3 theoreticky potřebné ("poměr HNO_3 ") je v rozmezí 1,01-1,05. Použití přebytku nejen napomáhá úplné nitraci, ale také brání vzniku temně zbarvených dehtovitých vedlejších produktů, které se snadno tvoří při nitraci za nedostatku nitrační směsi. Většinou se kyselina přidává k toluenu za míchání a teplota se udržuje na $25 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Ke konci reakce se nechá vystoupit na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a udržuje se na této výši po dobu 0,5 -1 hodiny.

Po ochlazení na 25 - 30 °C se separuje odpadní kyselina v separátoru. Mononitrotoluen tvoří horní vrstvu.

Někdy se také odstraňuje *m*-nitrotoluen, který je obsažen v produktu (směs isomerů) a není žádoucí při další nitraci.

Isomery lze rozdělovat dvojím způsobem:

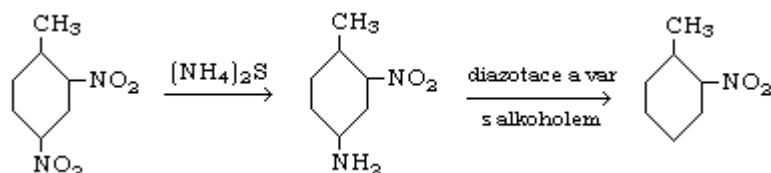
1. Frakční destilací (pokud možná za sníženého tlaku).

2. Vymrazováním. Směs se ochladí na teplotu kolem -12 °C, při které vykristaluje *p*-nitrotoluen, kdežto isomery ortho a meta zůstávají kapalné. Při dalším ochlazení vykristaluje část *o*-nitrotoluenu a isomer meta zůstane ve formě eutektického roztoku se zbylou částí *o*-nitrotoluenu. Oddělení všech tří isomerů dokončují továrny na výrobu barvářských meziproduktů.

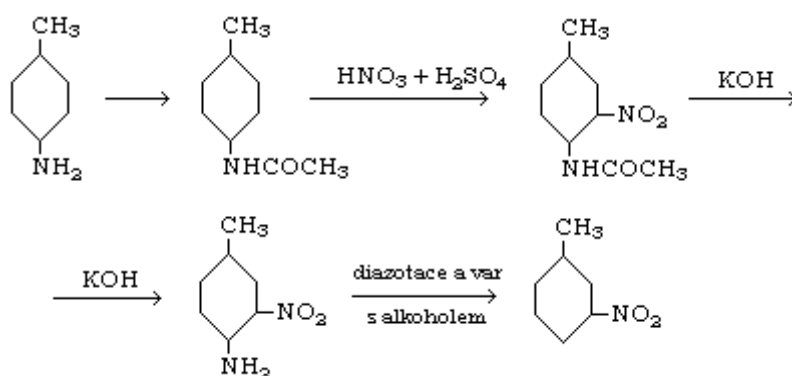
Všechny tři isomery jsou cennými surovinami pro přípravu *o*-, *m*-, *p*-toluidinu a tolidinu.

Příprava čistých isomerů. Ježto přímá nitrace vede ke vzniku směsi isomerů, z níž je izolace čistých derivátů obtížná, připravují se jednotlivé isomery v čistém stavu pouze nepřímo.

***o*-Nitrotoluen** byl získán z 2,4-dinitrotoluenu (Beilstein a Kuhlberg, 1873):



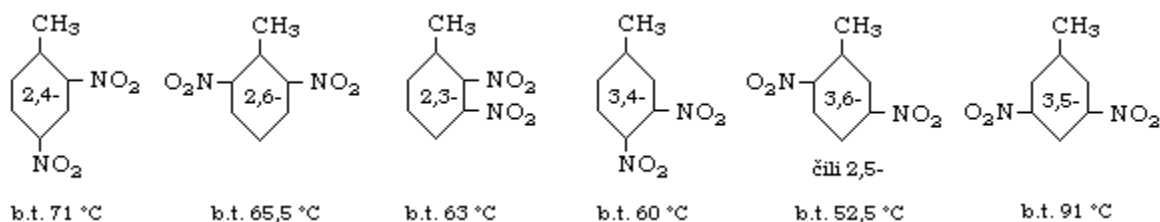
***m*-Nitrotoluen** byl získán z *p*-toluidinu (Beilstein a Kuhlberg):



Isomer para může být připraven dostatečně čistý ze směsi nitrotoluenů vymrazováním a několikerou krystalisací.

Dinitrotoluen

Známe šest isomerních dinitroderivátů toluenu:



Všechny tyto isomery tvoří žluté krystaly. Jsou slabě jedovaté, mnohem nejedovatější než dinitrobenzen, a to vlivem přítomnosti methylové skupiny v molekule.

Thermochemické vlastnosti

Podle Bichela je slučovací teplo 2,4-dinitrotoluenu 7,7 kcal/mol. Koehler uvádí hodnotu 5,9 kcal/mol.

Garner a Abernethy uvádějí pro spalná a slučovací tepla hodnoty sestavené v tabulce 19.

Tabulka 19

Spalná a slučovací tepla isomerů dinitrotoluenu

Isomery dinitrotoluenu	Spalná tepla (za konst. objemu), kcal/mol	Slučovací tepla, kcal/mol
2,4-Dinitrotoluen	853,7	+ 31,3
2,6-Dinitrotoluen	855,2	+ 29,6
2,3-Dinitrotoluen	860,5	+ 24,3
2,5-Dinitrotoluen	856,1	+ 28,7
3,4-Dinitrotoluen	860,8	+ 24,0
3,5-Dinitrotoluen	853,9	+ 30,9

Tito autoři dále vypočetli teplo nitrace mononitrotoluenů na dinitrotoluen.

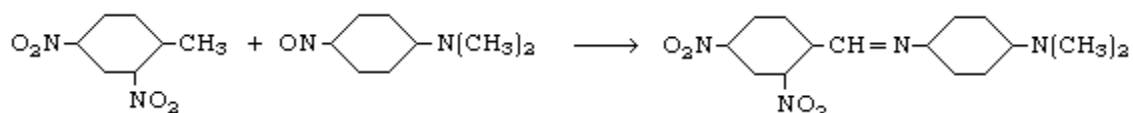
Tabulka 20

Teplo nitrace nitrotoluenů na dinitrotolueny

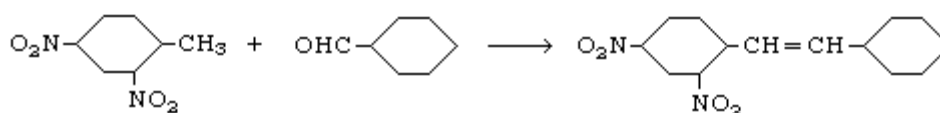
Výchozí látka	Produkt nitrace	Nitrační teplo, kcal/mol
<i>o</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	2,4-dinitrotoluen	+ 29,7
<i>o</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	2,6-dinitrotoluen	+ 28,2
<i>p</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	2,4-dinitrotoluen	+ 21,3
<i>m</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	2,3-dinitrotoluen	+ 18,8
<i>m</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	3,4-dinitrotoluen	+ 18,5
<i>m</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	3,6-dinitrotoluen	+ 23,2
<i>m</i> -Nitrotoluen \longrightarrow	3,5-dinitrotoluen	+ 25,4

Chemické vlastnosti

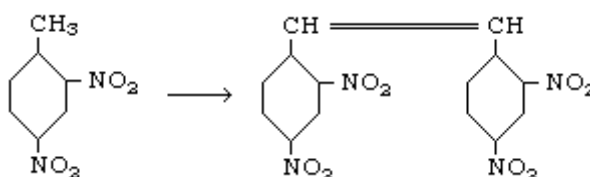
Methylová skupina dinitrotoluenů je značně aktivována přítomností dvou nitroskupin. Snadno reaguje za vzniku na př. Schiffovy zásady s *p*-nitrosodimethylanilinem :



někdy také tvoří deriváty stilbenu reakcí a benzaldehydem (za přítomnosti piperidinu) :



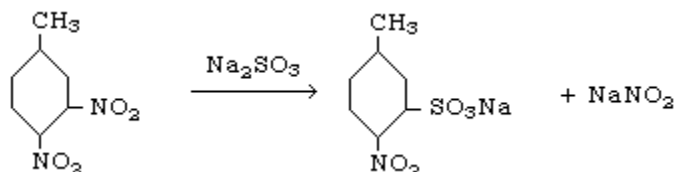
Působením alkálií, zejména v přítomnosti oxidačních činidel (vzdušného kyslíku, NaOCl), snadno vznikají deriváty stilbenu:



Reakcí acetonického roztoku 2,4-dinitrotoluenu s 10 %ním roztokem KOH vzniká modré zbarvení (reakce Janovského). Isomer 2,6- nedává žádné zbarvení.

S olovem vznikají v přítomnosti zředěné kyseliny dusičné z 2,4-dinitrotoluenu snadno zápalné sloučeniny, obsahující kov (podrobněji viz [str. 126](#), práce Kovache a Thibona).

Dinitrotolueny vzniklé z *m*-nitrotoluenu reagují se siřičitanem sodným za vzniku sodné soli kyseliny nitrotoluensulfonové, na př.



Reakce s dinitrotoluenem probíhá obtížněji než s asymetrickými trinitrotolueny a musí se použít vyšší teploty nebo koncentrovanějšího siřičitanu sodného.

V praxi lze odstraňovat deriváty *m*-nitrotoluenu ze směsi dinitrotoluenů rafinací siřičitanem. Rafinace tritolu siřičitanem je potom zbytečná.

Dinitrotolueny tvoří molekulární adiční sloučeniny a aromatickými kondenzovanými uhlovodíky a s aminy. Podle Kremanna (1923) vykazuje největší schopnost pro tvorbu těchto sloučenin 3,5-dinitrotoluen. Ostatní dinitrotolueny seřadil Kremann podle klesající schopnosti tvořit adiční sloučeniny takto : 2, 4-, 2,6-, a 3,4-.

Některé adiční molekulární sloučeniny získané Kremannem :

	Isomer dinitrotoluenu	Molární poměr	Bod tání, °C
Naftalen	2,4-	1:1	59
Naftalen	3,5-	1:1	63,2
Acenaften	2,4-	1:1	61
Acenaften	3,5-	1:1	94
Anilin	3,5-	1:1	46,5
<i>p</i> -Toluidin	3,5-	1:1	nejednotný
β -Naftylamin	3,5-	1:1	53
α -Naftylamin	3,5-	1:1	62
α -Naftylamin	2,4-	1:1	107,8

Anilin, *p*-toluidin a naftylamin netvoří sloučeniny s 2,4-dinitrotoluenem.

Jedovatost

Dinitrotoluen je jedovatý, ale mnohem méně než dinitrobenzen. Někteří autoři se dokonce domnívají, že otravy dinitrotoluenem jsou ve skutečnosti způsobeny nečistotami, hlavně dinitrobenzenem.

Výroba

Při nitraci toluenu jsou hlavními produkty reakce isomery 2,4-, vznikající z *o*- a *p*-nitrotoluenem, a 2,6-, vznikající z *o*-nitrotoluenem. Z *m*-nitrotoluenem vznikají isomery 2,3-, 3,4- a 3,6-. Možnost vzniku isomeru 3,5- přímou nitrací *m*-nitrotoluenem nebyla spolehlivě dokázána.

Dinitrotoluen (2,4-) připravili po prvé Beilstein a Kuhlberg (1870). Je pravděpodobné, že "dinitrobenzen" s bodem tání 71 °C, připravený St. Claire Deville (1841) nitrací "nitrobenzenem" získaného z lehkého oleje, byl ve skutečnosti dinitrotoluenem. Rosenstiel, (1872) zjistil, že *p*-nitrotoluen poskytuje pouze jeden dinitrační produkt, isomer 2,4-, kdežto *o*-nitrotoluen mimo též isomer dává ještě další, který autor blíže neurčil. První zmínku o tom, že existují ještě jiné isomery dinitrotoluenem, nacházíme v práci Limprichtově (1885), který mimo isomer 2,4- a 2,6- isoloval z nitrálních produktů také isomer 3,6-. Podobně Zaloziecki (1903) isoloval z produktu nitrace haličské nafty dva dinitrotolueny: 2,4- a 3,6-.

Beilstein a Kuhlberg (1873) připravili nitrací *m*-nitrotoluenem isomer 3,4-. Häussermann a Grell (1894) potvrdili předcházející výzkumy a zjistili, že kromě uvedených isomerů vzniká také derivát 3,5-. Jeho existence v nitrálních produktech byla však mnoha autory popírána. Na př. Sirks (1907) uvádí, že nitrace *m*-nitrotoluenem vede k isomerům 3,4-, 2,3-, 3,6-, ale isomer 3,5- nevzniká.

Podrobně se těmito otázkami zabývali Gibson, Duckham a Fairbairn (1922). Množství jednotlivých isomerů, vznikajících při nitraci různých mononitrotoluenů, jsou sestavena podle údajů těchto autorů v tab. 21.

Výsledky nitrace isomerů nitrotoluenů

Nitrovaná látka	Obsah isomerů dinitrotoluenu, %				
	2,4-	2,6-	3,4-	2,3-	3,6-
<i>o</i> -Nitrotoluen	67	33	-	-	-
<i>p</i> -Nitrotoluen	100	-	-	-	-
<i>m</i> -Nitrotoluen	-	-	55	25	20

Nitrací směsi obsahující

62,2 % *o*-nitrotoluenu

33,3 % *p*-nitrotoluenu

4,5 % *m* nitrotoluenu

vznikne dinitroprodukt tohoto složení:

74,8 % 2,4-dinitrotoluenu

20,7 % 2,6-dinitrotoluenu

2,5 % 3,4-dinitrotoluenu

1,1 % 2,3-dinitrotoluenu

0,9 % 2,5-dinitrotoluenu

De Beule (1933) potvrdil; že *m*-nitrotoluen nitrací rovněž poskytuje i isomer 3,5-.

V praxi se mononitrotoluen nitruje obvykle nitrací směsí, jejíž složení kolísá v rozmezí:

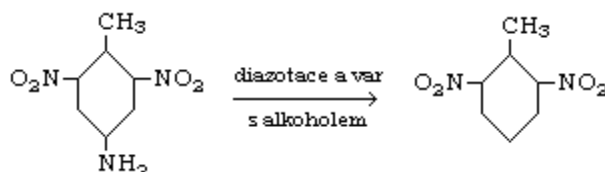
HNO₃ 28-32 %

H₂SO₄ 62-64 %

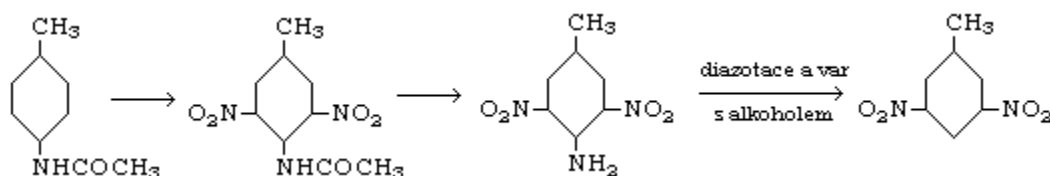
H₂O 6-8 %

Příprava čistých isomerů

2,4-Dinitrotoluen se připravuje čistý přímou nitrací *p*-nitrotoluenu. **2,6-Dinitrotoluen** vzniká ve velmi čisté formě z 2,6-dinitrotoluidinu :



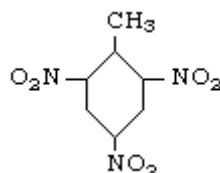
3,5-Dinitrotoluen se dá nesnadno připravit přímou nitrací, je však možno připravit jej tímto postupem:



Ostatní isomery se nejlépe získají nitrací *m*-nitrotoluenu a frakcionovanou krystalisací produktu.

Trinitrotoluen (tritol)

Technický trinitrotoluen, používaný pro vojenské účely, je velmi čistý α -trinitrotoluen (isomer 2,4,6-).



Ve výbušinářské technice má tato sloučenina rozmanité názvy: tol, trotil, TNT (SSSR), tolite (Francie), TNT (Anglie a USA), tri, trotyl, tutol, trinol, Füllpulver 1902 - zkráceně Fp02 (Německo), tritolo (Itálie), trilit, tolita (Španělsko). V Polsku se používá názvu trotyl a TNT, v Československu je běžný název - tritol a TNT.

První zprávy o trinitrotoluenu se objevují v roce 1863. Tuto látku připravil Wilbrand působením směsi kyseliny dusičné a sírové za teploty “blízké teplotě bodu varu”. Později Beilstein a Kuhlberg (1870) podle již dříve citované práce nejrozsáhlejší v té době z oboru nitrace aromatických uhlovodíků, popsali nitraci *o*-, *m*- a *p*-nitrotoluenu na trinitroderiváty. Isolovali kromě α -trinitrotoluenu také isomer γ .

Isomery β a γ připravil z *m*-nitrotoluenu Hepp roku 1882. Strukturu isomeru α - vysvětlili Claus a Becher (1883) a isomerů β a γ Will (1914).

Fysikální vlastnosti

α -Trinitrotoluen krystaluje v rhomboedrické soustavě ve formě sloupů nebo jehel.

Podle Artiniho (1915) tvoří α -trinitrotoluen krystaly jednoklonné soustavy a prismatického tvaru s poměrem os $a : b : c$ 1,64047 : 1 : 0,61936.

Bod tuhnutí trinitrotoluenu je podle různých autorů: 80,6 °C; 80,65 °C; 80,8 - 80,80 °C; 80,66 °C. Obvykle se uvádí hodnota 80,65 °C.

Technický produkt - tritol - je vyráběn ve třech druzích, rozlišovaných především podle bodu tuhnutí. V různých zemích se používá různých norem.

Polské normy z roku 1930 uvádějí tyto druhy tritolu:

I. bod tuhnutí 80,3 °C

II. bod tuhnutí 80,0 °C

III. bod tuhnutí 76,0 °C

Sovětské normy (GOST z roku 1946) rozlišují čtyři druhy tritolu:

I. Vojenský	bod tuhnutí 80, 2 °C
II. Pro výrobu amonitů	
a) sulfitovaný (do důlních trhavin)	bod tuhnutí 80,0 °C
b) pouze praný	bod tuhnutí 77,5 °C
III. Odpadní	bod tuhnutí 75,0 °C

V Anglii byly za první světové války předepsány tyto normy minimálních bodů tuhnutí pro tritol:

I. 80,0 °C

II. 79,5 °C

III. 76,0 °C

Ve Spojených státech se rozlišují dva stupně čistoty tritolu:

I. bod tuhnutí 80,2 °C

II. bod tuhnutí 76,0 °C

V Československu platí pro tritol do průmyslových trhavin norma ČSN 668 139/1954, která rozlišuje dvojí druh tritolu:

Druh	Bod tuhnutí, °C
A	77,5
B	75,0

Tato norma je odvozena od sovětské normy GOST 4117-49, jen její požadavky jsou poněkud zpřísněny.

Nižší bod tuhnutí α -trinitrotoluenu je způsoben především přítomností isomerních trinitrotoluenů a částečně také obsahem jiných nečistot, jako je trinitrobenzen, trinitrokresol nebo dinitrotoluen. Protože isomery tritolu vznikají nitrací *m*-nitrotoluenu, studovali W. W. Jones a Russel (1947) snižování bodu tuhnutí α -trinitrotoluenu v závislosti na obsahu *m*-nitrotoluenu v mononitrotoluenu (tab. 22). Údaje byly získány nitrací směsi *m*-nitrotoluenu s *p*-nitrotoluenem.

Tabulka 22

Závislost snížení bodu tuhnutí α -trinitrotoluenu na obsahu *m* nitrotoluenu

v mononitrotoluenu

Obsah <i>m</i> nitrotoluenu, %	0	2,11	3,22	4,58	5,75
Bod tuhnutí, °C					
Zjištěný experimentálně	80,78	79,87	79,26	78,70	78,13
Vypočtený za vzorce	80,80	79,82	79,30	78,67	78,13

Pro srovnání nitrovali uvedení autoři také čistý 2,4-dinitrotoluen a připravili tak trinitrotoluen s bodem tuhnutí 80,80 °C.

Jones a Russel navrhli empirický vzorec pro výpočet bodu tuhnutí tritolu z obsahu *m*-nitrotoluenu v mononitrotoluenu :

$$\text{bod tuhnutí} = 80,80 - 0,465 c \text{ (}^\circ\text{C)}$$

kde *c* je koncentrace *m*-nitrotoluenu vyjádřena v procentech.

Rozpustnost. α -Trinitrotoluen je prakticky nerozpustný ve vodě. Rozpouští se v koncentrovaných kyselinách - sírové nebo dusičné - a vylučuje se z nich zředováním vodou.

Údaje o rozpustnosti α -trinitrotoluenu v různě koncentrované kyselině sírové jsou uvedeny v tab. 23 (Belenkij, 1934).

Tabulka 23

Rozpustnost α -trinitrotoluenu v kyselině sírové

Koncentrace H ₂ SO ₄	70 %	75 %	80 %	85 %	90 %	95 %	100 %
Teplota, °C							
0	-	0,3	0,4	0,6	2,0	3,5	13,0
10	-	0,3	0,45	0,75	2,2	4,0	13,5
20	-	0,3	0,50	0,85	2,5	4,8	15,0
25	-	0,32	0,55	0,95	2,6	5,2	15,5
30	-	0,35	0,60	1,0	2,7	6,0	16,5
40	0,2	0,40	0,65	1,3	3,0	7,0	18,0
50	0,2	0,45	0,70	1,7	3,5	8,5	21,0
60	0,22	0,50	1,0	2,3	5,2	11,0	24,8
70	0,35	0,7	1,6	3,3	7,0	13,5	29,0
80	0,6	1,3	2,4	4,8	10,0	18,0	36,5

Trinitrotoluen se částečně rozpouští v nitračních směsích. Rozpustnost však může značně stoupnout, když obsah HNO₃ v reakční směsi klesne na několik málo procent (což platí na př. pro odpadní kyselinu).

V tab. 24 je uvedena rozpustnost α -trinitrotoluenu v různých směsích kyselin pro teploty 20, 50 a 70 °C.

Tabulka 24

Rozpustnost α -trinitrotoluenu ve směsích kyselin

Složení směsi, %			Rozpustnost, %		
H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O	při 20 °C	při 50 °C	při 70 °C
60	0	40	0,20	0,52	0,70
80	0	20	0,59	1,25	2,07
90	0	10	2,55	4,70	7,63
60	1	39	0,22	0,41	0,62
80	1	19	0,55	1,08	1,68
90	1	9	1,85	4,35	7,49
60	5	35	0,25	0,55	1,23
80	5	15	0,73	1,48	1,85
90	5	5	1,76	4,49	7,53

Dobře se α -trinitrotoluen rozpouští v organických rozpouštědlech, zejména v acetonu, benzenu a toluenu. Příslušné údaje jsou uvedeny v tab. 25 (Taylor a Rinkenbach, 1923).

Hygroskopičnost. α -Trinitrotoluen je prakticky nehygroskopický. Za normální teploty v atmosféře nasycené vlhkostí přijme pouze 0,05 % vody.

Specifická váha a hustota. Podle různých autorů má tuhý α -trinitrotoluen spec. váhu 1,654 - 1,663 g/cm³ a kapalný za teploty 82 °C má spec. váhu 1,467 g/cm³. Hustota lisovaných náložek z tritolu (tlak 1450 až 4350 kg/cm²) je 1,54 - 1,62 (Kast, 1907).

Rozpustnost α -trinitrotoluenu v organických rozpouštědlech

Tepłota, °C	Voda	CCl ₄	Benzen	Toluen	Aceton	Alkohol (95%ni)	CHCl ₃	Ether
0	0,0100	0,20	13	28	57	0,65	6	1,73
5	0,0105	0,25	24	32	66	0,75	8,5	2,08
10	0,0110	0,40	36	38	78	0,85	11	2,45
15	0,0120	0,50	50	45	92	1,07	15	5,85
20	0,0130	0,65	67	55	109	1,23	19	3,29
25	0,0150	0,82	88	67	132	1,48	25	3,80
30	0,0175	1,01	113	84	156	1,80	32,5	4,56
35	0,0225	1,32	144	104	187	2,27	45	-
40	0,0285	1,75	180	130	228	2,92	66	-
45	0,0360	2,37	225	163	279	3,70	101	-
50	0,0475	3,23	284	208	346	4,61	150	-
55	0,0570	4,55	361	272	449	6,08	218	-
60	0,0675	6,90	478	367	600	8,30	302	-
65	0,0775	11,40	665	525	843	11,40	442	-
70	0,0875	17,35	1024	826	1350	15,15	-	-
75	0,0975	24,35	2028	1685	2678	19,50	-	-
80	0,1075	-	-	-	-	-	-	-
85	0,1175	-	-	-	-	-	-	-
90	0,1275	-	-	-	-	-	-	-
95	0,1375	-	-	-	-	-	-	-
100	0,1475	-	-	-	-	-	-	-

Ve 100 dílech sirouhlíku se při teplotě 17 °C rozpouští 0,4 dílu α -trinitrotoluenu a za teploty 46 °C se ho rozpustí 2,7 dílu.

Podle Dautriche (1911) lze v závislosti na použitém tlaku vyrobit náložky této průměrné hustoty:

Tlak, kg/cm ²	Průměrná, náplňová hustota
275	1,320
685	1,456
1375	1,558
2000	1,584
2750	1,599
3435	1,602
4125	1,610

Sypná váha krystalického α -trinitrotoluenu je 0,9 g cm³.

Tuhne-li kapalný tritol pod tlakem, dosáhne se již za tlaku okolo 5 kg/cm² velké hustoty -1,62.

Zanardi zjistil (1913) tyto hodnoty:

Tlak, kg/cm ²	Průměrná hustota náložky
1	1,54
2	1,58
3	1,60
4	1,616
5	1,620

Pomalou ztuhlý tritol má podle Kasta (1921) hustotu 1,57. Rychlým chlazením za míchání lze připravit materiál hustoty 1,59 -1,61.

Plastické vlastnosti tritolu. Jefremov a Chajbašev (1945) zjistili, že tritol je za teploty nad 50 °C plastický, což se projevuje na př. tím, že působením tlaku vytéká otvorem ze zásobníku (na př. za tlaku 31,6 kg/cm² při 50 °C). V rozmezí teplot od 0 do 35 °C se tritol chová jako typicky křehká látka. Mezi 35 - 40 °C (u velmi čistého tritolu mezi 45 - 47 °C) lze zjistit přechod ze stavu "křehkého" k plastickému.

Jefremov a Chajbašev také zkoumali taveniny tritolu s jinými nitrosloučeninami. Zjistili, že isothermy plastického toku směsí tritolu s kyselinou pikrovou, trinitroxylem nebo 1,8-dinitronaftalenem mají hluboké minimum, které odpovídá eutektické směsi. Naproti tomu křivky

charakterisující směsi tritolu s 2,4-dinitrotoluenem, *m*-dinitrobenzenem nebo tetrylem mají charakter adiční křivky bez zlomu.

Rychlost krystalisace tritolu zkoumali Pelchowicz a Bergmann (1951). Zjistili, že klesá s přidáváním různých sloučenin tvořících s tritolem homogenní taveninu, jako jsou na př. aromatické nitrosloučeniny, kyselina pikrová a pod.

Bod varu a napětí par. Giua uvádí (1919), že trinitrotoluen lze přivést k varu. Zjistil, že tritol lze predestilovat bez známek rozkladu za tlaku 10 až 12 mm Hg při teplotě 210 - 212 °C.

Beljajev a Juzefovič (1940) zjistili, že bod varu za tlaku 2 mm Hg je 190 °C a za tlaku 50 mm Hg je 245 - 250 °C. Údaje jsou tedy shodné s předcházejícími.

Tito autoři určili extrapolací teplotu varu trinitrotoluenu za atmosférického tlaku na 300 ± 10 °C. Přímou určit bod varu je nemožné, protože leží blízko bodu vzbuchu tritolu.

A. J. Robertson (1948) zjistil, že rosný bod trinitrotoluenu při 760 mm Hg je 345 °C a 232 °C za tlaku 30 mm Hg. Uvážíme-li experimentální potíže, je nutné považovat výsledky všech tří, autorů za shodné. Méně pravděpodobný je bod varu 530 °C, který stanovil extrapolací Menzies (1920) na základě změřených napětí par a výparných tepel.

Napětí par trinitrotoluenu stanovilo několik autorů. První pokusy provedl Verola (1911-1912) a zjistil, že při 183 °C je napětí par 25 mm Hg (krátce po ohřátí na tuto teplotu začíná rozklad, který je charakterisován uvolňováním plynů, způsobujících růst napětí par rychlostí 20 mm Hg/min).

Novější práce o napětí par trinitrotoluenu uveřejnili již citovaní autoři Menzies, A. J. B. Robertson a G. Edwards (1950).

Podle Edwardse je napětí par toto:

Teplota, °C	Napětí, cm Hg
60,1	$5,43 \cdot 10^{-5}$
78,5	$6,44 \cdot 10^{-4}$
80,2	$7,16 \cdot 10^{-4}$
82,4	$7,96 \cdot 10^{-4}$
99,5	$4,07 \cdot 10^{-3}$
110,6	$8,26 \cdot 10^{-3}$
131,1	$3,48 \cdot 10^{-2}$
141,4	$6,21 \cdot 10^{-2}$

Thermochemické vlastnosti

Specifické teplo. Pro oblast teplot od 0 °C do bodu tání uvádějí C. A. Taylor a Rinckenbach (1924) tato specifická tepla:

Teplota, °C	Specifické teplo, cal/g.grad
0	0,309
20	0,328
40	0,345
60	0,361
80	0,374

Krystalizační a výparné teplo. Krystalizační teplo α -trinitrotoluenu je podle Tamanria (1913) 4,88 kcal/mol, podle Edwardse (1950) 5,6 kcal/mol. Výparné teplo α -trinitrotoluenu, zjištěné Edwardsem, je 22,7 kcal/mol (podle A. J. B. Robertsona pouze 17,5 kcal/mol).

Spalné a slučovací teplo. Podle Garnera a Abernethyho (1921) je spalné teplo α -trinitrotoluenu 822,5 kcal/mol. Tato hodnota platí pro spalování za stálého objemu a je korigována o slučovací teplo kyseliny dusičné, která vzniká v kalorimetrické bombě.

Ze změřeného spalného tepla bylo vypočteno slučovací teplo, které je + 29,1 kcal/mol (uhlík jako amorfni).

Přepočteno na váhovou jednotku je slučovací teplo + 128,2 kcal/kg. Abernethy a Garner použili k výpočtu hodnotu pro uhlík jako diamant a vypočetli nižší slučovací teplo, totiž +10,2 kcal/mol.

Jiní autoři uvádějí pro slučovací teplo α -trinitrotoluenu tyto hodnoty:

16,0 kcal/mol (Kast, 1921)

7,7 kcal/mol (Bichel)

5,9 kcal/mol (Koehler)

Pro výpočet tepelných zabarvení reakcí, na kterých se podílí α -trinitrotoluen, se obvykle používá hodnot Garnerových a Abernethyových nebo Kastových.

Nitrační teplo. Teplo nitrace dinitrotoluenu na trinitrotoluen bylo vypočteno ze slučovacích tepel produktů a výchozích látek:

17,5 kcal/mol (výchozí látka 1,2,4-dinitrotoluen)

19,0 kcal/mol (výchozí látka 1,2,6-dinitrotoluen)

Výbuchové teplo je uvedeno dále (viz Výbušinářské vlastnosti).

Chemické vlastnosti

Podobně jako jiné aromatické nitrosloučeniny je trinitrotoluen odolný proti kyselinám. Pouze koncentrovaná kyselina dusičná za teploty nad 110 °C jej oxyduje na kyselinu 2,4,6-trinitrobenzoovou. Za teploty 200 °C vzniká za těchto podmínek dekarboxylací trinitrobenzen ([str.101](#)).

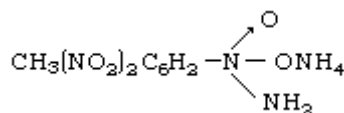
Trinitrotoluen je citlivý k alkáliím, které způsobují hluboké přeměny v molekule za vzniku červeně nebo hnědě zbarvených sloučenin, jejichž působením vznikají sloučeniny obsahující kov. Snadnost, s jakou reaguje trinitrotoluen s alkáliemi, vzbudila podezření, že jde o kyselinu. Problém kyselosti trinitrotoluenů zkoumal Farmer (1901). Použil k tomu metody založené na stanovení rozdělovacího koeficientu mezi dvěma kapalnými fázemi. Pracoval v soustavě voda-benzen nebo voda-ligroin a do vody přidával hydroxyd sodný.

Pro kyselinu pikrovou byla naměřena hodnota (podle Rothmunda a Drueckera, 1903) $K = 0,164$. Pro trinitrotoluen naměřil Farmer $2,0 \cdot 10^{-14}$, což znamená, že trinitrotoluen je 10^{13} krát slabší kyselinou než kyselina pikrová. Nemá tedy prakticky kyselé vlastnosti.

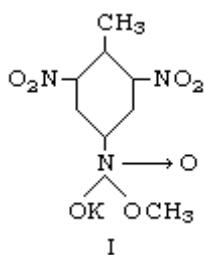
Působením minerálních kyselin se již neuvolní nazpět trinitrotoluen, ale jiné organické sloučeniny. Struktura těchto látek nebyla dosud přesně objasněna, ačkoli se jí zabývalo více autorů.

Již v minulém století studovali tyto sloučeniny badatelé v oboru trinitrotoluenů (na př. Wilbrandt, 1863, a Hepp, 1882).

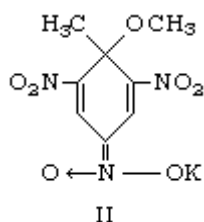
Jedním z prvních autorů, který zkoumal reakci kvantitativně, byl Korczyński (1908). Uváděl suchý amoniak do různých nitrosloučenin, mezi nimi i do trinitrotoluenů a trinitrobenzenu. Korczyński zjistil, že za nízké teploty (-10 °C) absorbuje trinitrotoluen 2 molekuly NH_3 a vzniká komplex. Vzniklé sloučenině připisuje tuto strukturu:



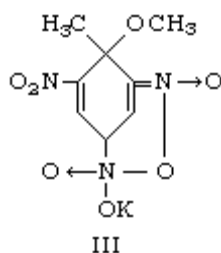
Hantzsch a Kissel (1899) připravili působením alkoholátu draselného (na př. CH_3OK) rovněž adiční produkt. U této sloučeniny předpokládali strukturu podobnou struktuře uváděné dříve Angelim (1897) pro produkt reakce trinitrobenzenu a CH_3OK (I):



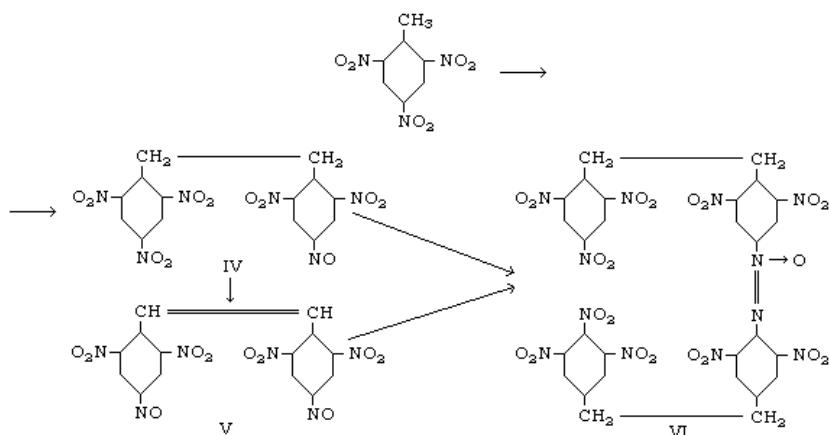
Spíše má však sloučenina shodně s pracemi Meisenheimerovými ([str. 97](#)) formu II (použijeme-li obecně přijatého způsobu označování):



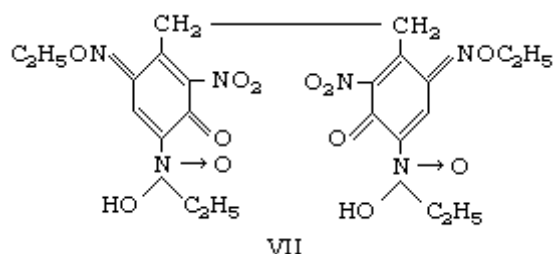
Dalšími výzkumy (Hantzsch a Picton, 1909) se zjistilo, že minerální kyseliny (na př. kyselina sírová) způsobují rozklad soli, spojený s uvolněním kyslíčků dusíku. Současně se uvolňují produkty hluboké přeměny trinitrotoluenu, mezi jinými deriváty stilbenu, t.j. produktů vzniklých oxidací methylové skupiny. U adičního produktu se předpokládá struktura, která by u tritolu měla tvar III:



Copisarow (1915) se pokoušel vyjádřit přeměny působené alkalickými alkoholáty a hydroxydy schématem, které předpokládá vznik nitronitrosoderivátů dibenzylu (IV) a stilbenu (V), dále azoxysloučenin (VI), které mohou přejít ve velmi složité azoxysloučeniny.



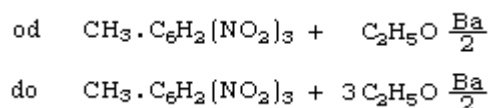
Giua a Reggiani (1927) získali působením alkoholátu sodného na trinitrotoluen v acetonickém roztoku několik adičních produktů obsahujících různé množství alkoholátu (na jeden mol trinitrotoluenu 1- 3 moly C_2H_5ONa). Působením minerálních kyselin na tyto sloučeniny dostali žluté amorfni sloučeniny, které považovali za směs několika látek, opět derivátů dibenzylu, na př.:



Pawlowski a T. Urbański (1936)¹⁾ zkoumali rovněž soli vznikající působením alkoholátu sodného nebo alkoholického roztoku $Ba(OH)_2$ na alkoholicko-acetonický roztok trinitrotoluenu.

¹⁾Práce nebyla uveřejněna.

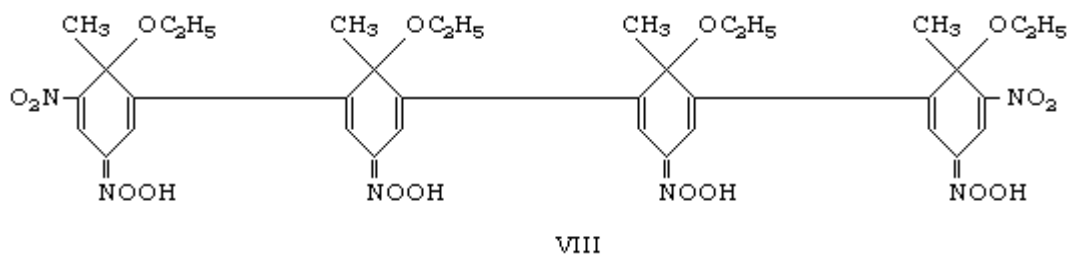
V závislosti na množství alkoholátu nebo hydroxydu vznikají rozmanité adiční produkty, na př.



Okyselením kyselinou sírovou se vylučuje jasně žlutá sraženina a unikají kyslíčnky dusíku.

Jasně žlutá sraženina - "kyselina T" - se rozpouští v acetonu, ale je nerozpustná ve většině organických rozpouštědel; tím se liší od tritolu. Má vlastnosti kyseliny a tvoří soli.

T. Urbański (1951) ¹⁾ přičítá kyselině T strukturu difenylendifenylovou (VIII) :



Výbušinářskými vlastnostmi se tato sloučenina značně liší od trinitrotoluenu. Její výkon je mnohem menší než výkon trinitrotoluenu, což se vysvětluje menším počtem nitroskupin. Kyselina T a její soli jsou daleko citlivější na mechanické i tepelné podněty než trinitrotoluen.

T. Urbański a Pawlowski zjistili tyto charakteristické hodnoty:

Kyselina T se zapaluje ohřátím na teplotu	210 °C - za 4 s
	225 °C - za 0,5 s
Sodná sůl kyseliny T se zapaluje ohřátím na teplotu	185 °C - za 4 s
	200 °C - za 0,5 s
Měďnatá sůl kyseliny T se zapaluje ohřátím na teplotu	210 °C - za 4 s
	225 °C - za 0,8 s
Železnatá sůl kyseliny T se zapaluje ohřátím na teplotu	220 °C - za 4,5 s
	235 °C - za 0,6 s
Zinečnatá sůl kyseliny T se zapaluje ohřátím na teplotu	230 °C - za 3,5 s
	245 °C - za 0,8 s

Kyselina T se při přímém styku s plamenem zapaluje stejně snadno jako nitrocelulosa a právě tak snadno se zapalují i její soli. Citlivost k nárazu je veliká, řádově se blíží tetrylu.

Podle Bowdena (1900) má produkt dlouhodobé (66 h trvající) reakce tritolu s vlhkým amoniakem bod vzbuchu při teplotě sotva 67 °C. Naproti tomu jiní autoři vyvracejí správnost tohoto pozorování a tvrdí, že produkt má teplotu vzbuchu okolo 250 °C, t. j. v mezích řádově odpovídajících teplotě vzbuchu tritolu (290 °C). I když snad Bowdenův názor na nízkou teplotu vzbuchu produktů reakce trinitrotoluenů s alkáliemi není správný, byla mnohokrát prokázána jejich velká citlivost na teplotu, náraz a tření, která značně převyšuje citlivost trinitrotoluenu.

1) Práce nebyla uveřejněna.

Velká citlivost produktů reakce tritolu s alkáliemi má značný význam pro praxi. Je nutné zabránit styku tritolu s alkáliemi, zvláště v přítomnosti organických rozpouštědel, jako je aceton, alkohol atd.

Je známo, že u sloučeniny trinitrotoluenu s alkoholátem sodným, která vybuchuje při zahřátí na teplotu 130 -150 °C, může dojít k samovznícení za normální teploty.

Dupré zjistil (1900 -1903), že **bod vzbuchu** trinitrotoluenu se značně snižuje působením rozmanitých příměsí, na př. síry, fosforu nebo anilinové černě. Přísada tuhého hydroxydu draselného do trinitrotoluenu za teploty 160 °C způsobí okamžité vzplanutí látky a někdy i výbuch. Směs práškového trinitrotoluenu s hydroxydem draselným se zažehuje ohřátím na teplotu 80 °C. Podobně se chová směs s hydroxydem sodným, i když reakce neproběhne tak rychle. Při rychlém zahřátí dojde k zážehu při teplotě 80 °C, kdežto pozvolné zahřívání na 200 °C nevyvolá výbuch, ale pouze postupný rozklad.

Vhodíme-li do roztaveného trinitrotoluenu za teploty 100 °C kousek hydroxydu draselného, pokryje se vrstvou produktu, který brání další reakci. Stačí však kapka alkoholu, ve kterém se rozpouští trinitrotoluen i hydroxyd, aby směs vzplanula.

A. J. B. Robertson (1948) zkoumal vliv různých látek na rychlost termického rozkladu trinitrotoluenu. Měřil zkrácení doby indukce *) vyvolané různými příměsmi (tab. 26).

Tabulka 26

Vliv příměsí v α -trinitrotoluenu na zkrácení doby indukce

Příměs	Teplota, °C	Zkrácení doby indukce o vteřinu
1,9 % Fe ₂ O ₃	297	3,9
11 % komplexu železa s α -nitroso- β -naftolem	276	45
9 % difenylaminu	287	14

Doba indukce čistého trinitrotoluenu při teplotě 275 °C je 12 minut a při teplotě 328 °C jenom 50 vteřin.

Je-li tritol smíšen s nitrovanými aromatickými aminy, na př. nitranilinem; hexanitrodifenylaminem, nitraminy, hexogenem, tetrylem nebo estery kyseliny dusičné, podléhají tyto látky při zahřívání rozkladu dříve než tritol a nemají na rychlost jeho rozkladu žádný vliv.

T. Urbański a Pillich (1938) zjistili, že přídavek síry do tritolu způsobuje pokles teploty vzbuchu. Vyjádřili to těmito hodnotami:

Obsah síry, %	Bod vzduchu, °C
0	333
5	304
10	294
20	284
30	275

Explose tritolu s 5-10 % síry je prudší než explose čistého tritolu.

*) T. j. času od začátku ohřívání do okamžiku explose.

Zvlášť důležité jsou práce týkající se působení kovů na tritol. Podrobně zkoumali působení olova, hliníku a železa na tritol za přítomnosti kyseliny dusičné Kovache a Thibon roku 1918.

Zjistili, že zahříváním tritolu s olověnými, hliníkovými nebo železnými pilinami nad teplotu tání (na př. 90 °C) v prostředí zředěné asi 13 %ní kyseliny dusičné vznikají sloučeniny nerozpustné v toluenu. Obsahují značné množství kovu, snadno se zapalují a jsou citlivé na náraz i tření. Nejcitlivější jsou produkty reakce tritolu s olovem a s železem. Ty se vzněcují také při zahřívání s kyselinou dusičnou nebo se směsí kyseliny dusičné a sírové.

Struktura těchto látek nebyla objasněna. Pravděpodobně jde o zpolymerované látky rozličného složení. O nesterodnosti svědčí obsah kovu, kolísající podle způsobu přípravy od 23,5 až do 64,5 % Pb.

Podobné produkty vznikají také působením kovů na tritol za přítomnosti směsi kyseliny dusičné a sírové, zředěné vodou. Přítomnost kyseliny sírové vznik uvedených sloučenin znesnadňuje, mohou však vznikat při vypírání odpadní kyseliny vodou. Voda odstraňuje větší část kyseliny sírové, kdežto kyselina dusičná zůstane silně absorbována roztaveným tritolem.

Autoři tvrdí, že tyto sloučeniny s kovy mohou vznikat v různých částech aparatury a mohou být příčinou havárií.

Kovache a Thibon dále zjistili, že obdobné sloučeniny s kovy poskytují i níže nitrované deriváty toluenu. Uvádějí *p*-nitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen a z jiných sloučenin trinitrobenzen. Nitrobenzen a trinitroxylen podobné produkty tvoří.

Působení zvýšené teploty. Trinitrotoluen je velmi odolný k zahřívání. Podrobnější výzkumy v tomto směru provedli Kast (1909) a Verola (1911) se shodnými výsledky.

Verola zjistil, že při zahřívání tritolu 130 °C po dobu 100 hodin se neprojevují žádné známky rozkladu. Podle Kasta nepůsobí čtyřhodinové zahřívání na 150 °C rozklad za vývoje plynů. Znatelně se podle Veroly uvolňují rozkladné plynné produkty teprve při teplotě 160 °C.

Kast zjistil, že při zahřívání na teplotu 240 °C dochází za půl hodiny k zážehu. Zřetelně exotermní rozklad probíhá při teplotě 270 °C. Teplota vzbuchu je 295 až 330 °C (Verola uvádí 281- 286 °C). Podle Micewicze a Majkowského (1928) je teplota vzbuchu tritolu 312 - 318 °C.

Vliv dlouhodobého zahřívání tritolu na jeho bod tání studoval rovněž Verola. Při zahřívání na teplotu 145 -150 °C dostal tyto výsledky:

Před pokusem	80,75
Po 18 h zahřívání.	80,66
Po 42 h zahřívání.	80,55
Po 80 h zahřívání.	80,25
Po 127 h zahřívání :	80,20
Po 158 h zahřívání	80,13
Po 177 h zahřívání	79,90

Při jiných pokusech zjistil též autor tyto hodnoty:

Zahřívání po 290 min na teplotu 180 °C 78

Zahřívání po 180 min na teplotu 201 °C 77

Zahřívání po 45 min na teplotu 217,5 °C 59

Tritol se obecně považuje za nezápalnou nebo přesněji řečeno špatně zápalnou výbušinu. Přesto se může plamenem zapálit, a hoří-li ve větším množství, přejít v detonaci. Podrobněji o tom bude pojednáno na [str.172](#).

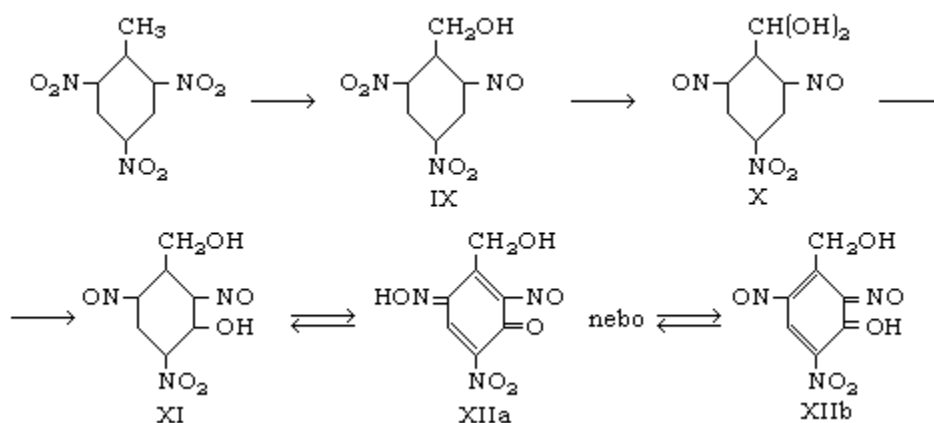
Vliv světla. Je známo, že tritol podléhá vlivem světla značným změnám. Vznikají tmavě zabarvené produkty, jejichž struktura ještě není plně objasněna.

Kast zjistil (1907), že bod tání se po 14denním ozařování snížil z 80,0 na 79,5 °C.

Podle Molinariho a Giua (1913) klesne bod tání tritolu, osvětlovaného po 3 měsíce slunečním světlem, z 80 na 74 °C. Naproti tomu osvětlování tritolu za nepřístupu vzduchu, ve vakuu, nezpůsobuje téměř žádnou změnu barvy ani bodu tání.

Podle Oddy (1919) a Lodatiho (1925) ztrácí tritol při osvětlování část dusíku a mění se v látky a kyselým charakterem.

Schultz a Ganguly (1925) předpokládají, že tritol podléhá řadě přeměn, které spočívají v isomeraci. Při ní přechází kyslík ze skupiny nitro do skupiny methylové (podobně jako při reakci Ciamicianiho a Silberově). Vznikající nitrosloučenina XI reaguje jako chinonoxim (XIIa a XIIb):



Uvedeným autorům se podařilo izolovat meziprodukt IX, kdežto produkty X a XI zůstaly hypotetickými.

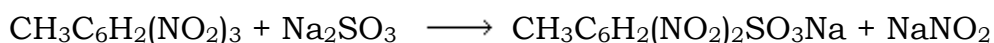
Naoum (1927) zjistil, že ozářením trinitrotoluenu vzniká produkt nerozpustný v benzenu a ve vodě, sumárního složení $C_{14}H_8O_{10}N_5$, vyznačující se velikou citlivostí k nárazu. Mimo to se tvoří červené barvivo, rozpustné ve vodě.

Názor Krauzův a Turkův (1925), že osvětlením tritolu vzniká kyselina pikrová a trinitrobenzoová, nebyl jinými autory potvrzen (Wichert, 1925).

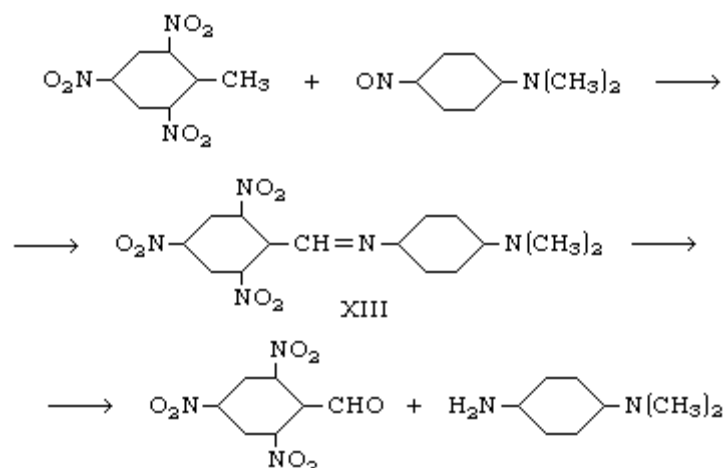
Protože tritol se osvětlením podstatně mění, musí se nutně před světlem chránit. Všechna okna továrních budov, ve kterých se pracuje s tritolem, musí být zabezpečena ze sluneční strany (na př. modře natřena).

Různé reakce : α -Trinitrotoluen reaguje jen velmi zvolna s vodným roztokem siřičitanu sodného - liší se tím od svých asymetrických isomerů, které reagují velmi rychle ([str. 140](#)).

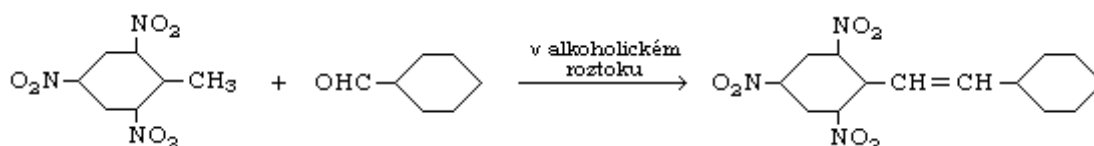
Průběh reakce je v zásadě stejný jako u asymetrických isomerů, t.j. dochází k substituci jedné z nitroskupin sulfoskupinou:



Methylová skupina je v trinitrotoluenu silně aktivována přítomností nitroskupin. Proto reaguje tritol s *p*-nitrosodimethylanilinem v přítomnosti zásad za vzniku Schiffovy base anilu (XIII), která se hydrolysuje na trinitrobenzaldehyd:

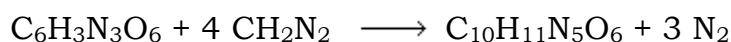


Podobně reaguje v zásaditém prostředí tritol s benzaldehydem za vzniku derivátu stilbenu:



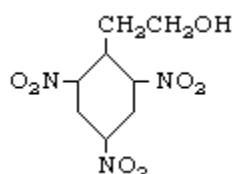
Je to reakce silně exotermní. Na př. směs tritolu s benzaldehydem bez rozpouštědla reaguje po přidání několika kapek piperidinu. Reakce je tak prudká, že může dojít k samovznícení směsi. Podobně reaguje methylová skupina trinitrotoluenu i s jinými aldehydy. Je tedy nutno chránit trinitrotoluen před působením aldehydů, zejména v alkalickém prostředí. Aldehydy mohou vznikat působením kyseliny na dřevo. Proto nevyhovují dřevěné kádě, kterých se dříve používalo při praní tritolu.

Podle Heinkeho (1898) reaguje trinitrotoluen se čtyřmi molekulami diazomethanu tak, že tři molekuly diazomethanu ztrácejí dusík, tři methylenové skupiny se adují a jedna molekula diazomethanu se aduje bez porušení:

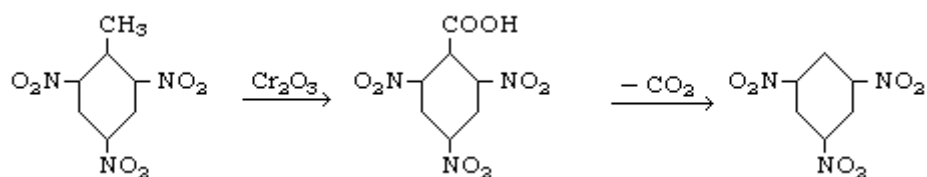


Strukturu tohoto produktu se ještě nepodařilo objasnit.

Aktivita methylové skupiny umožňuje adovat molekulu formaldehydu za vzniku trinitrofenylethanolu:



Methylová skupina se snadno oxyduje za tvorby kyseliny trinitrobenzoové, která je vlivem nahromaděných nitroskupin nestálá a ztrácí CO₂, čímž vzniká trinitrobenzen :



Trinitrotoluen podobně jako jiné vysoce nitrované aromatické uhlovodíky snadno tvoří adiční produkty s uhlovodíky s větším počtem jader a s aminy.

Molární poměr	Uhlovodík	Bod tání, °C	Forma
α -trinitrotoluenu k uhlovodíku			
1 : 1	anthracen	102,5	žlutohnědé jehly
1 : 1	acenaften	112,0	-
1 : 1	fenanthren	87,5	-
1 : 1	fluoren	85,0	-
1 : 1	naftalen	96,5	slámově žluté jehly
1 : 1	anilin	83-84	červené jehly
1 : 1	dimethylanilin		fialové jehly
2 : 3	difenylamin	31,0	červené jehly
1 : 1	karbazol	kolem 140,0	žluté jehly
1 : 1	α -naftylamin	141,5	temně červené jehly
1 : 1	β -naftylamin	113,5	světle červené jehly
1 : 1	benzyl- β -naftylamin	106,5	červeně fialové jehly
1 : 1	dibenzyl- β -naftylamin	108,0	cihlově červené jehly
1 : 1	<i>o</i> -toluidin	53-55	světle červené jehly
1 : 1	<i>m</i> -toluidin	62,63	světle červené jehly
2 : 1	benzaldehydfenylhydrazon	84,0	temně červené jehly

α -Trinitrotoluen tvoří adiční sloučeniny také s těmito nitrosloučeninami:

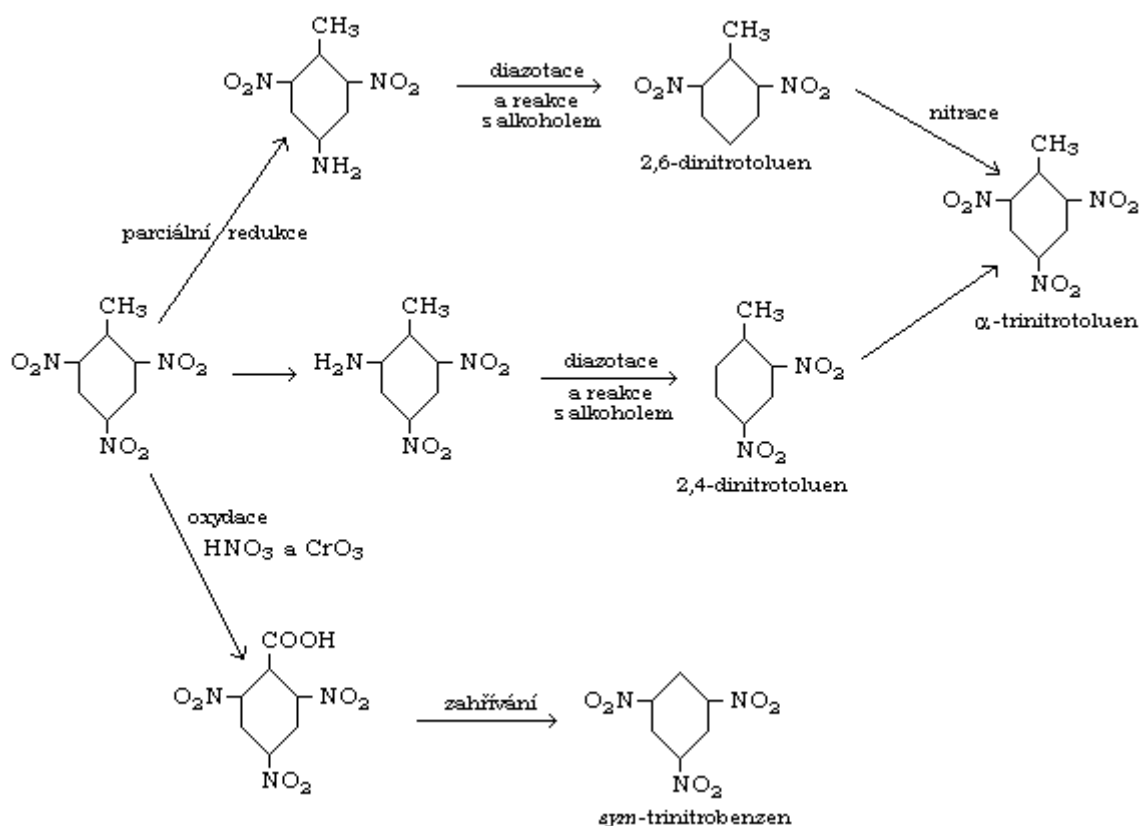
1 : 1 α -nitronaftalen, b. t. 64,7 °C (Wongrinz a Vari, 1919)

2 : 1 tetryl (taje při $t = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$ za disociace - Taylor a Rinckenbach, 1923).

Jefremov a Boguš zjistili (1945), že isomery β a γ tvoří podobně jako α -trinitrotoluen adiční molekulární sloučeniny (v poměru 1 : 1) s naftalenem, acenaftenem, fluorenem, fenanthrenem a anthracenem.

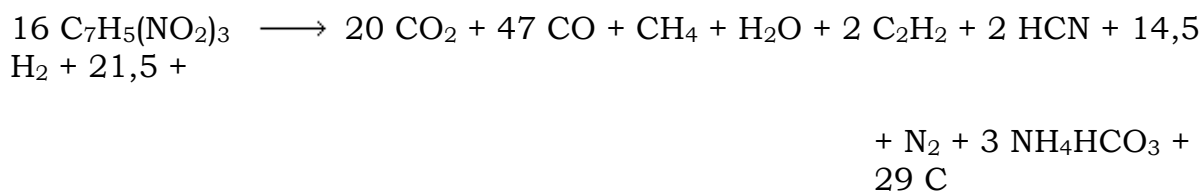
Podle Urbaňského (1934) tvoří α -trinitrotoluen nestálé adiční sloučeniny (4:1) s erythrittetranitrátem (bod tání kolem $65\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Zjištění struktury α -trinitrotoluenu. Struktura α -trinitrotoluenu byla určena a potvrzena na základě těchto reakcí:



Výbušinářské vlastnosti

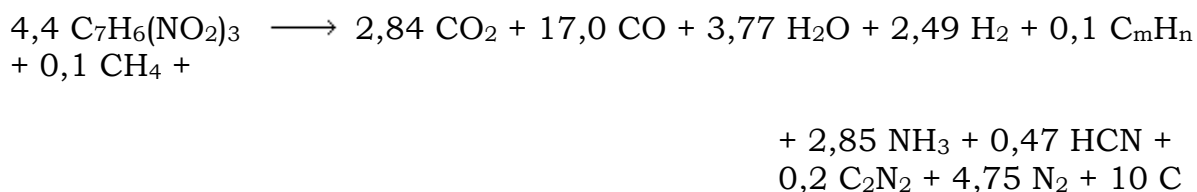
Rozklad tritolu při detonaci závisí na mnoha činitelích. Probíhá (podle Kasta, 1921) ve smyslu rovnice:



Výbuchové teplo tritolu je 950 kcal/kg, specifický objem plynů $V_0 = 690$ l/kg, výbuchová teplota $t = 2820$ °C.

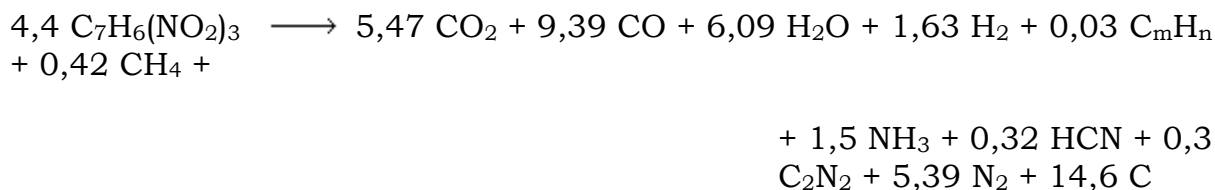
Schmidt uvádí (1936) několik rozkladných rovnic pro různé nabíjecí hustoty přepočtené na 1000 g látky (t. j. 4,4 molu trinitrotoluenu). Uvádíme dvě rovnice pro krajní nabíjecí hustoty $\Delta = 1,0$ a 1,59.

1. Pro $\Delta = 1,0$:



Výbuchové teplo 910 kcal/kg, specifický objem plynů $V_0 = 773$ l/kg, $t = 3080$ °C.

2. Pro $\Delta = 1,59$:



Výbuchové teplo 1085 kcal/kg, specifický objem plynů $V_0 = 685$ l/kg, $t = 3630$ °C.

Podle Robertsona a Garnera (1923) je výbuchové teplo tritolu 925 kcal/kg a specifický objem plynů $V_0 = 711$ l/kg.

Citlivost tritolu k nárazu je malá. Hodnoty uváděné různými autory byly stanoveny rozmanitými methodami, a proto se značně rozcházejí. Označíme-li citlivost kyseliny pikrové číslem 100, bude hodnota pro trinitrotoluen v rozmezí 115 - 275.

Citlivost tritolu k nárazu (podobně jako u jiných trhavín) roste se stoupající teplotou. Dobře to ilustruje tabulka 27, kterou uveřejnil Rinkenbach (1951). Uváděné hodnoty se však liší od údajů jiných autorů (na př. Robertsona, 1921).

Citlivost tritolu k nárazu v závislosti na teplotě

Teplota, °C	Stav tritolu	Explose při úderu závažím 2 kg těžkým, dopadajícím z výšky, cm
-40	tuhý	43
20	tuhý	36
80	kapalný	18
90	kapalný	7,5
105-110	kapalný	5

Manipulace a kapalným tritolem vyžaduje proto větší opatrnosti. Nebezpečí je poněkud zmenšeno tím, že v roztaveném tritolu probíhá detonace velmi obtížně. Přídavek některých tuhých látek, na př. dusičnanu amonného, citlivost zvětšuje (díl III). Také přídavek síry zvětšuje citlivost tritolu k nárazu (podle T. Urbaňského a Pillichy).

Citlivost tritolu ke tření je také velmi malá, ale vzrůstá, je-li tritol roztaven.

Výduť v olověném bloku se podle různých autorů pohybuje v rozmezí 260 - 310 cm³, což odpovídá 94 - 98 %nímu účinku kyseliny pikrové. V balistickém mozdíři je asi 90%ní, při pískové zkoušce 95%ní, vyjádříme-li příslušné hodnoty pro kyselinu pikrovou jako 100 %.

Údaje o detonačních rychlostech tritolu v závislosti na nabíjecí hustotě podle různých autorů jsou shrnuty v tab. 28.

Za maximální se považuje hodnota 6900 - 7000 m/s.

Velkou předností tritolu je jeho malá citlivost k nárazu i tření a bezpečnost při manipulaci, možnost dlouhodobého a bezpečného skladování při jeho malé chemické reaktivnosti, poměrně značně bezpečná výroba a relativně značná brisance i výkon. Tyto vlastnosti učinily z tritolu základní trhavinu, které se od počátku tohoto století až po dnešní dobu nejčastěji používá.

Ve výbušinářské technice se tritol upotřebuje buď **lisovaný** (na př. ženijní náložky), nebo **litý** (na př. do střel i do ženijních náložek).

Detonační rychlost (m/s)

Nabíjecí hustota	podle Kasta 1)(1913)	podle Friedricha 2)(1933)	podle Rotha 3)(1933)	Podle Cybulského 4)(1948)
0,25	-	2385	-	-
0,56	-	3100	-	-
0,83	-	4100	-	-
1,10	-	-	-	5250
1,21	-	4720	4720	-
1,34	5940	-	-	-
1,40	-	-	5900	-
1,45	6400	-	-	-
1,50	6590	-	-	-
1,52	-	-	7400	-
1,60	6680	-	-	-
1,62	-	6990	-	6930

1) Pro nálože průměru 21 mm, bez obalu, iniciované rozbuškou 2 g.

2) V ocelové trubce světlosti 10-15 mm.

3) Nálože v bakelitové trubce světlosti 4,5 - 8,2 mm.

4) V ocelové trubce světlosti 31,7 mm.

V posledním případě se dosáhne dokonalé iniciace pomocí počínových náloží z lisovaného materiálu (tritolu, tetrylu, hexogenu, pentritu). Pro protipancéřové střely větší ráže je tritol příliš citlivý, a proto se znečitlivuje nevelkým množstvím (1- 2 %) "flegmatizačních" látek, na př. včelího vosku, zemního vosku nebo parafinu (parafiny působí nejslaběji vlivem nepolární struktury). Nutnost takového znečitlivění tritolu byla poznána při velké námořní bitvě německé a britské flotily pod Skagerrakem roku 1916. Velké britské řadové lodě (Indefatigable, Queen Mary, Invincible, Black Prince, Defence) byly potopeny palbou německé flotily, která používala flegmatizovaného tritolu, kdežto střely anglické flotily, laborované kyselinou

pikrovou, explodovaly ve většině případů při šoku na pancíři německých obrněnců, aniž je poškodily.

Jedovatost

Názory na jedovatost trinitrotoluenu se značně různí. V Německu je tato látka pokládána za úplně nebo skoro nejedovatou, kdežto v Anglii ji považují za silně toxickou. Příčiny této nejednotnosti nebyly dosud plně vyjasněny.

Koelsch (1918), Curschmann (1918), van Duin (1919) a jiní tvrdí, že čistý α -trinitrotoluen není jedovatý. Případy otrav tritolem se přičítají nečistotám, jako je dinitrotoluen nebo tetranitromethan. Podle Koelsche jsou možné případy idiosynkrasie se symptomy otravy.

V Německu a ve Francii uvádí oficiální literatura, že výroba a používání tritolu nepůsobily větší obtíže s hlediska pracovní hygieny. Přes tato prohlášení svědčí však jiné údaje o možnosti otrav tritolem, končících často smrtí. V kraji Darmstadt bylo za údobí 1915 -1918 zaznamenáno 443 případů otrav nitrosloučeninami. Z tohoto počtu zemřelo na otravu tritolem 10 žen a 3 muži.

Masové používání tritolu za první světové války vedlo k urychlování výroby nejednou na úkor hygieny práce. V některých zemích (na př. v Anglii a ve Spojených státech) byly za války v letech 1914 -1918 zaznamenány četné případy nemocí, ba i úmrtí, mezi dělníky pracujícími ve výrobě tritolu, laboraci munice a pod.:

Rok	Počet otrav	Z toho smrtelných
1916	181	52
1917	189	44
1918	34	10

Zmenšení počtu případů v roce 1917 a zejména v roce 1918 bylo hlavně výsledkem zavedení různých hygienických opatření a vhodných předpisů.

Němci (na př. Koelsch, 1918) tvrdí, že četné případy otrav v Anglii byly způsobeny nečistotami v nitrovaném toluenu a tvorbou dinitrobenzenu při nitraci.

Přesto nejsou výzkumy anglických lékařů shodné s německými údaji a α -trinitrotoluen je podle nich stejně jedovatý čistý i surový. V Anglii se konečně ustálil názor, že malý počet otrav v Německu byl způsoben tím, že Němci

vyráběli tritol již delší dobu před světovou válkou a měli přesně vypracované metody (a také předpisy o bezpečnosti práce) kdežto v Anglii byla výroba této látky zahájena později a teprve roku 1917 bylo dosaženo vyhovujícího stavu hygienických opatření a vypracovány předpisy.

Ve Spojených státech bylo v jedné muniční továrně zaznamenáno za první světové války za prvních 7,5 měsíce 17 000 případů otrav, z toho 475 smrtelných. Za příčinu byl pokládán tritol. Stalo se tak v době urychlené výroby munice. V průběhu dalších 20 měsíců klesl počet otrav na 7000 a z toho 105 bylo smrtelných.

Statistické údaje ze druhé světové války, uveřejněné ve Spojených státech, uvádějí několik tisíc případů lehčích otrav tritolem, 379 případů těžkých a 22 případů smrtelných. Z posledních bylo 8 způsobeno otravou jater, 13 anemií a jeden oběma příčinami (podle Mc Connella a Flinna, 1946). Tito autoři rovněž uvádějí, že koncentrace asi 3 mg/m³ tritolového prachu ve vzduchu vede k výskytu zřetelných otrav mezi dělníky. Podle uvedených autorů je maximálně přípustná koncentrace ve vzduchu 1,5 mg/m³.

Podle Leggeho (1919) se otrava trinitrotoluenem projevuje těmito příznaky:

1. Podrážděním zažívacího traktu (které se neliší od podobného podráždění, vyvolaného jinými příčinami).
2. Vznikem methemoglobinu s následky způsobenými nedostatečným okysličováním (poruchy srdeční činnosti, jater, ledvin a celého oběhového systému).
3. Zvláště škodlivě působí trinitrotoluen na jaterní tkáň a vyvolává těžkou formu žloutenky, která může ve 25 - 30 % případů končit smrtelně.
4. Vzácně se objevuje zhoubná anemie, charakterisovaná poškozením kostní dřeně, projevujícím se zmenšením počtu červených a bílých krvinek. Skoro všechny případy jsou smrtelné.

Podle Mooreho (1917) dochází k otravě resorpcí trinitrotoluenu kůží. V Anglii (1918) vydala zvláštní lékařská komise posudek o předpokládaných otravách tritolem. Podle názoru této komise nejsou poruchy zažívacího traktu charakteristické a jsou-li vyvolány jinými příčinami, mohou vést k falešným závěrům. Žluté skvrny na pokožce, které se obvykle objevují při práci s tritolem, nejsou příznakem otravy. Přítomnost trinitrotoluenu v moči (Websterova zkouška, 1917) nemůže být považována za důkaz otravy. Charakteristickými příznaky jsou:

1. Bledost obličeje a šedá barva rtů, mizející při podráždění. Časem nabývají rty a jazyk fialové barvy.
2. Charakteristické lokalizované bolesti žaludku.

3. Zácpa a nadýmání žaludku.

Neobjeví-li se žloutenka, je léčení jednoduché a končí uzdravením. Postup léčení:

1. Isolace nemocného od styku s tritolem a pobyt na zdravém vzduchu.
2. Ponechání po jeden až dva dny na lůžku.
3. Dietní strava, která se skládá z mléka, mléčných výrobků, ovoce, zeleniny a nápojů, jako je čaj nebo káva.

Při žloutence je nezbytné léčení v nemocnici. Nemocnému se musí podávat mléko, z počátku v malých množstvích a ke konci v litrových dávkách.

Mladiství podléhají otravám snadněji než dospělí. Během prvních čtyř týdnů práce vykazuje někdy organismus velkou odolnost proti otravě, jiní jedinci podléhají otravě v době mezi pátým a patnáctým týdnem.

Nejdůležitější jsou tato ochranná opatření:

1. Nezaměstnávat ve výrobě tritolu zaměstnance mladší 18 let.
2. Provádět lékařskou prohlídku zaměstnanců před nástupem do práce a pak vždy jednou týdně.
3. Zabezpečit pracovníky před stykem s tritolovým prachem a pokud možná i před přímým stykem pokožky s tritolem. Pracoviště se musí dobře větrat.
4. Zaměstnanci se v šatně převlékají do zvláštních pracovních oděvů, jež mají těsně přiléhat na končetiny a na šíji, aby chránily před prachem. Vlasy mají být přikryty čepicí nebo baretem. Oděvy se mají týdně prát.
5. Bezpodmínečně nutná je i osobní čistota. Dělníci se mají umývat před jídlem a před odchodem domů.
6. Před začátkem práce mají zaměstnanci vypít asi 0,5 l mléka. Je nutné doporučovat dělníkům požívání čerstvé zeleniny.
7. Po určité době se vždy zaměstnanci pracující s tritolem musí převádět na práci do jiných oddělení, kde s tritolem nepřijdou do styku.

Není pochyb o tom, že tritol je toxický.

Praxe z druhé světové války poskytla nové statistické materiály, ze kterých vyplývá, že tritol je toxický. Na př. Branslavljevič (1953) uvádí tyto statistické údaje:

Ze 66 dělníků, kteří pracovali za války v jednom jugoslávském závodě při laboraci munice tritolem, se u 42 projevila otrava s těmito příznaky: promodrání, zblednutí pokožky a žloutenka.

Z těchto 42 postižených mělo 19 poškozená játra, 19 anemii a 5 obojí. Zprávu o důležitém pozorování uveřejnila Larionová (1951): Tritol v koncentraci 25 - 80 mg/l zmenšuje o 5 - 30 % využití kyslíku bakteriemi v odpadních vodách. Pravděpodobně potlačuje aktivitu bakterií. Mimo to působí tritol toxicky na určité vodní rostliny a ryby.

Podle Kratze (1949) působí na ryby smrtelně 1 mg TNT v litru vody. Seifert (1949) uvádí hodnotu 2 mg TNT v 1 litru vody, kdežto pro plankton - hlavní potravu ryb - může být smrtelná již koncentrace 0,15 mg TNT v litru. O čištění vod z výroby tritolu pojednává na př. Kratz (1949).

Kratz uvádí, že nejvhodnějším způsobem čištění odpadních vod s tritolem a solemi nitrosulfonových kyselin je oddestilování vody a rozrušení netěkavého podílu.

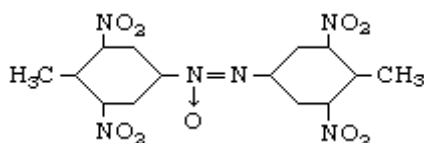
Protože však je tato metoda příliš nákladná, navrhuje Kratz jinou metodu čištění kyselých odpadních vod z výroby tritolu. Metoda je založena na působení 5 - 10 % vápenného mléka. Reakce s hydroxydem vápenatým je dosti pomalá a míšení vod s vápenným mlékem musí být dosti dlouhé (minuty až desítky minut). Potom se nechá kapalina vyčistit. Zpracováním vod vápenným mlékem se především dosáhne neutralisace kyselin. Mimo to přecházejí do sraženiny barevné sloučeniny, mezi nimi i produkty reakce tritolu s hydroxydem vápenatým.

Výsledky, jichž se dosáhlo adsorpcí na uhlí nebo na anexech, nebyly uspokojivé.

Metabolismus

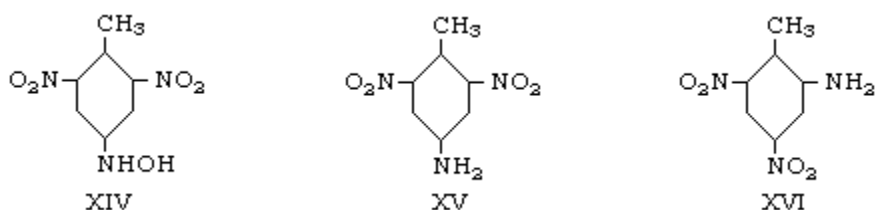
Zevrubné výzkumy o metabolismu trinitrotoluenu v lidském nebo zvířecím organismu byly konány za první i druhé světové války a byly později publikovány.

Voegtlin, Hooper a Johnson (1920) předpokládali, že se trinitrotoluen redukuje na dinitrotoluidin neznámé struktury a na tetranitroazoxytoluen, jehož vzorce později navrhl Dale (1921) :

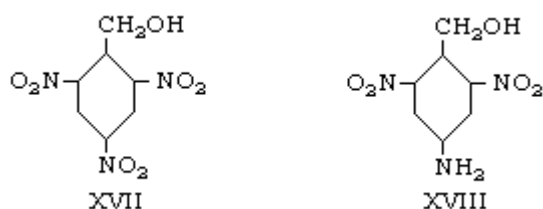


Tato látka je obsažena v moči. Podrobné práce o metabolismu α -trinitrotoluenu u zvířat a lidí publikovali Channon, Mills a Williams (1944). Zjistili, že tetranitroazoxytoluen není v čerstvé moči, ale vzniká reakcí in vitro jako jeden z produktů metabolismu.

Jmenovaní autoři isolovali z moče zvířat tyto aminy a hydroxylaminy:



Azoxysloučenina vzniká pravděpodobně oxydací sloučeniny XIV. Mimo to vznikají buď oxydační, nebo oxydačně redukční produkty:

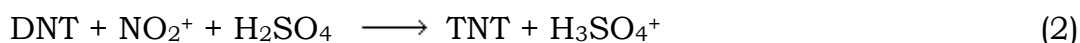
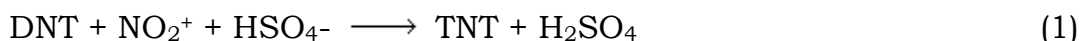


Látka XIV je silně toxická (způsobuje vznik methemoglobinu). Přítomnost trinitrotoluenu v organismu podporuje produkci kyseliny glukuronové, která reaguje s alkoholy XVII a XVIII za vzniku příslušných esterů.

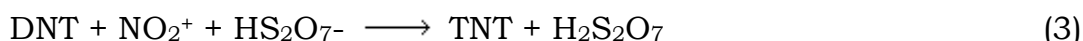
Vznik aminů XV a XVI zjistili také Lamberg a Callaghan (1944).

Kinetika nitrace dinitrotoluenu na trinitrotoluen

Bennett se spolupracovníky (1946-47) studoval kinetiku nitrace 2,4-dinitrotoluenu na 2,4,6-trinitrotoluen a zjistil, že jde o reakci třetího řádu probíhající podle rovnice:



V přítomnosti olea může také probíhat reakce (3):



Rychlost nitrace v přítomnosti kyseliny sírové lze vyjádřit rovnicí:

$$\frac{d[\text{TNT}]}{dt} = k[\text{DNT}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-] + k'[\text{DNT}][\text{NO}_2^+][\text{HSO}_4^-] \quad (\text{I})$$

Konstanty k a k' nezávisí na prostředí a koncentraci kyseliny sírové.

Označíme-li Q podíl kyseliny dusičné disociovaný na ionty NO_2^+ , dostaneme:

$$[\text{NO}_2^+] = Q [\text{HNO}_3] \quad (\text{II})$$

Odtud obdržíme pro rychlost nitrace

$$\frac{d[\text{TNT}]}{dt} = k[\text{HSO}_4^-] + k'[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{DNT}][\text{HNO}_3]Q \quad (\text{III})$$

Pro konstantní koncentraci kyseliny sírové odpovídá reakční rychlost rovnici reakce druhého řádu:

$$\frac{d[\text{TNT}]}{dt} = k_2 [\text{HNO}_3][\text{DNT}] \quad (\text{IV})$$

kde k_2 je konstanta rychlosti reakce druhého řádu.

Vycházejí z rovnice (3), odvodil Bennett se spolupracovníky obecně platnou rovnici pro použití olea:

$$\frac{d[\text{TNT}]}{dt} = k[\text{HSO}_4^-] + k'[\text{H}_2\text{SO}_4] + k''[\text{HS}_2\text{O}_7^-][\text{DNT}][\text{HNO}_3]Q \quad (\text{V})$$

Experimentálně byly určeny hodnoty k , k' a k'' pro koncentrace od 87,4 % H_2SO_4 do 29,1 % SO_3 olea za teplot 60 až 120 °C.

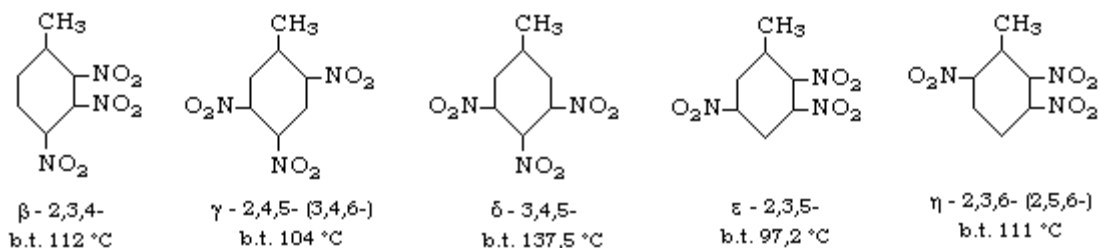
Experimenty se s uvedenými rovnicemi shodují. Zvláště rovnice potvrzují vysvětlení, že zvětšování reakční rychlosti snižováním koncentrace kyseliny sírové od 100 do 92 %, je spojeno se značným růstem iontů HSO_4^- , při současném menším poklesu koncentrace iontů NO_2^+ . Zmenšování koncentrace pod 92 % H_2SO_4 způsobuje rychlejší pokles koncentrace NO_2^+ než růst koncentrace HSO_4^- a rychlost reakce proto klesá.

Bennett a spolupracovníci, aby ověřili svoji teorii, přidávali KHSO_4 do nitrační směsi. Zjistilo se, ve shodě s předpokladem, že reakční rychlost roste, byla-li koncentrace kyseliny nad 92 % H_2SO_4 . Bylo to tedy shodně s teorií způsobeno růstem koncentrace iontů HSO_4^- .

Naproti tomu při koncentraci pod 92 % H_2SO_4 způsobovala přísada KHSO_4 pokles reakční rychlosti, poněvadž zvětšení koncentrace iontů HSO_4^- , vyvolává pokles koncentrace iontů NO_2^+ .

Asymetrické isomery trinitrotoluenu

Jsou známy tyto asymetrické trinitroderiváty toluenu :



Isomery β , γ a η (označovaný též ξ) vznikají nitrací *m*-nitrotoluenu. Isomer β a γ isoloval Hepp (1882) z produktů energické nitrace *m*-nitrotoluenu a Will (1914) určil jejich strukturu.

Marqueyrol, Koehler a Jovinet (1916 -1921) zjistili řadou podrobných výzkumů, že při nitraci vzniká také isomer η . Nepodařilo se však dokázat přítomnost isomerů δ a ϵ v produktech nitrace *m*-nitrotoluenu. Byly připraveny pouze nepřímo.

Vlivem vzniku těchto isomerů má surový tritol (podle Marqueyrola a jiných) toto složení:

Isomeru α	95,5 %	Isomeru β	1,3 %
Isomeru γ	2,9 %	Isomeru η	0,3 %

Fysikální vlastnosti

Asymetrické isomery trinitrotoluenu mají fyzikální vlastnosti jako α -trinitrotoluen. Jsou to krystalické látky slabě žluté barvy, rozpustné ve většině organických rozpouštědel, avšak nerozpustné ve vodě a nehygroskopické.

Thermochemické vlastnosti

Krystalizační teplo. Garner a Abernethy (1921) zjistili pro latentní teplo tuhnutí isomerů β a γ tyto hodnoty:

β -trinitrotoluen 5,0 kcal/mol

γ -trinitrotoluen 5,4 kcal/mol

Spalné a slučovací teplo. Uvedení autoři udávají pro asymetrické tri nitroderiváty toluenu tyto hodnoty:

Tabulka 29

Spalné a slučovací teplo asymetrických isomerů trinitrotoluenů

Isomery	Spalné teplo (za konstantního objemu s opravou na kyselinu dusičnou, kcal/mol)	Slučovací teplo(uhlík jako amorfni), kcal/mol
β-Trinitrotoluen	834,7	+ 16,9
γ-Trinitrotoluen	827,4	+ 24,2
δ-Trinitrotoluen	829,9	+ 21,7
ε-Trinitrotoluen	825,6	+ 26,0
η(ξ)-Trinitrotoluen	827,1	+ 24,5

Nitrační teplo. Tepelné zabarvení přímé nitrace dinitrotoluenů na trinitrotolueny je uvedeno v tab. 30 (podle Garnera a Abernethyho):

Tabulka 30

Reakční teplo nitrace dinitrotoluenů na trinitrotolueny

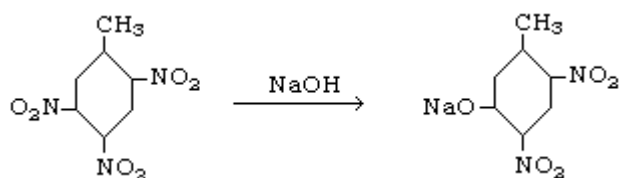
Výchozí DNT	Produkt	Teplo, kcal/mol
3,4-Dinitrotoluen	2,3,4-trinitrotoluen	12,4
	2,4,5-(3,4,6)trinitrotoluen	19,7
2,3-Dinitrotoluen	2,3,4-trinitrotoluen	12,1
	2,3,6-trinitrotoluen	19,7
2,5-Dinitrotoluen	2,4,5-(3,4,6)trinitrotoluen	15,0
(3,6)-Dinitrotoluen	2,3,6-trinitrotoluen	15,3

Chemické vlastnosti

Chemické vlastnosti asymetrických isomerů trinitrotolueny jsou po některých stránkách blízké vlastnostem α-trinitrotolueny (na př. odolnost proti kyselinám). Asymetrické isomery se však od α-trinitrotolueny liší

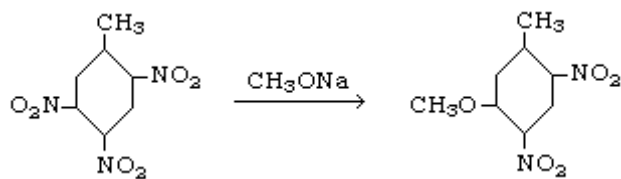
labilitou nitroskupiny umístěné v poloze meta vzhledem ke skupině $-CH_3$ a v polohách ortho nebo para k ostatním nitroskupinám. Labilní nitroskupina se snadno substituuje. V dalším bude uvedeno několik charakteristických reakcí, popsanych na příkladě nejdůležitějšího isomeru γ .

Reakce s alkáliemi. Asymetrické isomery trinitrotoluenu reagují snadno a vodným roztokem sodného nebo draselného louhu za vzniku solí dinitrokresolu (Will, 1914):



Reakce probíhá již za normální teploty. Obdobně probíhá i reakce s uhličitanem sodným při teplotě varu alkoholu.

Působením alkoholátu sodného nebo draselného se nitroskupina může částečně substituovat ethoxylovou nebo methoxylovou skupinou:



Hydroxyd sodný dává s asymetrickými isomery trinitrotoluenu tyto barevné reakce:

Tabulka 31

Barevné reakce asymetrických isomerů trinitrotoluenu s hydroxydem sodným

Isomer trinitrotoluenu	Hydroxyd sodný	
	v acetonovém roztoku	v roztoku acetonickoalkoholovém
β	fialový, velmi intenzivní	zelený, velmi intenzivní
γ	fialový, přechází ve špinavě šedý	modrý, a fialovým odstínem
η	růžový, velmi slabý	červený

Podobné barevné reakce probíhají s amoniakem.

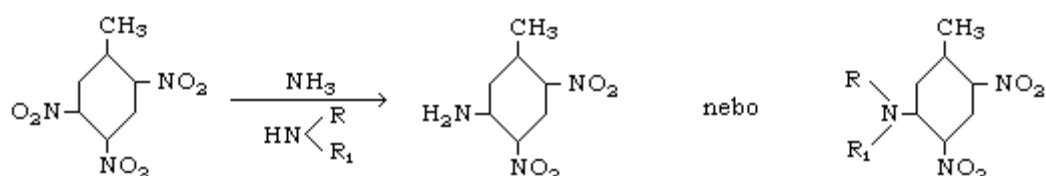
Asymetrické isomery trinitrotoluenu reagují rovněž charakteristickým způsobem s uhličitanem sodným nebo kysličníkem olovnatým. Uhličitan sodný má vliv na teplotu vzbuchu těchto isomerů. Příslušné údaje jsou shrnuty v tab. 32 (podle Brunswiga, 1923).

Tabulka 32

Charakteristická reakce asymetrických isomerů trinitrotoluenu s Na_2CO_3 a PbO

Isomer	Reakce a vroucím alkoholickým roztokem		Teplota vzbuchu, °C	
	Na_2CO_3	PbO	Čistě látky (0,2 g)	Látka (0,75 g) s přídavkem Na_2CO_3 (0,05 g)
α	vznikají hnědé soli (adiční produkty)	nemění se	290	231
β	dává snadno dinitrokresolát sodný	vzniká dinitrokresolát olovnatý	302	211
γ	dává snadno dinitrokresolát sodný	vzniká dinitrokresolát olovnatý	291	194
δ	dává snadno dinitrokresolát sodný	vzniká dinitrokresolát olovnatý	313	252
ϵ	velmi pomalu vzniká malé množství dinitrokresolátu sodného	reaguje velmi slabě	332	249
η	vzniká dinitrokresolát sodný	vzniká dinitrokresolát olovnatý	335	269

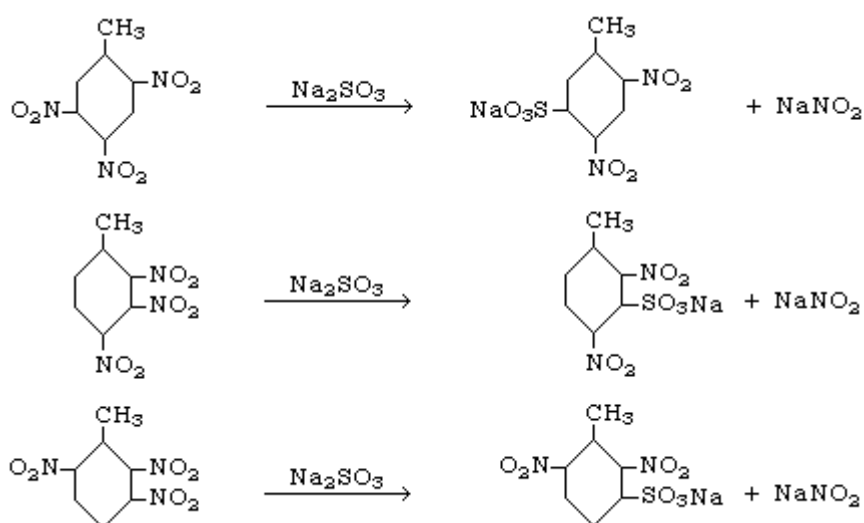
Reakce s amoniakem nebo aminy vede k tvorbě dinitrotoluidinu nebo jeho derivátů substituovaných na dusíku:



Této reakce lze použít k identifikaci aminů (Brown a Campbell, 1937).

Reakce probíhá v alkoholickém roztoku za tepla i za studena (Hepp 1882, Giua, 1914 -1915). Reakce bylo využito k objasnění struktury asymetrických isomerů trinitrotoluenu ([str.141](#)). Podobně reagují isomery s hydrazinem a fenylhydrazinem.

Reakce se siřičitanem sodným. Tato reakce má velký praktický význam, poněvadž je nejjednodušším a nejčastěji používaným způsobem odstraňování asymetrických isomerů ze surového tritolu. Je založena na reakcích, které probíhají již za normální teploty:



Vznikající roztok sodných solí dinitrotoluensulfonových kyselin má charakteristickou růžovou barvu.

Pro reakci se používá 2 - 3 %ního roztoku při teplotě 70 - 80 °C nebo 6 až 8 %ního roztoku za normální teploty (až do 30 °C).

Metoda byla objevena náhodně za první světové války ve Spojených státech. Při hledání způsobu, jak odstraňovat asymetrické isomery ze surového tritolu, byla zkoumána také redukce trinitrotoluenů v naději, že velmi reaktivní nitroskupina v poloze meta se bude snadno redukovat a produkty budou dobře rozpustné ve vodě. Zprvu se pro tento účel použilo polysulfidu sodného, ale síra, která se při reakci uvolňovala, silně znečišťovala produkt, a při hledání jiných činidel byl použit siřičitan sodný, který se projevil jako velmi energické činidlo při odstraňování asymetrických isomerů.

Jeho působení však nebylo redukční a docházelo k substituci nitroskupiny sulfoskupinou.

Podle Muraoura (1924) neomezuje se působení siřičitanu sodného pouze na asymetrické trinitroderiváty toluenu. α -Trinitrotoluen reaguje také s Na_2SO_3 za vzniku kyseliny dinitrotoluensulfonové, s tím rozdílem, že reakce

probíhá pomaleji než u asymetrických isomerů. Tříprocentní roztok Na_2SO_3 rozpustí při normální teplotě za 1 hodinu asi 1 % α -trinitrotoluenu.

Podle anglické literatury z první světové války je optimální teplota rafinace siřičitanem 40 - 45 °C. Za vyšší teploty reaguje α -trinitrotoluen příliš rychle, což samozřejmě působí ztráty. Za nižší teploty je naopak působení na asymetrické isomery příliš pomalé.

Protože siřičitan sodný reaguje zásaditě, t. j. pro tritol velmi nevhodně, vypracovali četní autoři různé metody regulace pH roztoku pomocí pufrů.

Na př. G. P. Davis (1932) navrhl použít roztoku Na_2SO_3 s pufrnými přísadami, na př. Na_2HPO_4 nebo kyselinou boritou. Pomocí těchto přísad lze dosáhnout pH 7,0 až 8,3.

V tovární praxi činí ztráty surového tritolu při rafinaci siřičitanem 6 - 8 %. Z toho 2,5 - 3,5 % připadá na α -trinitrotoluen a 3,5 - 4,5 % na asymetrické isomery a jiné nečistoty. K těmto nečistotám patří tetranitromethan ([str.142](#)) a trinitrobenzen, který se snadno rozpouští v siřičitanu sodném za vzniku adičních produktů.

Důležité je Muraourovo pozorování, že trinitro-*m*-xylen reaguje se siřičitanem sodným velmi pomalu. Trinitromesitylen nereaguje vůbec.

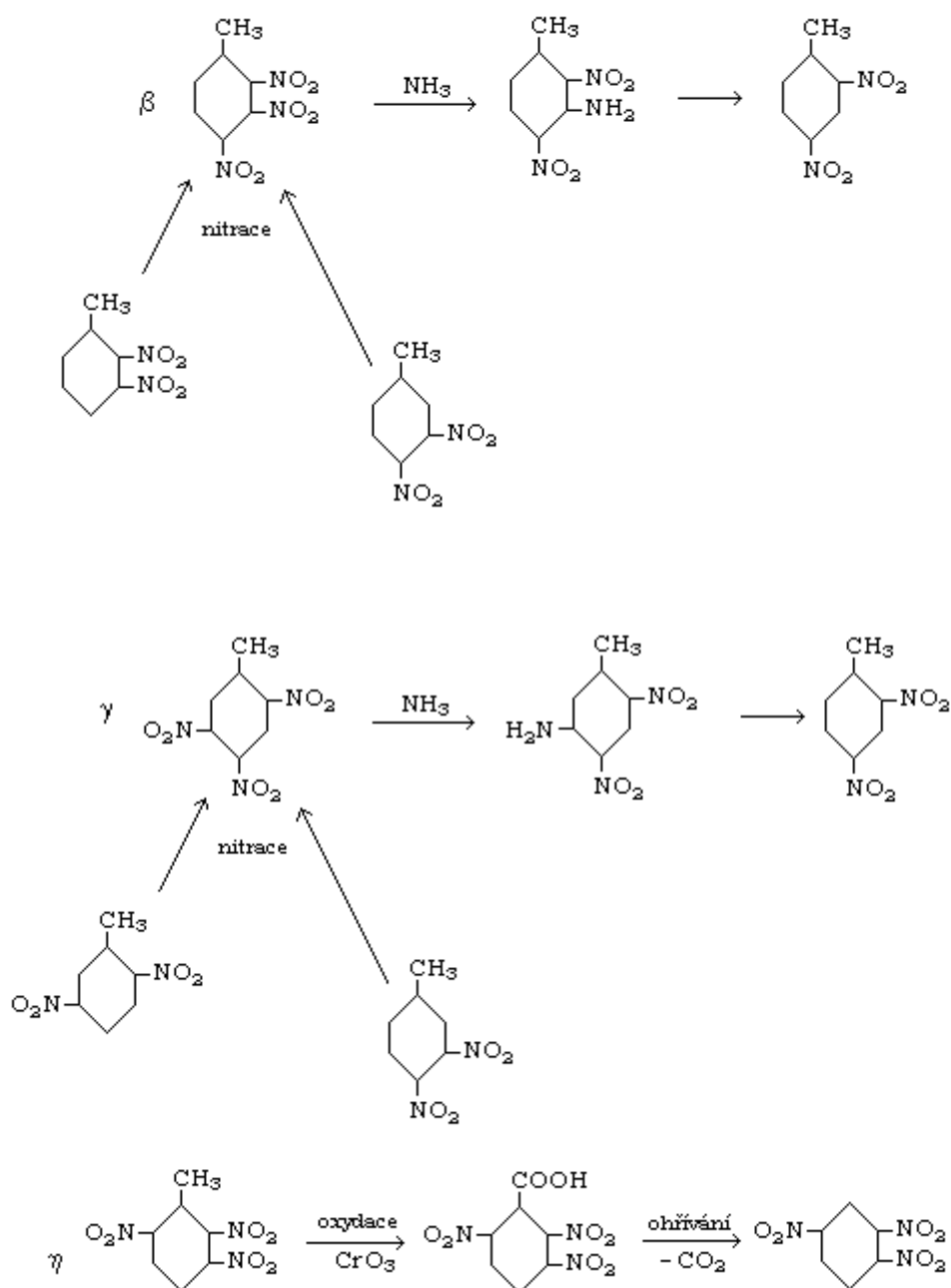
Po rafinaci siřičitanem stoupne teplota tuhnutí tritolu průměrně o 2,2 °C na př. z 78,0 na 80,2 °C).

Vliv světla a tepla. U asymetrických derivátů trinitrotoluenu působí světlo na jejich vnější vzhled, t. j. isomery hnědnou na slunci. Chemická stránka tohoto jevu nebyla ještě prozkoumána.

Působením tepla podléhají asymetrické isomery trinitrotoluenu rozkladu podobně jako α -trinitrotoluen.

Určení struktury isomerů β , γ a η

Strukturu isomerů a způsob jejich přípravy vystihují tyto reakce:



Další vedlejší produkty nitrace toluenu

Kromě asymetrických isomerů trinitrotoluenu vznikají při nitraci oxidací nebo celkovou destrukcí molekuly další vedlejší produkty.

Oxydace vede většinou ke vzniku dinitrokresolů a trinitrokresolů, které jsou častými nečistotami tritolu. Nitrokresoly vznikají hlavně při nitraci toluenu na nitrotoluen (Noelting a Forel, 1885). Jestliže nejsou z

nitrotoluenu vyprány louhem, nitrují se dále na trinitrokresol nebo se oxydují na kyselinu šťavelovou. Trinitrokresol lze z tritolu odstranit alkalickým praním (na př. NaHCO_3 nebo roztokem siřičitanu sodného).

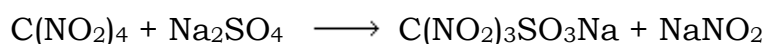
Methylová skupina se při trinitraci na karboxylovou skupinu oxyduje. Vzniklé kyseliny trinitrobenzoové snadno podléhají dekarboxylaci. Uvolňuje se CO_2 a jako nečistoty v tritolu zůstanou trinitrobenzeny.

Úplný rozpad molekuly při energické nitraci může vést k produktům, o kterých jsme se již zmínili dříve ([str. 42](#)), totiž NH_3 , CO_2 , CO atd.

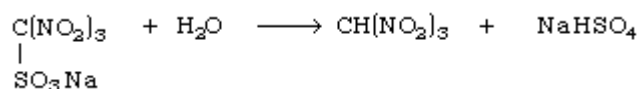
Oxydačními reakcemi vznikají, také zplodiny redukce kyseliny dusičné, na př. dusík nebo kysličníky dusíku. Niederer (1932) zjistil, že N_2 a NO nevznikají při nitraci nitrotoluenu na dinitrotoluen, nýbrž při nitraci dinitrotoluenu na trinitrotoluen. Kromě dusíku a kysličníku dusnatého se ve stejné fázi reakce uvolňuje kysličník uhelnatý a uhličitý. Jejich množství a poměr $\text{CO} : \text{CO}_2$ roste s vzestupem teploty.

Rozpad molekuly a zejména odtržení methylové skupiny může vést ke vzniku tetranitromethanu. Tato látka je stálou nečistotou tritolu. Její přítomnost lze zjistit podle charakteristického zápachu, připomínajícího zápach kysličníků dusíku.

Podle některých názorů zvětšuje tetranitromethan citlivost tritolu k nárazu a teplu. Musí se odstraňovat, a to nejen z těchto důvodů, ale i proto, že se časem mění na nitroform $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ - kyselou sloučeninu, která tvoří soli citlivé k tepelným i mechanickým podnětům. Nejjednodušší způsob odstranění tetranitromethanu je rafinace siřičitanem sodným podle reakce



Sodná sůl kyseliny trinitromethansulfonové se snadno rozpouští ve vodě, je nestabilní a podle Muraoura se dále hydrolysuje:



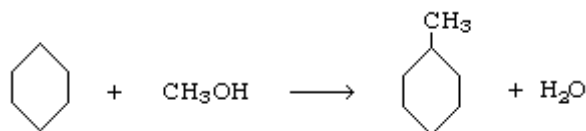
Výroba tritolu

Toluen

Základní surovinou, ze které se vyrábí tritol, je toluen. Toluen se pro nitraci získává obvykle z lehkého oleje nebo z plynů, vznikajících při destilaci uhlí.

V zemích, které vlastní ropu (na př. v SSSR), se toluen připravuje z aromatických frakcí ropy nebo aromatisací těžkých uhlovodíků z ropy krakováním (v Polsku se aromatisací ropy zabýval K. Smoleński v letech 1922 - 1939). Potřeba nitračního toluenu je za války tak velká, že jeho zdroje nestačí. Za světové války byly ve velkém měřítku zavedeny dvě nové metody výroby toluenu, jednak z benzenu a methanolu, jednak z n-heptanu.

Reakce vedoucí ke vzniku toluenu z benzenu a methanolu probíhá podle schematu



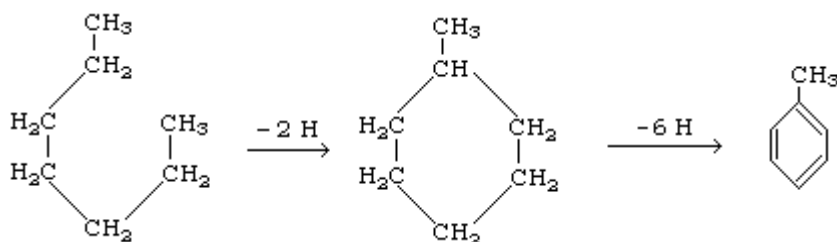
Tato reakce probíhá za teploty 340 - 380 °C a za tlaku 30 - 35 at v přítomnosti katalysátoru, kterým je kyselý fosforečnan zinečnatý, rozptýlený na silikagelu.

Poněvadž za těchto podmínek snadno vznikají i vyšší homology toluenu (xyleny atd.), provádí se reakce s velkým přebytkem benzenu.

Uvedená metoda dává téměř theoretické výtěžky toluenu (přepočteno na methanol).

Tímto způsobem vyráběli Němci za druhé světové války asi 4000 tun toluenu měsíčně.

Metoda přípravy toluenu z n-heptanu je založena na reakci



Reakce probíhá za teploty 480 - 530 °C pod tlakem 15 at v přítomnosti katalysátoru $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ na Al_2O_3 nebo MgO jako nosiči. Výtěžek je 72 % výtěžku theoretického.

Surový toluen připravený popsanou methodou obsahuje 3 - 5 % olefinů, takže se musí rafinovat kyselinou sírovou, vyprat vodou a ještě jednou predestilovat.

Nitrační toluen musí být téměř chemicky čistý. Všechn musí destilovat v rozmezí 109 - 111 °C, při čemž nejméně 95 % ho musí predestilovat v rozmezí 1 °C. Předepsaná specifická váha při teplotě 15 °C je $0,870 \pm 0,002$.

V toluenu určeném pro nitraci smí být obsaženo jen mizivé množství nenasycených uhlovodíků, jejichž přítomnost se zjišťuje protřepáváním toluenu s koncentrovanou kyselinou sírovou. Je-li toluen čistý, odděluje se kyselina sírová rychle jako bezbarvá nebo slabě (slámově) žlutá spodní vrstva. V přítomnosti většího množství nenasycených uhlovodíků vzniká často špatně se oddělující emulze a kyselina sírová se barví hnědě až černě.

Toluen ropného původu nemá obsahovat více než 4 % parafinických uhlovodíků. Jejich obsah stanovíme sulfonací toluenu koncentrovanou kyselinou sírovou nebo 20 %ním oleem. Sulfonovaný preparát se vypere vodou; tímto způsobem lze stanovit obsah parafinických uhlovodíků, které se kyselinou sírovou nezmění.

Obecné poznámky o nitraci toluenu na tritol

Toluen se nitruje na tritol postupným vpravováním nitroskupin do molekuly. Tento postup je diktován jednak hospodářskými hledisky, jednak hledisky bezpečnostními. Stupňová nitrace umožňuje racionálně hospodařit s kyselinami a zvětšovat čistotu tritolu čištěním produktů jednotlivých nitračních stupňů.

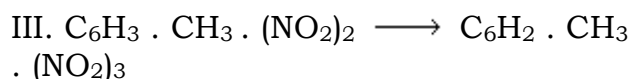
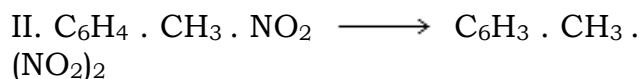
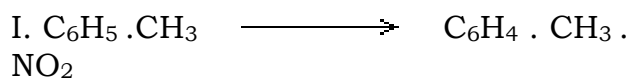
Obvykle se pracuje na tři etapy (třístupňová nitrace), řidčeji na dvě (dvoustupňová nitrace).

Úspor se dosáhne tím, že se odpadní kyseliny z vyššího stupně nitrace používá po příslušném oživení pro nižší nitrační stupeň.

Soustava reakcí, průměrné složení produktů a tepelné zabarvení procesů je uvedeno ve schematu na straně 145.

Třístupňová příprava tritolu

Třístupňově se tritol připravuje nitrací v těchto stadiích:



Francouzská metoda

Používalo se ji (podle Pascala, 192□) ve Francii za první světové války a v době mezi světovými válkami. Jednotlivá stadia nitrace se provádějí způsobem, který je uveden dále.

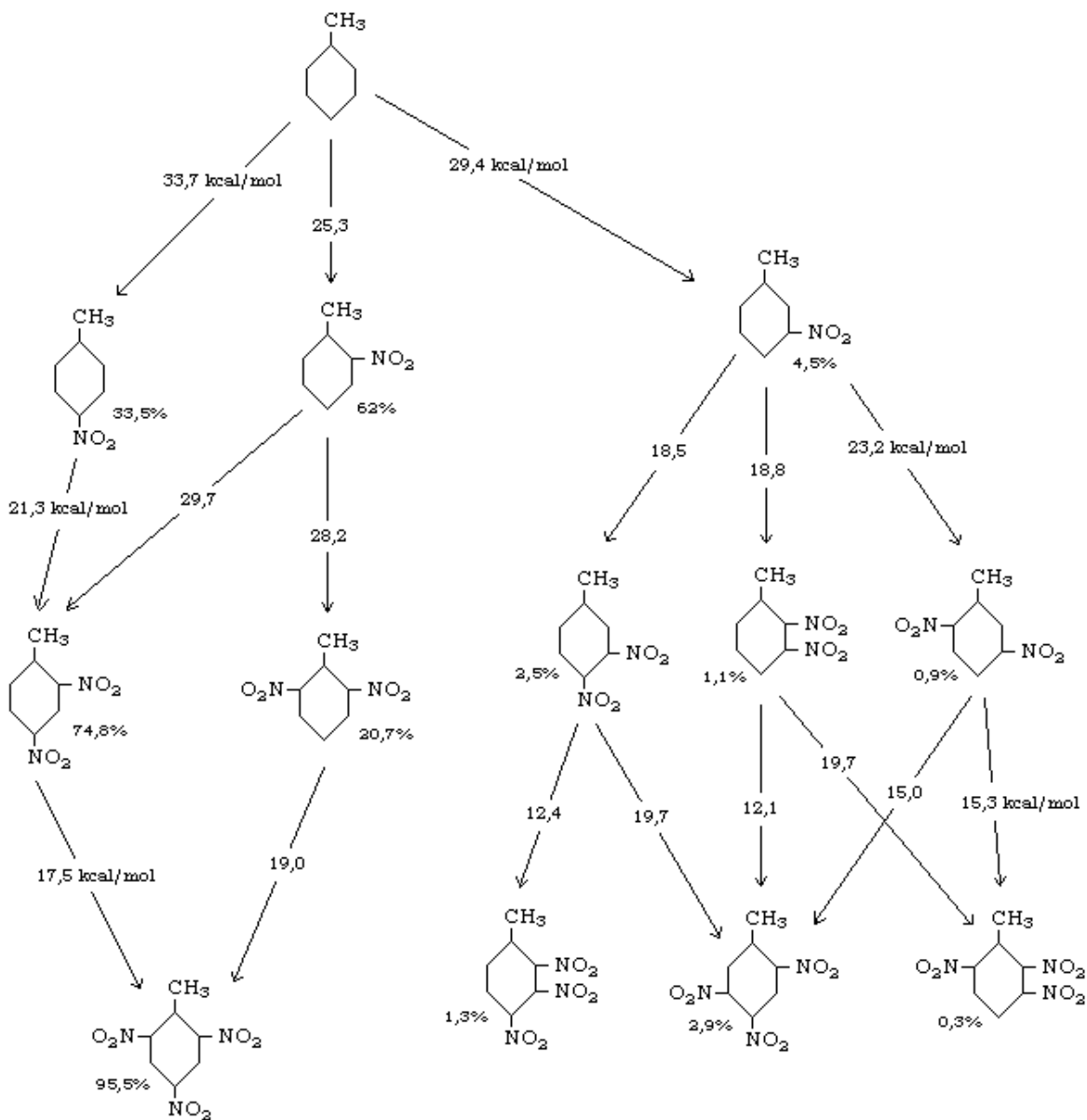
Nitrace toluenu na mononitrotoluen (“mononitrace”). Pro nitraci do prvního stupně se používá směs kyselin (spec. váha 1,672 g/cm³) tohoto složení -

HNO₃ 28 %

H₂SO₄ 56 %

H₂O 16 %

Do nitrátoru se dá toluen (650 kg) a pak se za energického míchání přidává nitrační směs (1580 kg). Po dobu přidávání kyselin se udržuje teplota 40 °C pomocí chladicího pláště a hadů. Po promíšení složek se obsah nitrátoru zahřívá na teplotu 60 °C, která se udržuje po 45 minut až 1 hodinu. Po ukončení reakce se reakční směs ochladí na normální teplotu a míchadlo se zastaví. Po usazení se spodní vrstva, t.j. odpadní kyselina, vypouští z nitrátoru.



Odpadní kyselina (spec. váha 1,66 g cm³) má složení:

HNO ₃	stopy
H ₂ SO ₄69 %
H ₂ O29 %
NO ₂2 %

Ze 650 kg toluenu se získá 910 - 950 kg mononitrotoluenu čili 140 - 146 kg na 100 kg toluenu.

Theoretický výtěžek je 149 kg mononitrotoluenu, skutečný je tedy 94 až 98 %. Ztráty jsou převážně, způsobeny rozpouštěním nitrotoluenu v odpadní kyselině (do 4,5 % z celého množství MNT).

Nitrace mononitrotoluenu na dinitrotoluen (“dinitrace”). Do mononitrotoluenu připraveného v prvním stupni se napouští za míchání po dvě hodiny kyselina tohoto složení :

HNO₃. 32 %

H₂SO₄. 61 %

Množství kyseliny je voleno tak, aby přebytek kyseliny dusičné činil 4 až 5 %.

Při dávkování kyseliny se teplota udržuje na 40 °C první hodinu a na 60 °C druhou hodinu.

Po skončení přidávání kyseliny se obsah nitrátoru zahřeje na 90 °C a tato teplota se udržuje 0,5 hodiny. Potom se ochladí na 60 - 65 °C, t. j. na teplotu, při které zůstává surový dinitrotoluen kapalný (bod tání 56 - 58 °C).

Odpadní kyselina z druhého nitračního stupně má toto složení :

HNO₃. 2,5 %

H₂SO₄. 76,0 %

H₂O 20,0 %

NO₂. 1,5 %

Dinitrotoluen plave na kyselině, poněvadž má nižší spec. váhu (1,337 g/cm³ při teplotě 60 °C a 1,318 g/cm³ při 80 °C).

Odpadní kyselina se dekantuje a horký dinitrotoluen se vypouští do zásobníku s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Ze 100 kg mononitrotoluenu se získá 130 kg dinitrotoluenu (theoreticky 133 kg), čili 98 % z vypočteného množství. Přepočteno na toluen se ze 100 kg toluenu získá 188 kg dinitrotoluenu (theoreticky 198 kg). Odpovídá to 95 % theorie.

Nitrace dinitrotoluenu na trinitrotoluen (“trinitrace”). Ve třetím stupni se pro nitraci používá bezvodé směsi kyselin. Nejdříve se do nitrátoru napustí bezvodá směs tohoto složení:

HNO₃. 49 %

H₂SO₄. 49 %

NO₂. 2 %

Ohřeje se na teplotu 80 - 90 °C a pak se za míchání připoustí dinitrotoluen vyrobený v předešlém stupni nitrace a rozpuštěný v koncentrované kyselině sírové ve váhovém poměru 1:1. Tento roztok se před míšením zahřeje na teplotu 60 °C.

Výsledná nitrační směs má složení:

HNO₃ 19 %

H₂SO₄ 80 %

NO₂ 1 %

Pro jednu nitraci se používá 1600 kg nitrační směsi na 1000 kg dinitrotoluenu. Míšení obou roztoků trvá asi dvě hodiny. Za tuto dobu stoupne teplota na 106 °C. Pak se obsah nitrátoru zahřeje na 120 °C a udržuje se při této teplotě 1,5 hodiny.

Ostré reakční podmínky způsobují, že probíhají vedlejší oxydační a rozkladné reakce, které byly popsány již dříve (vznik kyseliny trinitrobenzoové, trinitrobenzenu, tetranitromethanu). Vlivem rozkladu ([str. 142](#)) vzniká značné množství kysličníku uhelnatého, který tvoří se vzduchem výbušné směsi. K výbuchu těchto směsí došlo již mnohokrát.

Po skončení nitrace se přeruší míchání a trinitrotoluen se oddělí od odpadní kyseliny a vytvoří horní vrstvu (spec. váha trinitrotoluenu je 1,467 při 80 °C a 1,443 g/cm³ při 100 °C).

Odpadní kyselina z třetího stupně má toto složení :

HNO₃ 1,5 %

H₂SO₄ 92,0 %

H₂O 4,0 %

NO₂ 2,5 %

Dekantace roztaveného produktu za tepla by způsobila značné ztráty, poněvadž rozpustnost trinitrotoluenu v odpadní kyselině je dosti značná (3,5 % při 50 °C). Proto se při **oddělování tritolu** postupuje dvojím způsobem:

1. Obsah nitrátoru se vypouští do krystalisátoru, kterým je ocelová chlazená kád'. Tritol ztuhne na povrchu ve škráloup, který se odstraní a promyje vodou. Do zbylé kyseliny se přidává 7 % vody, čímž se zmenší její schopnost rozpouštět tritol. Další část tritolu se pak vyloučí na povrchu.

2. Podle druhé metody se obsah nitrátoru ochladí za míchání a přidavku určitého množství vody. Tritol krystalisuje, suspence se vypustí na filtry a kyselina se oddělí od krystalů.

Ze 100 kg dinitrotoluenu se získá 102 kg tritolu (theoreticky 124 kg), což odpovídá 82 % theorie.

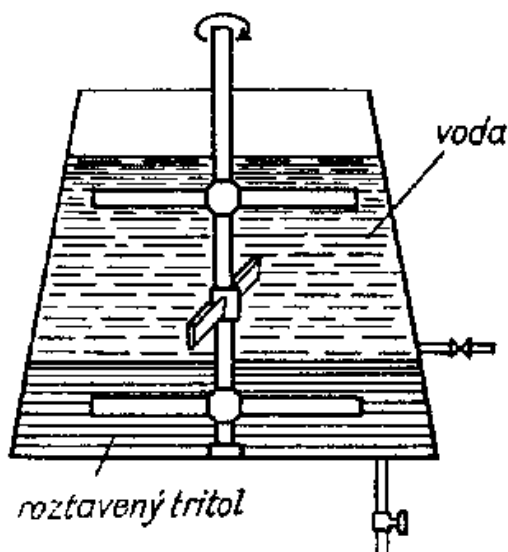
Přepočteno na 100 kg toluenu získáme 180 kg tritolu (proti theoretickým 246 kg); skutečný celkový výtěžek je tedy asi 77 % z výtěžku theoretického.

Hospodaření kyselinami. Základním principem v hospodaření s kyselinami při popsané metodě je použití odpadní kyseliny z trinitrace po zesílení k dinitraci a odpadní kyseliny z dinitrace pro mononitraci. Výpočet směsí se provádí methodou, která byla uvedena již dříve.

Odpadní kyselina po mononitraci má při popsané metodě obsahovat stopy kyseliny dusičné (0,2 - 0,4 % HNO_3). Nepřítomnost kyseliny dusičné v odpadní kyselině může znamenat, že množství vzaté do reakce bylo nedostatečné a že část toluenu nebyla znitrována. Potom připravujeme pro další nitrační stupně směs bohatší na HNO_3 , protože francouzská metoda nepředpokládá oddestilování nezreagovalého toluenu od mononitrotoluenů.

Množství H_2SO_4 obsažené v odpadní kyselině nemá být menší než 70 %, protože zředěnější H_2SO_4 napadá ocelovou aparaturu.

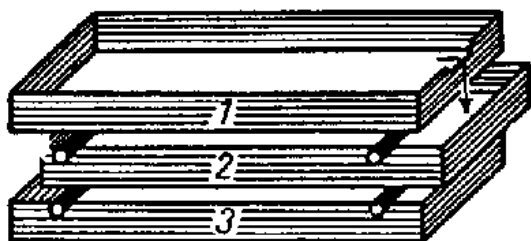
Praní tritolu a jeho příprava pro konečnou rafinaci. Oddělený surový tritol se vypouští do ohřívané ocelové nádoby - separátoru, ve kterém se udržuje teplota 80 °C nebo o něco vyšší, aby produkt zůstal roztavený. Tritol se tam ponechá asi 3 hodiny. Zbytky odpadní kyseliny, které v něm jsou obsaženy, se separují u dna nádoby a odvádějí se k hlavnímu podílu odpadní kyseliny. Roztavený tritol se vede do kádě pro první praní (odkyselování).



Pro tento účel se používá dřevěných kádí kuželovitého tvaru s obsahem asi 20 m³, opatřených míchadlem (obr. 21). Káď se naplní 15 m³ vody ohřáté na 85 °C. Teplota se udržuje zahříváním přímou parou.

Obr. 21. Dřevěná káď pro praní tritolu

Do kádě se napustí 4000 kg roztaveného tritolu (obsah čtyř nitrátorů) a míchá se 30 minut. Potom se míchadlo zastaví a voda se dekantuje což se opakuje 3 - 4krát. Nakonec se roztavený tritol vypouští spodem z kádě do van (2x0,6x0,12 m), uložených po šesti nad sebou na vozíku (obr. 22).



Obr. 22. Krystalizační vany pro tritol

Vany jsou upraveny tak, že tritol po naplnění nejvrchnější vany přepadá na nižší atd. Ve vanách tritol postupně tuhne za vzniku velkých krystalů, které se oddělují od nečistot s nižším bodem tuhnutí. Produkt se z van vybírá, rozbíjí se dřevěnými paličkami a mele se na drobný prášek ve válcovém mlýně. Při mletí se polévá vodou, aby méně prášil. Po mletí je tritol připraven k dalšímu čištění.

Anglická metoda

Anglická metoda byla vypracována za války v letech 1914-1918 a vyznačovala se některými vlastnostmi, pro které zasluhuje zmínky.

Jednou z nich bylo použití toluenu nejen uhelného, ale i ropného původu (ropa z ostrova Borneo).

K nitraci se brala frakce vroucí v rozmezí od 95 do 115 °C a obsahující 50 až 60 % toluenu. Zbytek tvořily alifatické uhlovodíky, které se nenitrují za podmínek, při nichž se nitruje toluen. Takto připravený nitrotoluen, obsahující alifatický zbytek, byl čištěn oddestilováním neznitrované frakce.

Druhou charakteristickou vlastností byla extrakční izolace vyšších nitroderivátů toluenu, které zůstávaly rozpuštěny v odpadních kyselinách. Odpadní kyseliny se dopravovaly k denitraci a destilaci (koncentraci) teprve po vyextrahování nitrosloučenin. Rozpouštědlem používaným pro extrakci byl nitrotoluen. Proces se nazýval "detolitace". Nejdříve se postupovalo tak, že se odpadní kyseliny, ohřáté na 75 - 80 °C, mísily se surovým nitrotoluenem, kterého byla asi čtvrtina na objem kyselin. Menší část nitrotoluenů se nitrovala zbytkem HNO₃ v odpadní kyselině.

Později se detolitace spojovala s částečnou nitrací nitrotoluenů na dinitrotoluen přidávkem určitého množství kyseliny dusičné z regenerace (z

denitrace). Detolitace se prováděla ve dvou etapách: v detolitátoru a v superdetolitátoru (obr. 23).

Obsah nitrátoru se po trinitraci přiváděl do separátoru, ve kterém se parními hady udržovala teplota asi 80 °C. Po rozdělení produktu na dvě vrstvy byla dolní vrstva, t. j. odpadní kyselina v množství asi 5000 kg, vypuštěna do detolitátoru. Pak se do detolitátoru, jehož obsah se míchal a chladil, přidávala ze superdetolitátoru směs nitrotoluenu a dinitrotoluenu a asi 240 kg 50 %ní kyseliny dusičné, při čemž se teplota udržovala (chlazením) na 75 - 80 °C. Za půl hodiny po napuštění a rozmíchání všech složek se obsah detolitátoru ochladil na 50 °C a vлил se do 160 litrů kyselé vody, která byla získána při prvním praní trinitrotoluenu.

Po dalším 15minutovém míchání se obsah nádoby nechal 30 minut v klidu rozdělit na vrstvy. Po separaci se náplň vedla přes lucernu, kyselina ("dvakrát použitá") do superdetolitátoru a nitrosloučeniny do monžiku, ze kterého se přetlačila do zásobníku. Ze zásobníku se nitrosloučeniny vedly do nitrace na tritol.

Do superdetolitátoru se přiváděl mononitrotoluen současně s kyselinou zbavenou částečně nitrosloučenin ("dvakrát použitou") a teplota se udržovala na 50 °C. Potom se přidalo asi 200 l vody tak, aby koncentrace H₂SO₄ klesla pod 73 % H₂SO₄.

Po ochlazení na teplotu 20 - 25 °C se přerušilo míchání a nitrosloučeniny se vypustily do detolitátoru (jak již bylo uvedeno).

Odpadní kyselina měla toto průměrné složení:

H ₂ SO ₄	71,2 %
HNO ₃	stopy
HNO ₂	3,0 %
organické látky (nitrosloučeniny)	0,4 %
H ₂ O	25,4 %

Čerpala se dále k denitraci a koncentraci.

Před detolitací obsahuje odpadní kyselina z trinitrace asi 3,5 % nitrosloučenin.

Produkt detolitace má toto složení:

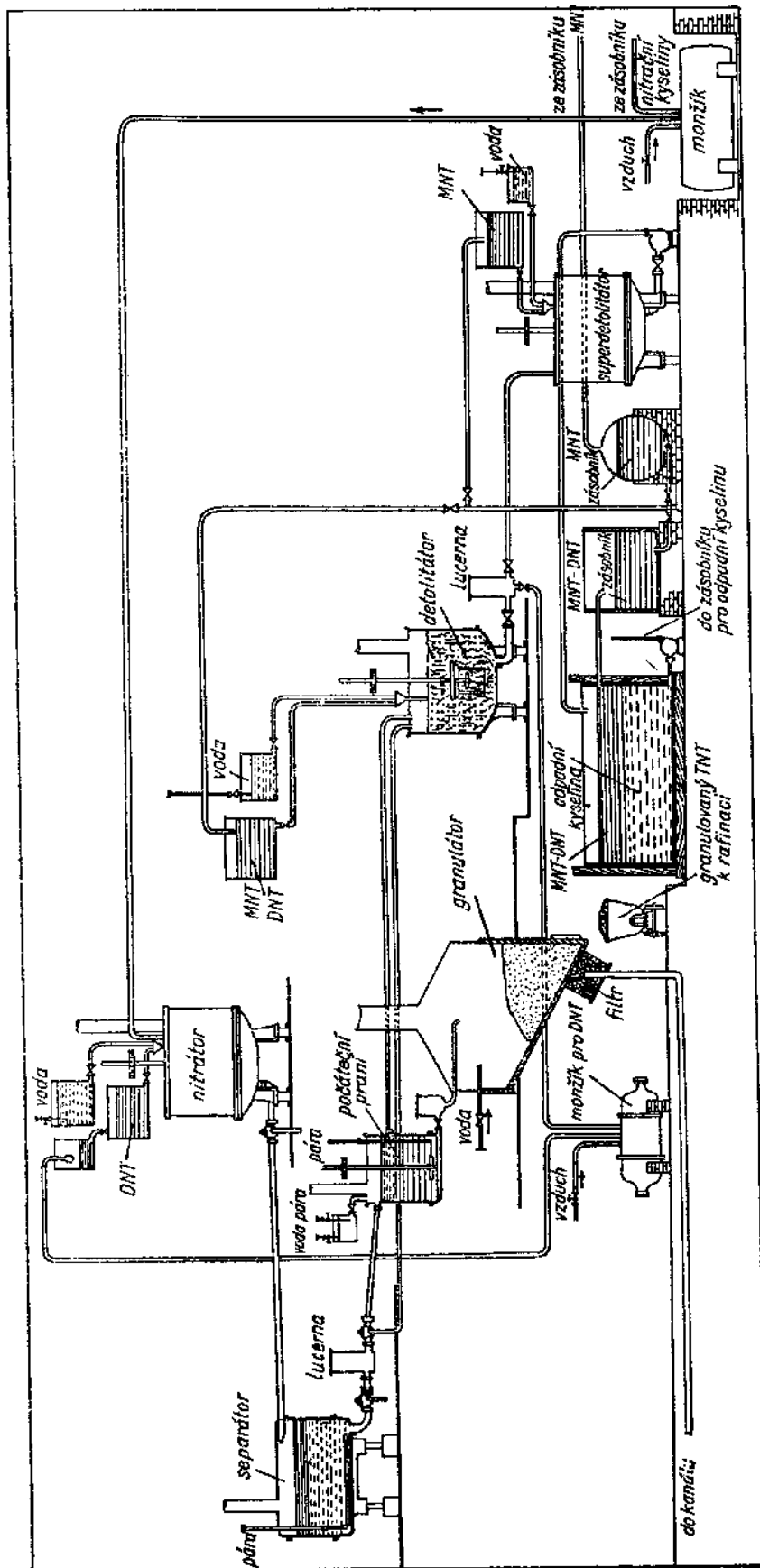
30 - 40 %
mononitrotoluenu

40 - 50 % dinitrotoluenu

20 - 30 % trinitrotoluenu

Je to olejovitá kapalina spec. váhy 1,29 -1,30 g/cm³.

Extrakce kyselin mononitrotoluenem umožnila využití nejen nitrosloučenin rozpuštěných v kyselině, ale přímo i zředěné kyseliny dusičné (50 % HNO₃) z destilace odpadní kyseliny (denitrace). Nebylo tedy třeba tuto kyselinu koncentrovat.



Obr. 23. Schema nitrace s detolitací (zkratky: MNT-mononitrotoluen, DNT-dinitrotoluen, TNT-trinitrotoluen)

Současně s extrakcí probíhala částečně i dinitrace a celý pochod se skládal z těchto etap:

toluen \longrightarrow mononitrace \longrightarrow detolitace a příprava směsi mononitrotoluenu, dinitrotoluenu a trinitrotoluenu \longrightarrow tritol.

Při mononitraci se v podstatě postupovalo stejně jako při metodě popsané dříve.

Pro nitraci směsi mononitrotoluenů na tritol se do nitrátoru dodávala v množství 4800 - 5000 kg kyselina tohoto složení :

H₂SO₄ 79,5 %

HNO₃ 17,8 %

H₂O 2,7 %

Surový dinitrotoluen ze superdetolitátoru byl napouštěn do nitrátoru a teplota se udržovala (ohříváním) na 36 °C a pak se rychlostí nejvýše 6 °C za 10 minut zvyšovala na 100 °C. Za této teploty byla nitrace ukončena; bod tuhnutí vzorku odebraného z nitrátoru po vyprání kyseliny dosahoval 72,5 °C (což odpovídá bodu tuhnutí 76 °C pro suchou látku).

Po skončení nitrace se do nitrátoru přidalo 550 l vody (pro zmenšení rozpustnosti tritolu v kyselině) a celý obsah se odvedl do separátoru, kde se tritol oddělil od odpadní kyseliny.

Po 30 - 45 minutách byla kyselina vypouštěna přes lucernu do detolitátoru a roztavený tritol do první pračky s míchadlem, zhotovené z nerezavějící oceli. V pračce bylo předloženo 160 l vařící vody. Var se udržoval přímou parou.

Po 5 minutách se míchadlo zastavilo a po několika dalších minutách se stáhla kyselá voda (obsahující 14 % kyseliny) a odvedla se do detolitátoru (viz dříve). Vypraný roztavený tritol se přiváděl do granulátoru tak, aby se srážel proudem studené vody. Ztuhlý tritol ve formě granulek se shromažďoval na dně kádě zvané granulátor. Voda odtékala spodem přes filtr a mokřý tritol se vybíral ke konečné rafinaci. Produkt měl toto složení:

vody přibližně 19,0 %

H₂SO₄ 0,3 %

HNO₃ 1,0 %

tetranitromethanu 0,15 %

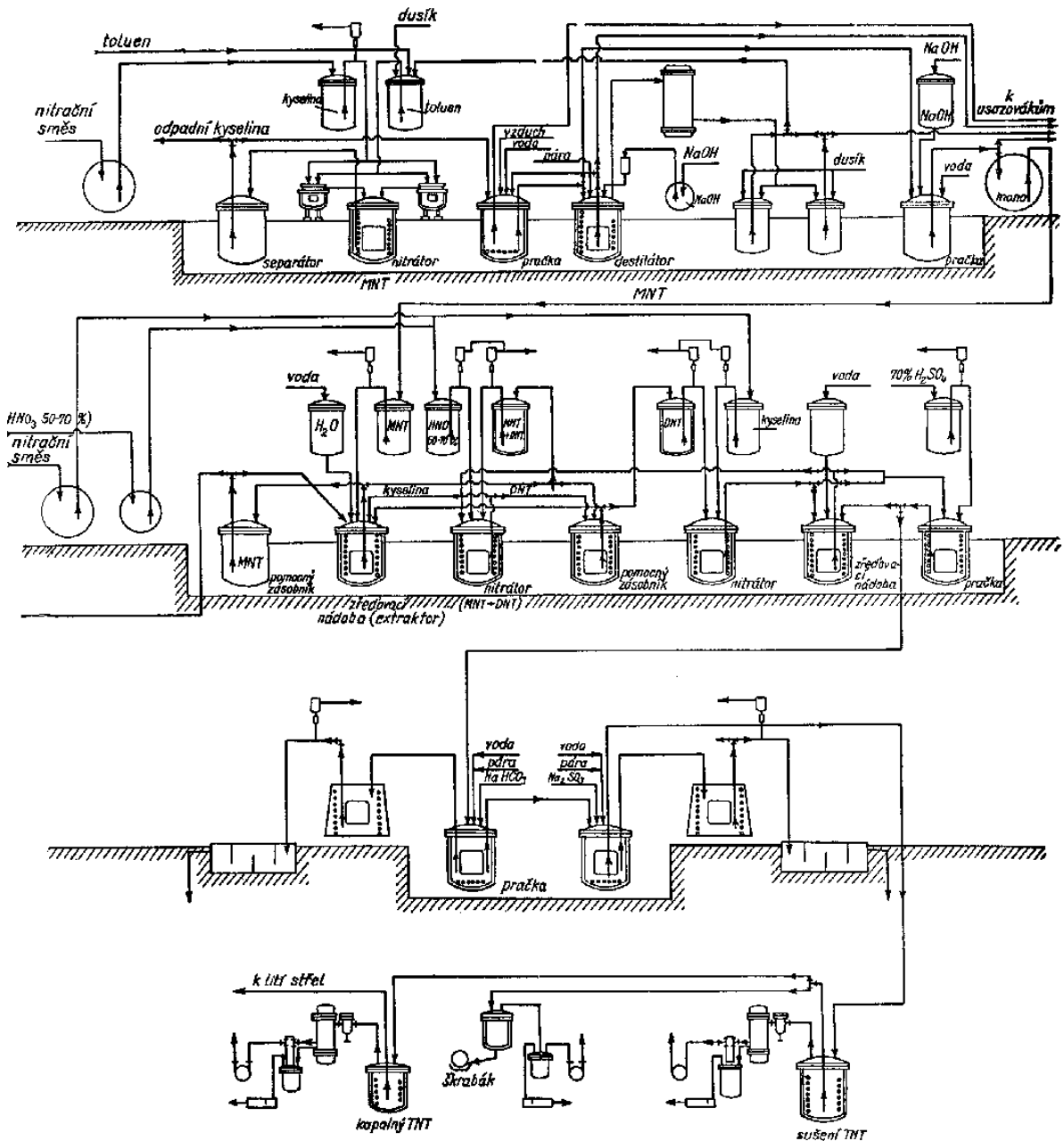
Německá metoda

Tato metoda byla (podle popisu továrny z Krümmelu) zavedena v německém průmyslu za druhé světové války.

Schema výroby tritolu touto methodou je uvedeno na obr. 24.

Má tyto zvláštnosti :

1. Rozdělení mononitrace na dva stupně : přípravná nitrace a vlastní nitrace.
2. Použití nitrační směsi z čerstvých kyselin pro mononitraci.
3. Čištění mononitrotoluenu před další nitrací na dinitrotoluen.
4. Trinitrace při nízké teplotě (nejvýše 96 °C).
5. Použití ocelových aparátů a vyloučení dřeva při konstrukci (na př. u praček).



Obr. 24 Schéma výroby tritolu Německou methodou

Mononitrace. Toluen se nitruje směsí T_1 tohoto složení :

HNO_3 28 %

H_2SO_4 56 %

H_2O 16 %

Nitrační směs se připravuje z čerstvé koncentrované kyseliny dusičné, 55 %ní regenerované kyseliny dusičné (denitrací odpadní kyseliny) a z 96 %ní

kyseliny sírové, regenerované destilací. Kyselina se napouští do nitrátoru z odměrky násoskou plněnou pomocí vakua. Toluén se přetlačuje z odměrky stlačeným dusíkem (použití stlačeného vzduchu bylo pokládáno za příliš nebezpečné pro výbušnost směsi par toluenu se vzduchem).

Aparatura pro mononitraci se skládá ze dvou nitrátorů pro přípravnou nitraci (z litiny) objemu 0,5 m³ a z jednoho hlavního nitrátoru objemu 15 m³. Toluén a kyselina se přivádí do přípravných nitrátorů v poměru 1 : 2,5. Z nitrátorů směs stéká přepadem do hlavního nitrátoru až do jeho úplného naplnění (10 -12 m³). V obou nitrátorech udržují chladicí hady teplotu 35 - 40 °C.

Rozdělení pochodu na dvě části má umožnit nejlepší zvládnutí mononitrace s tepelného hlediska, poněvadž ze všech stupňů je vznik mononitrotoluenu z toluenu (jak bylo uvedeno v theoretické části) nejvíce exothermní. Nitrace trvá 5 - 6 hodin.

Z celého obsahu nitrátoru se získá 5000 kg mononitrotoluenu. Po skončení nitrace se obsah nitrátoru přetlačuje stlačeným vzduchem do separátoru (z litiny) na 15 m³. V něm se rozdělí za 6 hodin na dvě kapalně fáze. Odpadní kyselina se vypustí do zvláštního litinového zásobníku, ve kterém se zbytky mononitrotoluenu vylučují na povrchu a po několika dnech se sbírají a přidávají se k toluenu jdoucím na mononitraci.

Odpadní kyselina má toto složení:

H ₂ SO ₄	70 %
NO ₂	0,5 %
H ₂ O	29,5 %

Dopravuje se k denitraci, při které se získává 67 - 68%ní kyselina sírová. Získaná kyselina se vede na destilaci a koncentruje se na 96 %ní.

Takto připravený mononitrotoluen se za energického míchání promývá vodou až do neutrální reakce (na papírek kongo); operace se provádí v kádi z válcovaného materiálu, vyložené olověnými plechy.

Zneutralisovaný mononitrotoluen se vede do t. zv. destilátoru (z litiny) ve kterém se mísí se zředěným (asi jednoprocenním) roztokem NaOH v množství 1 % NaOH na váhu mononitrotoluenu (což je asi 50 kg NaOH). Praní louhem nemá pouze odstranit kyseliny, ale také vytvořit reakci s nitrokresoly nitrokresoláty rozpustné ve vodě.

Směs mononitrotoluenu s louhem se promíchává ostrou parou. Tímto způsobem se odežene neznitrovaný toluén a benzen (který vždycky znečišťuje toluén). Pára se do směsi uvádí tak dlouho, než začne po odehnání uvedených uhlovodíků (nebo i jiných těkavých nečistot) destilovat

mononitrotoluen. Pak se přehánění vodní parou přeruší. Kondensát, obsahující toluen a mononitrotoluen, se znovu nitruje (na kapalné nitrosloučeniny, na př. do důlních směsných trhavin) nebo se ho také používá jako rozpouštědla laků.

Louhová vrstva se dekantuje a destilací se z ní oddělí určité množství mononitrotoluenu, které se vrací k hlavnímu podílu. Z destilátoru se podíl zbylý po dekantaci louhu vypouští do pračky, ve které se promývá vodou a někdy ještě dodatečně louhem a roztokem sody. Vlhký mononitrotoluen se přetlačuje stlačeným vzduchem do pomocného zásobníku z válcované oceli.

Ze 100 dílů toluenu se získá 140 -144 dílů mononitrotoluenu obsahujícího přibližně 4 % *m*-nitrotoluenu.

Dinitrace je dvoustupňová. První stupeň se skládá z těchto operací: Odpadní kyselina z trinitrace, obsahující

HNO₃ 4 - 5 %

NO₂ 3 - 4 %

H₂SO₄ 80 %

H₂O 11-13 %

o teplotě asi 85 °C se napouští do nitrátoru (z válcované oceli) objemu 15 m³ a ochladí se na 30 °C.

Pak se do nitrátoru napustí mononitrotoluen, kterého již bylo použito k extrakci odpadní kyseliny z dinitrace a který obsahuje malé množství dinitrotoluenu. Z počátku se mononitrotoluen napouští pozvolna a s vyčerpáváním HNO₃ a s nitrací na dinitrotoluen se dávkování zrychluje. Teplota v nitrátoru stoupne na 60 - 65 °C a pak při vyčerpání kyseliny dusičné klesá. Po napuštění veškerého množství nitrotoluenu je teplota 55 °C. Tím začíná druhý stupeň.

Přidává se 60 - 70 %ní kyselina dusičná a zbytek mononitrotoluenu se nitruje na dinitrotoluen. Teplota stoupá na 70 - 72 °C. Nitrace se považuje za skončenou, když ze vzorku odebraného z nitrátoru nelze přehnat vodní parou mononitrotoluen.

Obsah nitrátoru se nechá v klidu a po hodině se oddělí kyselina od dinitrotoluenu. Odpadní kyselina má toto složení:

HNO ₃	0, 6 %
NO ₂	5 - 6 %
H ₂ SO ₄	78 %
H ₂ O	13,4 - 16,4 %

Kyselina se vypustí do zředovací nádoby - extraktoru (z litiny) a kyselý dinitrotoluen do pomocného zásobníku (rovněž z litiny).

V extraktoru se kyselina zředí vodou, aby se vyloučila větší část rozpuštěného dinitrotoluenu. Zředěním dostaneme odpadní kyselinu tohoto složení:

HNO ₃	0,5 %
NO ₂	4 - 5 %
H ₂ SO ₄	73 %
H ₂ O	21,5 - 22,5 %

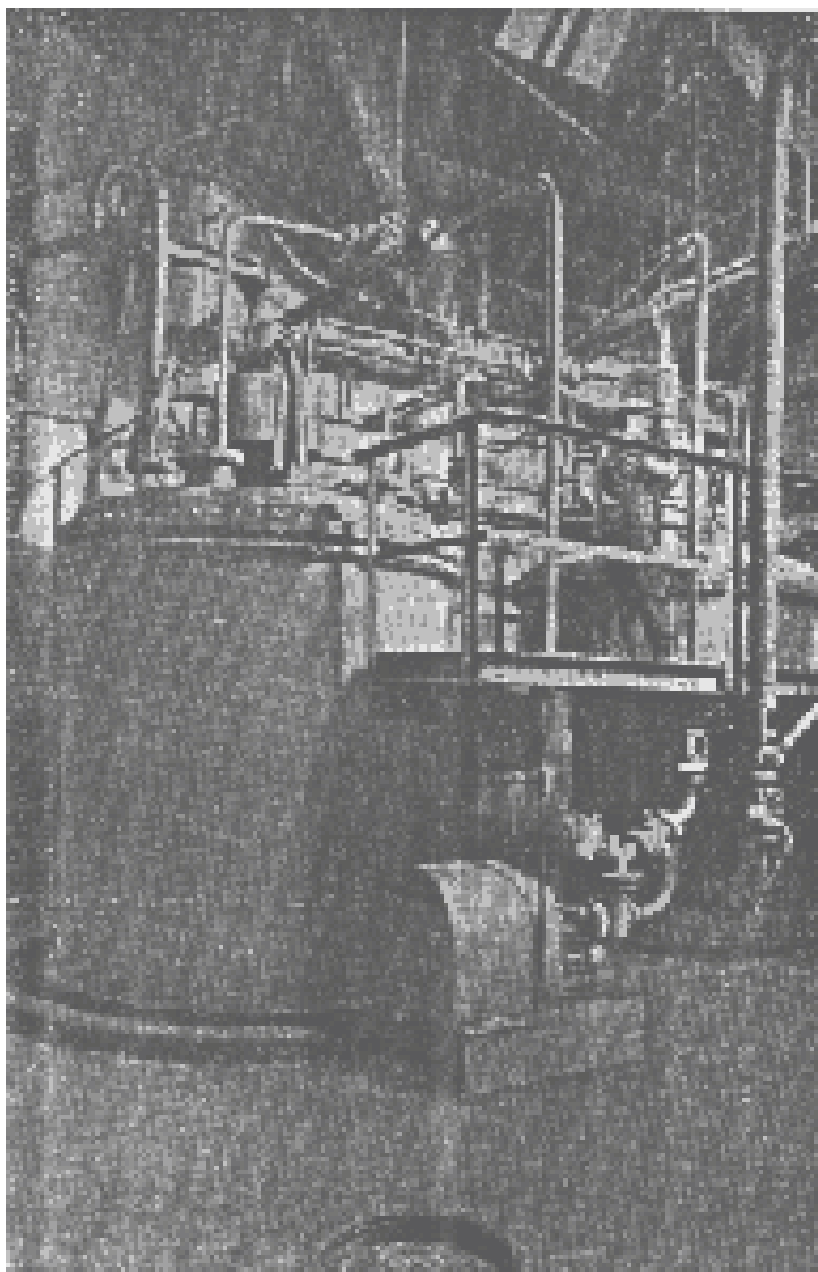
Vyloučený dinitrotoluen se přidá k hlavnímu podílu a odpadní kyselina zůstane v extraktoru. V něm se promíchává s mononitrotoluenem a poslední zbytky HNO₃ přitom nitrují mononitrotoluen na dinitrotoluen a dinitrotoluen rozpuštěný v kyselině se extrahuje. Získaného mononitrotoluenu obsahujícího dinitrotoluen, se používá pro dinitraci.

Odpadní kyselina má po extrakci toto složení:

NO ₂	4 - 4,5 %
H ₂ SO ₄	73 - 74 %
nitrosloučeniny	0,2 - 0,3 %

Odpadní kyselina se vypouští do pomocného zásobníku, kde zůstane 4 až 5 dní. Za tuto dobu vystoupí na povrch poslední podíly nitrolátek. Sbírají se a vracejí k hlavnímu podílu a odpadní kyselina se čerpá na destilaci.

Trinitrace. Při trinitraci se postupuje dvojím způsobem: Buď se kyselina přidává k dinitrotoluen, nebo se dinitrotoluen přidává ke kyselině.



Obr. 25. Pračky na promývání tritolu vodou

Kapalný kyselý dinitrotoluen se odměří v odměrce a tlačí se stlačeným vzduchem do nitrátoru objemu 12 m³ a potom se přidává kyselina T₃ tohoto složení:

HNO₃ 24 %

H₂SO₄ 70 %

SO₃ 6 %

(směs T₃ se připravuje z koncentrované kyseliny dusičné a 27 %ního olea).

Podle jiného postupu se nitrátor naplní kyselinou a přidává se dinitrotoluen.

Poměr dinitrotoluenu ke kyselině je 1 : 2,5 (až 2,6). Obsah z jednoho nitrátoru je 4000 kg trinitrotoluenu. Reakce trvá 3 a půl hodiny a údobí po skončení reakce 2 a půl hodiny.

Přidává-li se kyselina do nitrátoru obsahujícího dinitrotoluen, udržuje se teplota v rozmezí 83 - 85 °C a ke konci se nechá vystoupit na 96 °C.

Přidává-li se naopak dinitrotoluen do kyseliny, udržuje se teplota na 74 až 78 °C. Po smíšení komponent se teplota nechá postupně během 1 hodiny vystoupit na 96 °C.

Celková doba reakce je 6 hodin; obsah nitrátoru se nechá půl hodiny v klidu, aby se produkt oddělil od kyseliny. Pak se stlačeným vzduchem přetlačuje roztavený trinitrotoluen do pračky na 8 m³ (z litiny) a odpadní kyselina do zředovače na 15 m³ (z kované oceli).

V pračce se trinitrotoluen míchá, za horka s kyselinou sírovou (asi 70 %ní), aby se vypraly kysličníky dusíku a zbytky HNO₃ (nebo kyseliny nitrosylsírové). Trinitrotoluen se odděluje od kyseliny a dopravuje se do zvláštní budovy k rafinaci. Po proprání kyselinou sírovou obsahuje 1-2 % HNO₃ a 1-2 % H₂SO₄.

Odpadní kyselina, ke které se přidává kyselina z praní trinitrotoluen, ředí se vodou na složení, které bylo uvedeno výše. Zředěním vyloučený trinitrotoluen se přidává k hlavnímu podílu.

Zředěná odpadní kyselina se vede k dinitraci.

Aparatura. Nitrátory pro mononitraci (přípravné, mající objem 0,5 m³, i hlavní, s objemem 15 m³) jsou zhotoveny z litiny. Ze stejného materiálu se dělají i všechny aparáty, ve kterých se pracuje s nepřilíš koncentrovanými kyselinami, na př. zředovací nádrže, pračky, zásobníky na nitrosloučeniny atd.

Naproti tomu aparatura, ve které je koncentrovaná kyselina (na př. nitrátory o objemu 15 m³ pro dinitraci a trinitraci) jsou ocelové.

Pračky, ve kterých se nitrosloučeniny perou vodou (voda je potom slabě kyselá), se vyrábějí z kyselinovzdorné oceli, z kované oceli vyložené olovem nebo z cihel s kyselinovzdornou vyzdívkou a jsou vyloženy plechem a kyselinovzdornými obkladačkami (obr. 25).

Celé potrubí, kterým, prochází tritol, musí být opatřeno duplikátorovým teplovodním nebo parním pláštěm.

Dvoustupňová příprava tritolu

Italská metoda

V některých italských továrnách se používalo dvoustupňové nitrace:



Toluen se nitruje na dinitrotoluen směsí tohoto složení:

HNO ₃	28
%	
H ₂ SO ₄	60
%	
H ₂ O	12
%	

Surový dinitrotoluen se po oddělení kyseliny a po promytí vodou rafinuje siřičitanem a teprve očištěný a zbavený části derivátu *m*-nitrotoluenu se dále nitruje.

Trinitrace se v podstatě neliší od předchozí metody. Zajímavý je způsob oddělování tritolu v krystalické formě od kyseliny. Po skončení nitrace plní nitrátor funkci krystalisátoru. Obsah nitrátoru se ochladí bez přerušení míchání, až začne krystalovat tritol. K iniciaci krystalisace se do nitrátoru přidává trochu vody. Je-li třeba, přisype se určité množství krystalického tritolu získaného při předešlé nitraci.

Tritol tuhne ve formě krystalů, které se za horka oddělují od odpadní kyseliny na vakuovém filtru nebo odstředivkou. Čistotu tritolu lze řídit teplotou při krystalisaci.

Obr. 26. Granulace tritolu Při správně prováděné operaci zůstává většina nečistot v kyselině.

Tritol se filtruje na vakuové nuči a promývá se nejprve 70 %ní a pak 45 %ní kyselinou sírovou (obojí v množství 800 kg na 1000 kg tritolu) a konečně několikrát vodou. Několikeré promývání o postupně klesající koncentraci velmi přispívá k odstranění olejovitých příměsí dinitrotoluenu a isomerů trinitrotoluenu.

Tritol vypraný vodou obsahuje 0,3 - 0,5 % kyseliny. Po několikerém promytí vroucí vodou klesne obsah kyseliny na 0,005 %.

Čistý trinitrotoluen lze granulovat. Proud roztaveného tritolu se stříká do dvou křížujících se proudů studené vody z trysek (obr. 26).

Tímto způsobem se vyrobí tritol s bodem tuhnutí 79,5 - 80,2 °C. Čistota takto připraveného tritolu závisí do značné míry na velikosti krystalů z nitrátoru. Nejlepší výsledky se získají tehdy, když krystaly mají stejnou velikost - průměr 1 až 2 mm.

Je-li nutné vyrobit tritol I. třídy, rafinuje se neutrální tritol siřičitanem. Tím lze dosáhnout teploty tuhnutí 80,5 °C.

Materiálová bilance

Belenkij (1935) uvádí údaje o využití kyselin pro šarži 1000 kg surového tritolu (tab. 33).

Tabulka 33

Využití kyselin pro šarži 1000 kg surového tritolu

Stupeň nitrace	Nitrační směs (87,3 % HNO ₃ a 8,4 % H ₂ SO ₄)		Oleum 104 %	Kyselina sírová 93 %	Odpadní kyselina
	H ₂ SO ₄ , kg	HNO ₃ , kg	(jako H ₂ SO ₄), kg	(jako H ₂ SO ₄), kg	z trinitrace, kg
Mononitrace	34,4	342,0	-	-	664,5
Dinitrace	35,0	349,0	197,6	-	841,0
Trinitrace	52,2	518,3	1990,0	178,0	-
Celkem	121,6	1209,3	2187,6	178,0	1505,5

Dále uvádíme rozbor bilance spotřeby kyseliny dusičné (podle anglických údajů z let 1914-1918) podle výsledků nitrace více než 800 tun toluenu. Rozbor ukazuje, jak velkého množství kyseliny dusičné se využije pro vpravení nitroskupin do toluenu a kolik na různé ztráty

Využito jako nitroskupiny	79,64
%	
Ztráty oxydací při trinitraci (jako "dýmy" nebo v pracích vodách) . . .	11,22
%	
Ztráty při mononitraci ("dýmy" a prací vody)	1,08
%	
Ztráty při denitraci	1,75
%	
Ztráty při koncentraci kyseliny dusičné	6,31
%	

Kontinuální nitrační metody

Popisy nitrací aromatických uhlovodíků kontinuální methodou jsou známy již dlouho (na př. patenty továren Meister, Lucius a Brüning v Höchstu, 1906, Weiler-ter-Meer v Urdingen, 1909, Westphalisch-Anhaltische Sprengstoff, 1912, známý patent Kubierschkyho z roku 1914), nenašly však dosud širšího použití. Zvláště v průmyslu výbušin je silný konservatismus a obava z používání nových metod, které nemají ještě tradici a nejsou dostatečně vyzkoušeny s hlediska bezpečnosti, brání jejich uvedení v život. Proto se většina navrhovaných metod neuplatnila v praxi.

Kontinuální metody nitrace aromatických uhlovodíků:

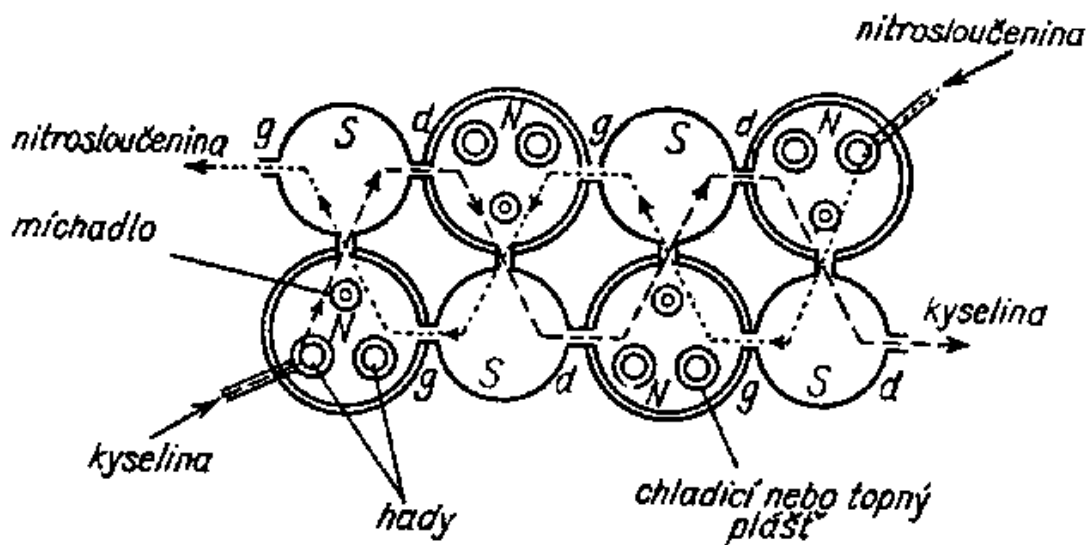
1. Nitrace v plynné fázi. Při těchto metodách (na př. metodě Wilhelmově, 1938) se do reaktoru plynule přivádí proud par aromatického uhlovodíku a kyseliny dusičné nebo kysličníku dusičitého. Tato reakce probíhá bez kyseliny sírové.

Nedostatkem tohoto způsobu je stejně jako u všech procesů v plynné fázi nutnost používat mnohem objemnější aparatury než jsou reaktory, které pracují a kapalinami. Tato metoda se nedočkala praktického využití.

2. Azeotropická metoda. Othmer se svými spolupracovníky (1941 až 1944) navrhl metodu, při které se vaří směs uhlovodíků a asi 61 %ní kyseliny dusičné. Reakční voda oddestilovává společně s částí uhlovodíku jako azeotrop. V jímadle dojde k oddělení (rozvrstvení) uhlovodíku od vody - voda se vypouští a uhlovodík se vrací do reaktoru. Touto reakcí se připravují mononitroderiváty a dinitroderiváty. Metoda byla propracována pouze v laboratorním měřítku.

3. Protiproudá metoda. Tuto metodu navrhl Kubierschky (1914). Nitrátor pro nitraci benzenu na nitrobenzen má tvar kolony, do které se shora přivádí směs kyseliny dusičné a sírové. Uhlovodík vstupuje zdola v rozprášené formě. Střední část kolony působí jako nitrátor. V horní části se

shromažďuje produkt nitrace, který kontinuálně odtéká, kdežto odpadní kyselina se shromažďuje a odtéká spodem.



Obr. 27. Schema zařízení pro kontinuální nitraci toluenu (protiproudou) podle anglické metody

Při této metodě není zapotřebí míchadla, protože obě reagující kapaliny se mísí přirozenou cirkulací, která je způsobena rozdílností jejich specifických vah. Nedostatkem metody je obtížné odvádění reakčního tepla a nebezpečí vzniku emulsí, zejména má-li uhlovodík po rozptýlení formu velmi drobných kapek. Proto nezná ani tato metoda praktické použití.

4. Methoda sou proudá. Tato skupina method je popsána v patentech továren Meister, Lucius a Brüning (1906) a Weiler-ter-Meer (1909). Do nitrátoru se vede současně nitrační směs i nitrovaný uhlovodík. Pro dokonalejší znitrování se může použít soustavy několika nitrátorů.

V praxi se používá sou proudé nebo protiproudě-sou proudé metody. Na př. jednotlivé nitrátory pracují sou proudně, kdežto a soustavě jsou nitrátory spojeny tak, že fungují jako protiproudá baterie.

Anglická metoda

Dalším zdokonalením detolitační metody bylo zařízení postavené v Oldbury okolo roku 1917, ve kterém se tritol vyráběl kontinuálně.

Každý nitrátor je zde spojen se separátorem, do kterého přepadá kapalina z nitrátoru. V separátoru se kapalina rozdělí na vrstvy. Horní vrstva - nitrosoučenina - přetéká do dalšího nitrátoru, ve kterém je silnější kyselina, a spodní vrstva - kyselinová - teče sifonem do jiného nitrátoru, ve kterém probíhá nitrace do nižšího stupně. Kapalně fáze - kyselina a nitrovaná látka

- protékají protiproudně. Na obr. 27 je uvedeno schema zařízení pro kontinuální metodu (podle McNaba, 1922).

Zařízení se skládá ze 14 nitrátorů a stejného počtu separátorů. První nitrátor je zásobován nitrotoluenem, vyráběným periodicky v jiném zařízení. Do nitrátorů se postupně - od prvního do čtrnáctého - dávkuje kyselina vždy se stoupající koncentrací. Ve "středních" nitrátorech - od pátého do dvanáctého - má kyselina toto složení:

HNO ₃8-10%
NO ₂1%
H ₂ SO ₄80-82%
H ₂ O11%

Do čtrnáctého nitrátoru se napouští nitrační směs připravená z 96 %ní kyseliny sírové a bezvodé kyseliny dusičné. Kyselina přetékající z druhého nitrátoru do prvního se detolituje v prvním nitrátoru rozmícháním s nitrotoluenem a vytéká z něho jako odpadní kyselina tohoto složení:

HNO ₃1 %
NO ₂4 %
H ₂ SO ₄78-80 %
H ₂ O14-16 %
organických sloučenin . .	1-1,5 %

V jednotlivých nitrátorech se udržuje tato teplota:

č. 1-2	-	40 °C
č. 3	-	70 °C
č. 4-13	-	100 °C
č. 14	-	90 °C

O složení produktů nitrace v jednotlivých nitrátorech svědčí jejich teplota tání.

č. 3	-	15 °C	č. 9	-	55 °C
č. 4	-	35 °C	č.10	-	63 °C
č. 5	-	50 °C	č.11	-	69 °C
č. 6	-	45 °C	č.12	-	72 °C

č. 7	-	41 °C	č.13	-	76 °C
č. 8	-	35 °C	č.14	-	77 °C

Trinitrotoluen začíná vznikat v pátém nitrátoru. Pro šarži na 1000 kg tritolu je při této metodě zapotřebí :

480 - 480 kg toluenu

1090 - 1160 kg HNO₃

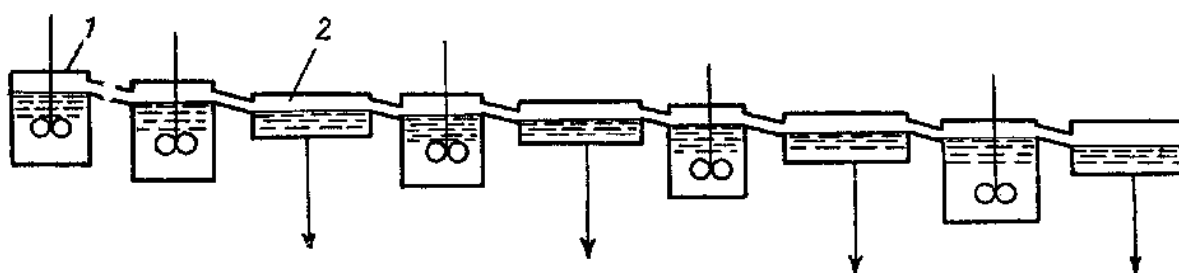
410 - 440 kg H₂SO₄

Německá metoda

V Německu byla za druhé světové války v továrně v Schlebusch realizována kontinuální metoda nitrace toluenu na tritol způsobem J. Meissnera (patent z roku 1941). Nitrační jednotka se skládala z pěti nitrátorů a čtyř separátorů (viz schema na obr. 28). Nitrátory a separátory byly postaveny kaskádovitě, a postupně klesajícími hladinami, aby kapalina mohla přetékat z vyššího do nižšího. Obsah nitrátoru tak přepadá do separátoru.

Tam stoupá nitrosloučenina na povrch a přepadem vtéká do dalšího nitrátoru. Odpadní kyselina z dolní části separátorů odtéká do zásobníků. Nitrátory mají průměr 1 m a jsou 1,5 m vysoké; separátory mají průměr 1,5 m a výšku 0,75 m. Jsou vyrobeny z litiny.

Meissner, Wannschafft a Othmer (1954) publikovali některé podrobnosti týkající se kontinuální metody přípravy trinitrotoluenu, vypracované J. Meissnerem, která je rozvinutím a zdokonalením jeho dřívějšího patentu z roku 1941.



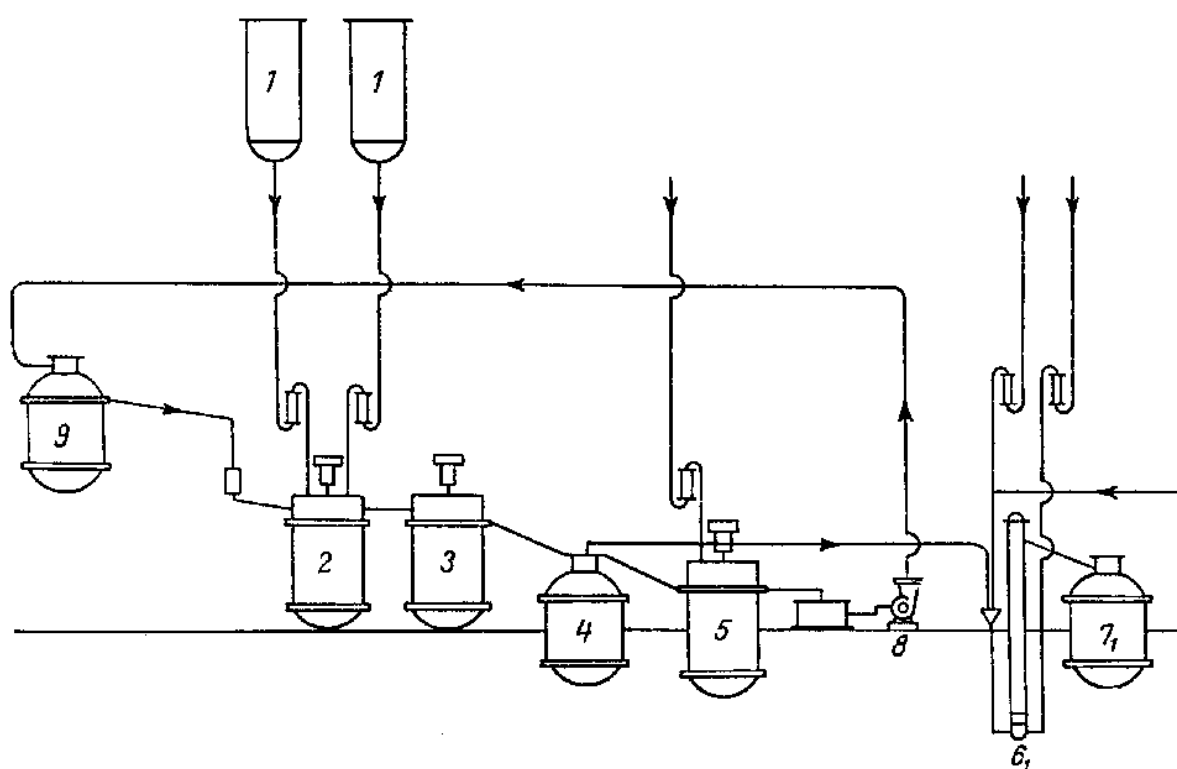
Obr. 28. Schema zařízení pro kontinuální nitraci toluenu německou metodou

1- nitrátory, 2 - separátory

V tomto zařízení je realizována zásada souproudu při současném použití protiproudých baterií. Zařízení se skládá ze tří agregátů, z nichž každý obsahuje tyto aparáty vyrobené z nerezavějící oceli:

1. zásobníky reakčních komponent a odměrky pro kontinuální dávkování kyselin a uhlovodíků,
2. hlavní nitrátor,
3. jeden nebo několik pomocných nitrátorů,
4. zásobník pro extrakci odpadní kyseliny (detolitátor),
5. dva separátory.

Schema této nitrační jednotky je spolu s prací kolonou a separátorem uvedeno na obr. 29.



Obr. 29. Schema nového zařízení pro kontinuální nitraci toluenu (podle J. Meissnera)

Kyselina ze zásobníku 1 a toluen ze zásobníku 1a se vpouštějí do nitrátoru 2, ve kterém z největší části probíhá nitrační reakce. Odtud přepadá obsah do druhého nitrátoru 3 a podle potřeby i do třetího, kde se reakce dokončuje; nitrátory jsou spojeny za sebou. Obsah nitrátoru 3 přepadá do separátoru 4, ve kterém se oddělí nitrosloučenina od odpadní kyseliny. Nitrotoluen potom vstupuje do soustavy praček (pračka 6₁ je první z nich). Odpadní kyselina přepadá do zásobníku 5, napájeného kontinuálně toluenem. Při smíšení toluenu s odpadní kyselinou dojde k extrakci nitrosloučenin obsažených v kyselině. Současně reagují s toluenem zbytky kyseliny dusičné, které je v odpadní kyselině 1-3 %. Odpadní kyselina se tak zbaví nitrosloučenin i

kyseliny dusičné. Detolitovaná kyselina a toluen se přetlačují čerpadlem 8 do separátoru 9, ve kterém se toluen i s rozpuštěným nitrotoluenem odděluje od odpadní kyseliny. Toluen s nitrotoluenem se kontinuálně dávkuje do hlavního nitrátoru 2 čímž se zde realizuje zásada protiproudu. Odpadní kyselina, obsahující sotva 0,3 % HNO_3 a méně než 0,5 % aromatických nitrosloučenin, se vede přímo ke koncentraci, bez předcházející denitrace.

Nitrátory pro kontinuální nitraci jsou asi 20krát menší než nitrátory pro periodickou nitraci. Jsou vybaveny velmi účinnými míchadly a zařízením pro odvádění reakčního tepla (chladícím pláštěm a hady). Dávkování reakčních složek se řídí rotametry a přesností na 1 %.

Mononitrotoluen vznikl v prvním agregátu se vede do druhého, kde probíhá další nitrace na dinitrotoluen v zásadě stejným způsobem, jaký byl již popsán dříve; ve třetím agregátu nastává pak nitrace na trinitrotoluen.

Pro první nitrační stupeň (toluen na mononitrotoluen) se používá směs 96-98 %ní kyseliny sírové s 60 %ní kyselinou dusičnou. Používá se tak velkého množství kyseliny sírové, aby jí po prvním nitračním stupni v kyselině bylo asi 70 %.

Ztráty kyseliny sírové činí přibližně 1 % z celkového množství, použitého pro reakci; proto se bere do práce o 1,5 % kyseliny více, než odpovídá theoretickému výpočtu. Výtěžek nitrotoluenu je 98 % theorie.

Množství alkálií potřebných pro neutralisaci prací vody nepřesahuje 0,5 % nitrotoluenu.

Obsluha aparatury je jednoduchá. Zařízení vyrábějící 20 až 60 tun tritolu za 24 hodin (větší zařízení se nedoporučuje) nevyžaduje více obsluhy než jednoho kvalifikovaného dělníka.

Oddělení výroby mononitrotoluenu od dalších nitračních stupňů je vhodné proto, že je možné z nitrotoluenu rozdestilováním oddělit *m*-nitrotoluen. K další nitraci se používá směs *o*- a *p*-nitrotoluenu nebo samotného *o*-nitrotoluenu. Ve druhém případě se *p*-nitrotoluenu využívá pro přípravu barviv (z *p*-toluidinu, derivátů stilbenu atd.) a pro farmaceutické výrobky (kyselina *p* aminobenzoová).

Rafinace tritolu

Při rafinaci se z tritolu odstraňují tyto látky:

1. zbytky kyseliny dusičné a sírové,
2. asymetrické isomery,

3. neúplně znitrované deriváty,

4. vedlejší produkty (tetranitromethan, trinitrobenzen, nitrokresol atd.).

Rafinace začíná důkladným vypráním tritolu horkou vodou, což lze provést v pračkách nebo emulgováním.

Rafinace krystalisací

Tritol zbavený vypráním kyselin se dříve rafinoval krystalisací. Nejčastěji se užívalo 95 %ního alkoholu. Protože alkohol není příliš dobrým rozpouštědlem tritolu, přidávalo se v některých zemích (na př. v Německu před první světovou válkou) ještě malé množství (na př. 5 %) benzenu. V jiných zemích byl zaveden přídatek toluenu. Protože páry benzenu nebo toluenu jsou mnohem jedovatější než páry alkoholu, byl v některých továrnách v SSSR používán alkohol samotný.

Nedostatek alkoholu za světové války přinutil německé továrny k opuštění krystalisace z alkoholu jako metody rafinace tritolu. Muselo stačit pouze pečlivé vyprání tritolu horkou vodou nebo rekrystalisace tritolu z koncentrované kyseliny sírové srážením vodou (metoda Venderova, 1909). Přídatkem vhodného množství vody lze regulovat srážení produktu tak, aby méně nitrované a asymetrické deriváty trinitrotoluenu zůstaly v roztoku.

Po skončení války nebyla již v Německu rafinace rekrystalisací obnovena, protože byla všeobecně zavedena rafinace siřičitanem sodným.

Konečně se přestalo používat alkoholu ke krystalisaci také proto, že bylo nebezpečné pracovat s tak velkým množstvím těkavého a snadno zápalného rozpouštědla. Hlavně po výbuchu sušárny na tritol v továrně Allendorff v Schönebecku roku 1909 byla tomuto nebezpečí věnována větší pozornost. Příčinou velikého výbuchu, který zničil celou budovu krystalisace a sušárny, bylo vznícení směsi par alkoholu se vzduchem v sušárně. Zážeh nastal pravděpodobně v odstředivce, ve které se tritol po rekrystalisaci odděloval od rozpouštědla.

Rekrystalisace tritolu z alkoholu byla příčinou i mnoha jiných požárů. Proto také mezi jiným došlo k opuštění rekrystalisace ve prospěch rafinace siřičitanem sodným.

Kromě běžné rafinace tritolu siřičitanem používalo se v mnoha továrnách po první světové válce rekrystalisace, na př. z toluenu. Toluenu z rekrystalisace se používalo přímo k nitraci.

Ve Spojených státech (podle Clifta a Fedoroffa, 1943) se tritol rafinuje vypíráním xylenem. Metoda se opírá o názor, že v zrnech ztuhlého tritolu jsou isomery hlavně na povrchu. Tritol se mísí za studena s xylenem a ten se

odsává na vakuovém filtru. Potom se mísí opět s menším množstvím xylenu, odsaje se od xylenu do obsahu 3-4 % kapaliny a suší se ve vakuu při teplotě 60 °C. Xylen z praní se podrobí destilaci. Zbytek po oddestilování rozpouštědla - alkohol (při starší metodě rekrystalisace), xylen (z praní) - je polotekutá hmota, obsahující α -trinitrotoluen, jeho isomery, dinitrotolueny a jiné nitrosloúčeniny, které mohou znečišřovat tritol.

Tato směs, t. zv. "kapalný tritol", taje v širokém rozmezí, na př. od normální teploty do 60 °C. Lze jí používat jako složky amonoledkových trhavin pro důlní účely.

Určitou obměnou rafinační metody rekrystalisací je metoda "vypocování". Používá se jí dosud všeobecně při čištění tritolu třetí třídy nebo při využití nečistot jako "kapalného tritolu" pro průmyslové trhaviny. Postupuje se dvojm způsobem:

Při prvním se tritol, nasypáný do plochých van, postavených střídavě na sebe (obr. 22), ohřívá ve vytápěné komoře na 60 °C. Po několikahodinovém zahřívání se z něho vytaví nízkotající látky a vytékají jako olej, který se sbírá v nádobě umístěné pod vanami.

Při druhém způsobu se tritol taví v kotlích opatřených sklápěcím mechanismem (konvertorech), ohříváných parou nebo horkou vodou, a nechává se za normální nebo mírně zvýšené teploty (na př. 30 °C) bez míchání volně krystalovat. Vznikají tak velké krystaly, mezi kterými zůstává olejovitá směs nitrosloúčenin. Po prolomení ztuhlé vrstvy se kotel nakloní a olejovité produkty se vylíjí.

Při starší sovětské metodě (Belenkij) byl surový granulovaný tritol propírán horkou vodou v dřevěných kádích (obr. 21) vyložených zevnitř olověným plechem a opatřených vzduchovým barbotérem.

Při periodické metodě bylo pro šarži 1000 kg použito jednorázově 1000 litrů vody. Voda se v kádi vyhřívá parou k varu (1-2 h). Po 5 minutách varu se zastaví ohřívání a míchání vzduchem. Tritol klesne ke dnu. Po 10-15 minutách se voda dekantuje, napouští se čerstvá voda a děj se opakuje. Po 6-8 praních se kyselost tritolu zmenší na 0,02 % (přepočteno na H_2SO_4). Celkem trvá vypírání asi sedm hodin. Doporučuje se používat kádi dvojího druhu: pro první dvě praní kádi vyložených olovem, pro další dřevěných.

Rafinace siřičitanem a sušení tritolu

Existují rozmanité způsoby rafinace tritolu siřičitanem sodným.

Podle francouzské metody se míchá rozemletý tritol dvě hodiny s 7,5 %ním roztokem Na_2SO_3 za normální teploty v dřevěných kádích průměru 1,3 m a stejné výšky (obr. 21). Do práce se bere najednou 750 kg tritolu a 750 l roztoku.

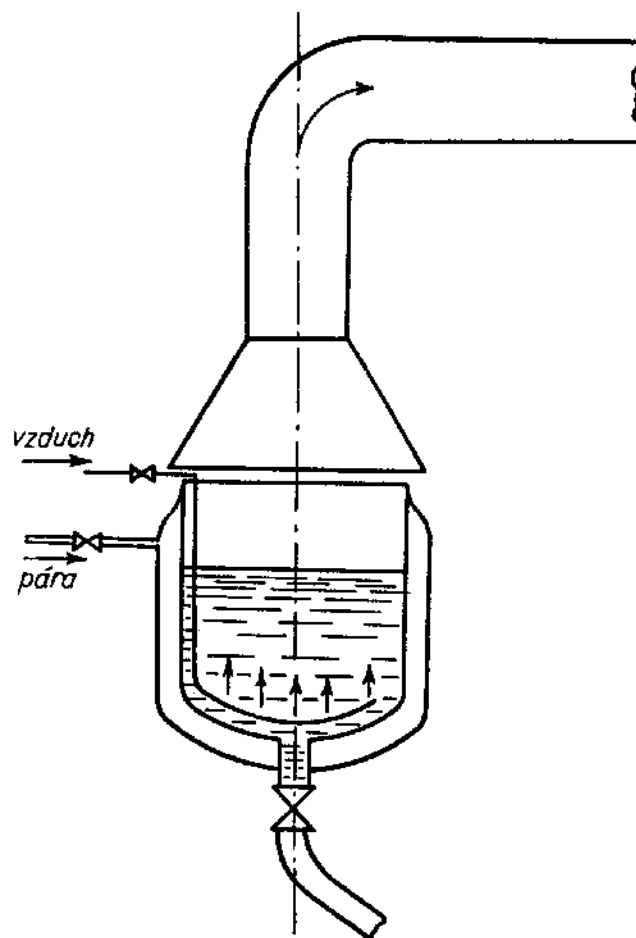
Obsah kádě se potom spouští na vakuový filtr, roztok siřičitanu sodného se odsaje, tritol se čtyřikrát promyje vodou a dopravuje k sušení.

Postup sušení: Ocelová kádě, mající v podstatě stejnou konstrukci jako nitrátor, se plní tritolem (2250 kg); tritol se taví ohříváním pomocí duplikátoru a roztaveným materiálem se nechá probublávat vzduch. Kádě má víko a větracím potrubím, kterým odchází vlhký vzduch (obr. 30, 32). Z počátku se udržuje teplota 90 °C, ke konci se zvyšuje na 105 °C, aby se odstranil zbytek vlhkosti.

Roztavený tritol se potom granuluje na šupinky. Zařízení na šupinkování tritolu (škrabák) se skládá z ocelového válce 1, chlazeného zevnitř vodou, jehož dolní část je ponořena ve vaně s roztaveným tritolem, teplým 80 °C (obr. 31 a 32).

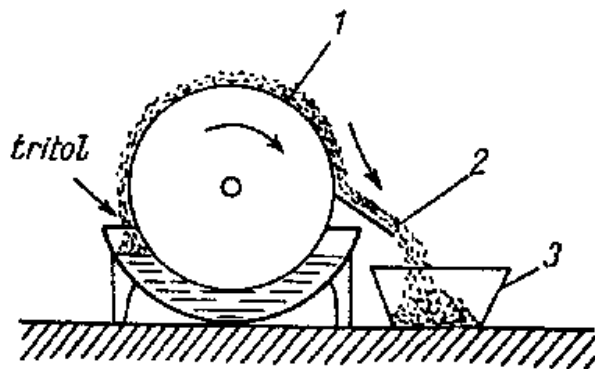
Tritol tuhne na povrchu válce 1 a bronzový nůž 2 jej seškrabuje v podobě šupinek do připravené bedny 3.

Tritol ve formě šupinek je nejvýhodnější pro dopravu, skladování i další použití a je proto nejvíce rozšířen.



Obr. 30. Schema zařízení na sušení tritolu

Voda a roztoky z praní a rafinace tritolu obsahují určité množství rozpuštěného tritolu, ale také část materiálu strženého ve formě jemné emulze. Aby se tato stržená část získala,



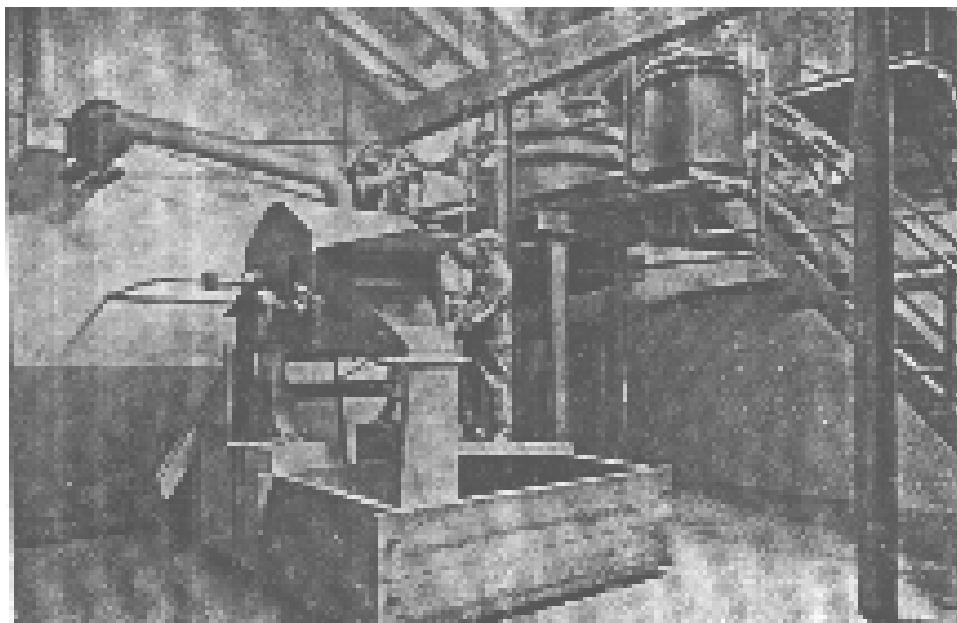
Obr. 31. Schema zařízení na škrabání (šupinkování) tritolu

nechává se voda a roztok z praní protékat nádržemi, ve kterých jsou přehradami vytvořeny labyrinty, aby bylo usnadněno usazování tritolu na dně. Takto lze regenerovat určité množství tritolu horší jakosti.

Při anglické metodě se granulovaný tritol před působením siřičitanu sodného ještě per praní je periodické a neliší se od postupu uvedeného dříve. Lze také použít kontinuálního způsobu.

Zařízení pro kontinuální praní (obr. 33) se skládá, z kádě pravouhého profilu, dlouhé 8 m, široké 1,4 m a hluboké 1,3 m.

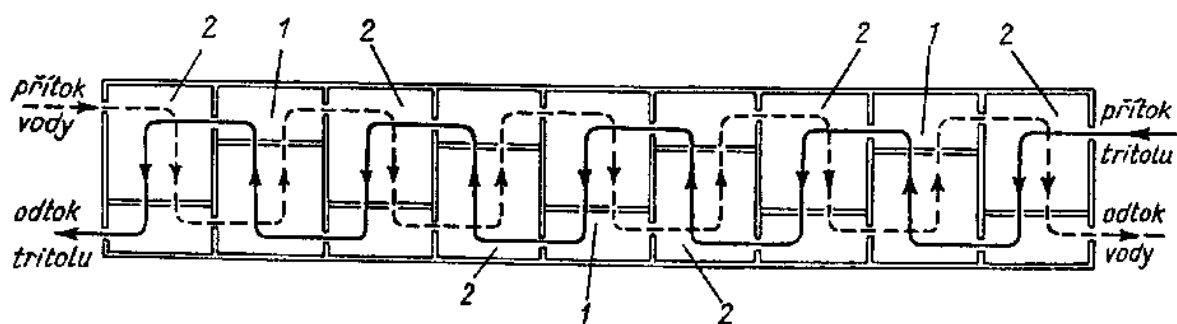
Káď je sestrojena z litinových dílů spojených šrouby a je rozdělena svislými přehradami na jednotky, z nichž každá se skládá ze dvou oddělení: většího pro míchání tritolu s vodou (mísiče 2) a menšího pro rozdělování obou fází (separátory 1).



Obr. 32. Vnější vzhled zařízení na sušení a škrabání tritolu (továrna Nobelkrut, Švédsko)

Ve svislých stěnách jsou otvory, kterými může protékat tritol a voda. Všechna oddělení jsou přikryta děrovanými ocelovými víky. Mísíče tritolu a vodou jsou vybaveny rychloběžnými míchadly, která tlačí obsah nahoru nebo dolů.

Horká voda a roztavený tritol, jak je uvedeno na schematu, tečou protiproudně. V mísících 2 vzniká emulze vody s tritolem. Odtud přepadem v horní nebo v dolní části (podle směru pohybu míchané emulze) se obsah dostává do separátoru 1, ve kterém tritol klesá na dno a otvorem umístěným blízko dna přetéká do sousedního mísíče. Naproti tomu voda stoupá nahoru a přepadem v horní části odtéká opačným směrem a dostává se do jiného mísíče. V kádi se udržuje teplota 80-100 °C vytápěním přímou parou. Víko je opatřeno ventilačním potrubím odvádějícím páry.



Obr. 33. Schema zařízení pro kontinuální praní tritolu vodou (míchadla nejsou zakreslena)

Na 1000 kg tritolu se spotřebuje asi 2500 l vody. Za hodinu se zpracuje 1,5 tuny tritolu. Vypráním klesne kyselost tritolu na 0,1 - 0,2 % H_2SO_4 .

Rafinace tritolu siřičitanem se provádí v zařízení uvedeném na obr. 34. Granulovaný surový tritol se vypírá horkou vodou v dřevěné kádi A, vybavené míchadlem pohybujícím se rychlostí 76 ot/min, s plechovým víkem a ventilačním odtahem. Obsah se zahřívá uváděním páry ferrosiliciovou trubkou. Kyselost tritolu zde klesne pod 0,1 % H_2SO_4 . Počet jednotlivých praní závisí na počáteční kyselosti.

Roztavený odkyselený tritol se napouští do krystalisátoru umístěného níže. Je to válcovitá dřevěná kád' průměru asi 2,8 m a 0,9 m hluboká, s dřevěným míchadlem.

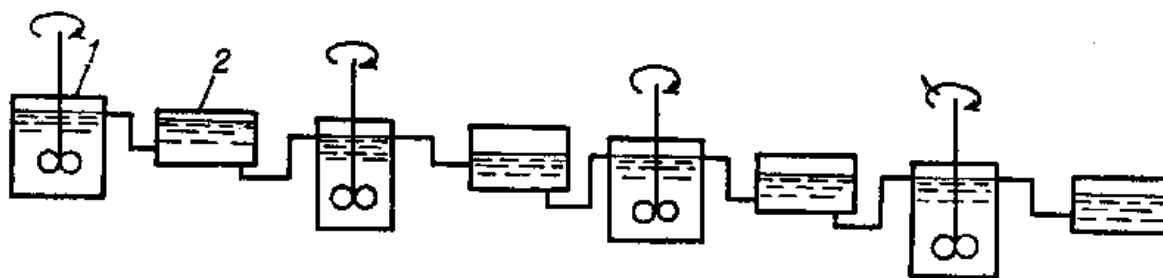
Krystalisační proces se vede tímto způsobem: Krystalisátor se naplní vodou ohřátou na 90-100 C a pak se z kádě A napustí roztavený tritol. Objemový poměr vody k tritolu má být 1 : 1. Obsah kádě chladne. Při teplotě kolem 75 °C začne tritol krystalovat. Když teplota klesne na 50 °C (asi za 4 hodiny po naplnění krystalisátoru), přidá se roztok siřičitanu sodného a nastane vlastní rafinace za teploty 40-45 °C, trvající 0,5 hodiny. Koncentrace Na_2SO_3 (přečteno na tritol) je 3,5 - 4 %ní. Podle autorů této metody se

velmi dobře hodí rovnoměrné, drobně krystalické zrno, připravené v krystalisátoru pro rafinaci siřičitanem.

Krystalická hmota ve formě suspence v roztoku siřičitanu sodného se přečerpává rotačním čerpadlem přes malou nádobu, ve které se ředí vodou, na vakuový filtr, umístěný v nejvyšším místě budovy. Na filtru se tritol promývá studenou vodou, až do vymizení růžového zbarvení, způsobeného siřičitanem sodným (ve filtrační nádobě je aluminiová filtrační deska, pokrytá, plátnem, na němž je vrstva čistého granulovaného tritolu).

Rafinovaný tritol se přenáší po vyprání do kádě *B*, naplněné vodou okyselenou kyselinou sírovou (do 0,1 %). Tritol se zde zbaví posledních stop alkalického siřičitanu. Okyselený roztavený tritol z kádě *B* se napouští do kádě *C* k poslednímu vyprání horkou vodou. Praní se opakuje tolikrát, až prací vody reagují neutrálně.

Roztok siřičitanu sodného, oddělený od tritolu, se shromažďuje v pomocném zásobníku, ze kterého jej lze vést buď zpět do rafinace, nebo do usazováku (labyrintu). V usazováku se usadí část tritolového bláta, kterého lze použít jako tritolu III. třídy.



Obr. 35. Schema zařízení pro kontinuální rafinaci tritolu siřičitanem

Vypraný rafinovaný tritol se dopravuje do zásobníku; ve kterém se udržuje roztavený. Odtamtud se vylévá přes bronzové síto (na odstraňování mechanických nečistot) tenkou vrstvou na ploché mísy - sušárny. Mísy jsou ohřívány vodní parou tak, aby tritol měl teplotu 106-115 °C. Vlivem této teploty a tenkosti vrstvičky je sušení velmi rychlé. Suchý, horký tritol natéká žlabem (ve kterém se ochladí na teplotu přibližně 98 °C) do škrabacího zařízení. Válec a nůž škrabáku jsou vyrobeny z bronzu. Průměr válce je 60 cm, počet otáček asi 4,5 za minutu.

Všechna potrubí, kterými protéká roztavený tritol, jsou ohřívána tak, že pod potrubím a tritolem je parní potrubí a vše je jako celek izolováno.

Podle německé metody používané v Krümmelu se surový, kyselý tritol, vypráním zbavený kyseliny nitrosylsírové, ještě několikrát vypírá vodou při teplotě 90 °C v cihlových kádích vyložených olověným plechem nebo v kádích z nerezavějící oceli. Po odkyselení se tritol zneutralisuje roztokem NaHCO_3 (asi 1 %). V tomto stadiu má tritol teplotu tuhnutí 78,0 - 78,3 °C.

K dalšímu čištění se roztavený tritol a horká voda (v poměru 1 : 1) vlévá do kádě (16 m³) z kované oceli a energickým mícháním se vytvoří emulze. Emulze se ochladí na 74 - 76 °C a potom se přidává siřičitan sodný jako 26 %ní roztok v takovém množství, aby výsledná koncentrace siřičitanu byla 2,5 %. Při rafinaci přechází do roztoku 5 - 6 % trinitrosloučenin a 0,2-0,3 % tetranitromethanu (přepočteno na tritol).

Po půlhodině se míchadlo zastaví, roztok se dekantuje a tritol se opět vypírá vodou teplou 85-90 °C. V určitých případech, kdy má být vyrobený

tritol velmi čistý (bod tuhnutí 80,9), rafinuje se ještě jednou 0,6 %ním roztokem siřičitanu sodného.

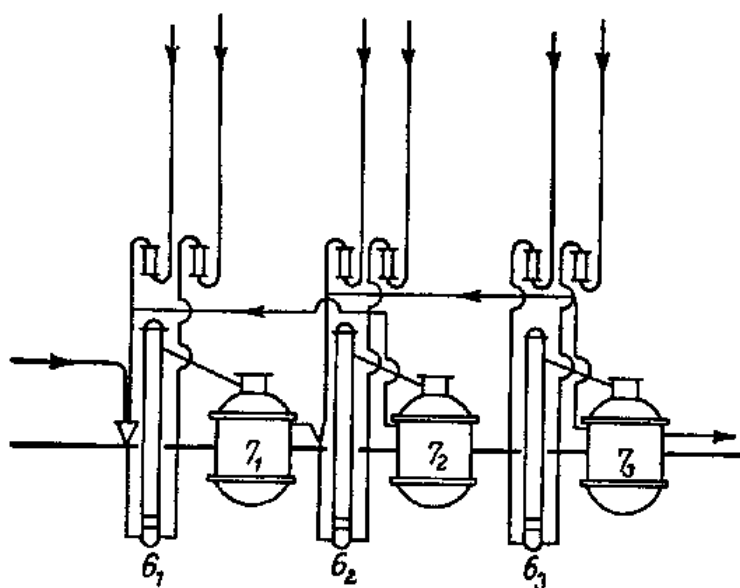
Vypraný tritol se suší vzduchem v zásobníku na 15 m³ při teplotě 86-90 °C (zásobník je vyhříván vodou). Zde se odebírají vzorky pro stanovení bodu tuhnutí produktu. Ze suchého výrobku se připravují šupinky na ocelovém válci.

V Schlebusch se používalo také kontinuálního způsobu rafinace tritolu siřičitanem sodným (obr. 35).

Jednotka pro rafinaci se skládá ze čtyř praček 1 a čtyř separátorů 2. Podobně jako v zařízení pro nitraci jsou i zde nádoby umístěny kaskádovitě. V první pračce se tritol pere vodou, v další se čistí siřičitanem a ve dvou posledních se opět pere vodou.

Kádě pro rafinaci mají tyto rozměry: průměr asi 0,8 m, výšku 0,5 m.

Praní nitrotoluenů, mezi nimi i tritolu kontinuální metodou podle J. Meissnera (obr. 36) se provádí protiproudě-souproudým způsobem. Jde o co největší zmenšení spotřeby vody a



Obr. 36. Schema protiproudě-souproudého zařízení pro praní tritolu

tím o dosažení co nejmenších ztrát nitrotoluenů. Nitrosloučenina oddělená od kyseliny v separátoru 4 (podle schematu na obr. 29) vtéká do prací kolony 6₁ napájené čerstvou vodou. Směs nitrosloučeniny a vody vytéká z horní části kolony do separátoru 7₁, ve kterém se nitrosloučenina oddělí od kyselé vody. Kyselá voda (vrchní vrstva kapaliny v separátoru) se vypouští do odpadu a nitrosloučenina přetéká do další kolony 6₂, napájené vodou ze třetího separátoru 7₃. Do kolony 6₂ se přidává vypočtené množství alkálií tak, aby se zneutralisovala zbylá kyselina. Po neutralisaci směs nitrosloučeniny s prací vodou vytéká horní částí kolony 6₂ do separátoru 7₂.

Voda oddělená od nitrosloučeniny se vede do odpadu a nitrosloučenina do třetí kolony 6₃ a odtamtud horem do separátoru 7₃. Nitrosloučenina ze třetího separátoru jde k další nitraci nebo do sušárny a voda do druhé kolony 6₂.

Aparatura je vyrobena z kyselinovzdorné oceli; část aparatury, ve které je kapalina alkalická nebo neutrální, může být zhotovena z uhlíkaté oceli. Prací kolony jsou u dna opatřeny vzduchovými injektory, jež vytvářejí emulsi nitrosloučenin s vodou. Z bezpečnostních důvodů nejsou v aparatuře mechanická míchadla.

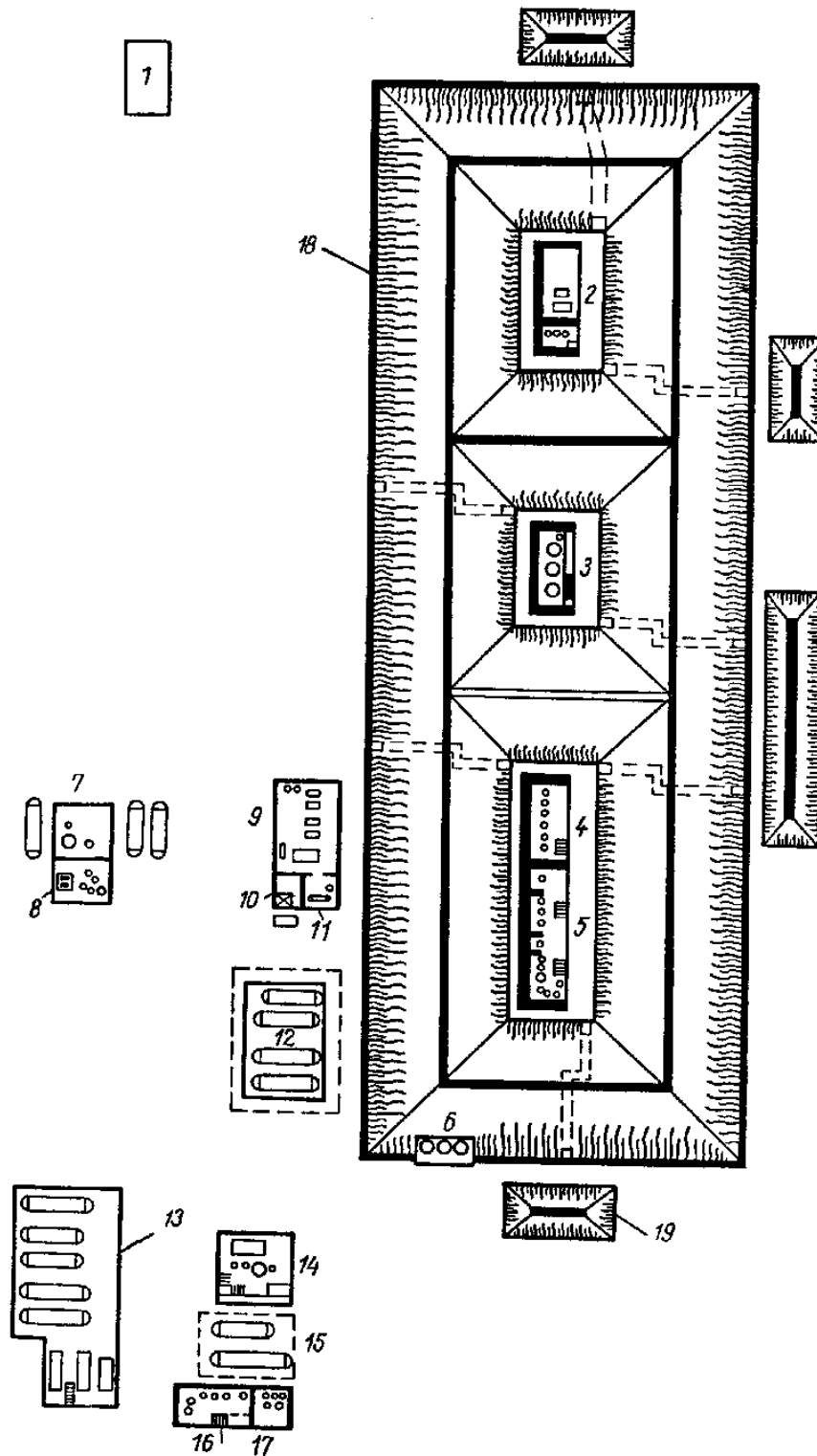
Tritol se pro odstranění kyseliny vypírá vodou, neutralisuje se roztokem kyselého uhličitanu sodného, rafinuje roztokem siřičitanu sodného a nakonec se několikrát vypírá vodou.

Plán zařízení na výrobu tritolu kontinuální methodou

Schematický plán zařízení pro výrobu tritolu kontinuální methodou je uveden na obr. 37.

Využití louhů z rafinace tritolu

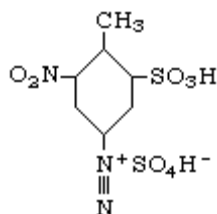
Louhy po sulfitaci obsahují asi 4 % kyselin dinitrotoluensulfonových, přepočteno na vyrobený tritol. V době zvýšené výroby tritolu to s hlediska ekonomického znamená důležitou položku. Naskýtá se proto problém využití organických látek, obsažených v odpadních louzích z rafinace.



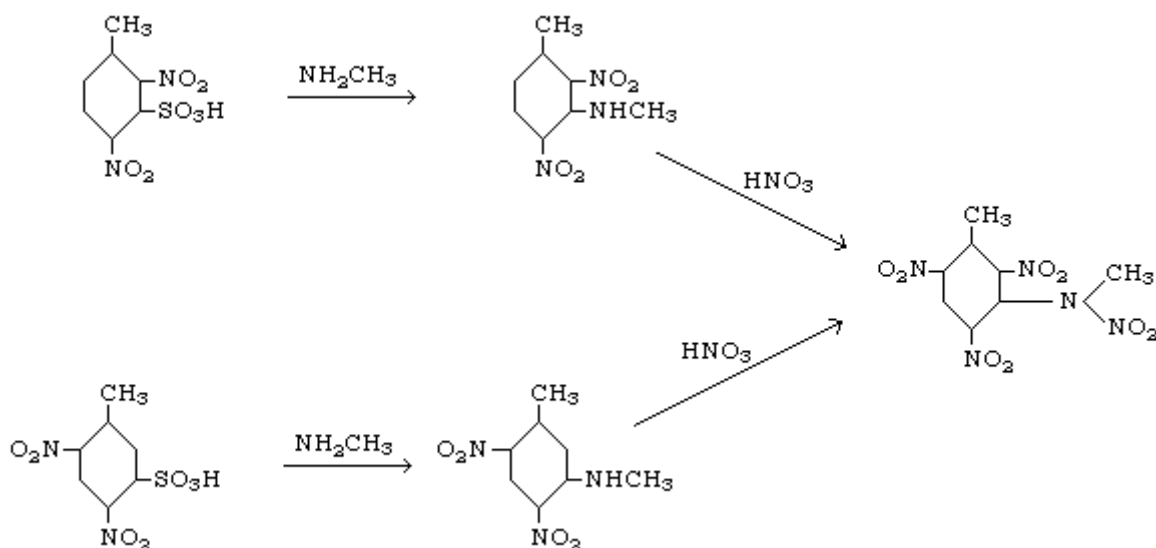
Obr. 37. Plán zařízení pro kontinuální výrobu tritolu

1 - balárna, 2 - granulace, 3 - vypírání tritolu siřičitanem a sušení, 4 - praní tritolu, 5 - nitrace nitrotoluenu na dinitrotoluen, 6 - absorpce, 7 - koncentrace kyseliny sírové, 8 - koncentrace kyseliny dusičné, 9 - příprava rafinačních roztoků, 10 - kompresorová stanice, 11 - ohříváky vody, 12 - zásobníky kyselin pro dinitraci a trinitraci, 13 - zásobníky kyselin pro mononitraci, 14 - zařízení pro destilaci a separaci mononitrotoluenu, 15 - zásobníky toluenu a mononitrotoluenu, 16 - zařízení pro mononitraci, 17 - zařízení pro praní mononitrotoluenu, 18 - zemní ochranné valy, 19 - valy chránící průchody.

Batik (1933) zjistil, že okyselením louhů po sulfitaci minerální kyselinou vzniká NaHSO₃, který redukuje nitroskupiny na aminoskupiny. Současně probíhá vlivem přítomného NaNO₂ diazotace a vylučuje se diazoniová sůl ve formě červené sraženiny:



Této látce lze použít pro další reakce (na př. k výrobě barviv). Jiný návrh na využití sulfitačních louhů uvádí Davis (1941). Využívá reaktivnosti sulfoskupiny v poloze ortho nebo para vůči nitroskupinám. Působením methylaminu vzniká N-methyldinitrotoluidin (a, b), který lze dále nitrovat na "methylyl" :



Davisova metoda nemá vyhlídky na praktické využití, poněvadž roztoky jsou velmi zředěné a oddělování reakčních produktů z methylaminu je dosti obtížné.

Granulace tritolu

Kromě šupinek, které jsou nejužívanější formou čistého tritolu, se řidčeji používá granulí, které se připravují granulací ve studené vodě. Lze použít zařízení, které bylo popsáno na [str.151](#) a je znázorněno na obr. 26. Proud roztaveného tritolu, vytékající pod tlakem tryskou, sráží se na své dráze proudem studené vody. Vznikají zrna tritolu, která okamžitě padají do vody v

kádi, odkud se přepravují do odstředivky nebo na vakuovou nuč. Aby se odstranila voda, suší se potom tritol v tunelové nebo lískově sušárně při teplotě 50-60 °C, tedy pod svým bodem tání.

Bezpečnost práce při výrobě tritolu

Výroba tritolu patří k nejbezpečnějším v průmyslu výbušin. Přesto však může při nedbalém dodržování bezpečnostních předpisů dojít ke katastrofě.

Nebezpečná je při výrobě především nitrace - hlavně mononitrace trinitrace. První z nich je nebezpečná hlavně rychlostí, jakou neznitrovaný uhlovodík reaguje s nitrační směsí a vedle nitrotoluenů vznikají zároveň nitrokresoly. Poslední stupeň - trinitrace - je nebezpečný hlavně pro intenzitu reakce: Použití velmi koncentrovaných kyselin a nutnost vysokých teplot. Zejména starší metoda trinitrace, při které se pracovalo za teplot do 120 °C, byla nebezpečná. Jestliže nebyly předem z mononitrotoluenů odstraněny nitrokresoly, stoupalo nebezpečí vlivem velké reaktivnosti a snadné oxydovatelnosti nitrokresolů.

Rovněž odpadní kyseliny po trinitraci byly příčinou nehod, ačkoliv by se zdálo, že bezpečnost manipulace s těmito kyselinami je značná. Nejvážnější nehoda tohoto druhu se udála v Německu v Reinsdorfu (1936). K neštěstí došlo takto: Horká odpadní kyselina stékala do otevřených ocelových kádí a tam se při chladnutí vylučovala na povrchu směs dinitrotoluenů a trinitrotoluenů, která se občas sbírala lžící a dopravovala do zásobníků. V nich se směs nitrosloučenin vypírala vodou. Při odebírání vrstvy nitrosloučenin spadla do zásobníku ochranná pryžová rukavice a přihrádka s vatou, která byla položena na okraji zásobníku. Reakcí mezi odpadní kyselinou, pryží a vatou došlo v zásobníku k prudkému rozkladu a požáru. Pokus o uhašení se nezdařil a zakrátko došlo k výbuchu nitrosloučenin na povrchu kyseliny. Detonace přeskočila na sousední zásobníky a potom na nitrosloučenin v prací kádi. Výsledkem bylo zničení celého zařízení pro získávání nitrosloučenin z odpadní kyseliny. Explose strhla střechy na několika sousedních budovách a mezi nimi i na sušárně, která byla vzdálena 660 m. Úlomky kádí, vyhozené výbuchem, iniciovaly dopadem do jedné sušárny tritolu a v jiné jej zapálily. Podobné výbuchy nebo požáry proběhly v dalších budovách výroby tritolu. Mimo to explodovala výrobní nitroglycerinu, která byla poblíž. Rozsah této katastrofy ukazuje počet obětí na lidských životech: 82 mrtvých, 104 těžce a asi 700 lehce raněných.

Jsou také známy katastrofy, při kterých neočekávaně vybuchl již hotový tritol. Některé z nich byly způsobeny stopami nitrokresolátů obsažených v tritolu. V jiných případech byly příčinou produkty rozkladu, vzniklé působením slunečních paprsků nebo alkalických látek používaných k neutralisaci tritolu. Konečně v některých případech byly výbuchy způsobeny velkým stoupenutím citlivosti roztaveného tritolu k nárazu. K velmi nebezpečným operacím patří sušení tritolu.

V tomto směru jsou velmi poučné příčiny mnoha výbuchů, ke kterým došlo ve francouzských závodech. Na př. v továrně v St. Chamas (1936) se vznítit tritol v sušárně. Hoření přešlo v detonaci, která způsobila smrt 53 lidí. Vyšetřováním příčiny exploze se zjistilo, že požár nastal v sušící kádi, kde bylo 2000 kg t.zv. "tekutého" tritolu z odpadní kyseliny po trinitraci. Tento tritol obsahuje různé nečistoty, na př. isomery tritolu, nitrokresoly atd. Nejprve se vypírá 90 °C teplou čistou vodou a potom 6%ním roztokem uhličitanu sodného a opět čistou vodou. Suší se profukováním horkým vzduchem (85-90 °C) po 8 hodin. Při uvedeném neštěstí bylo k tritolu, který byl poněkud kyselý, přidáno za přítomnosti malého množství vody 7 kg uhličitanu sodného. Způsobilo to pravděpodobně rozklad tritolu alkáliemi a vznik prve popsanych produktů. Podle všeho došlo nejprve ke vznícení těchto rozkladných látek a od nich se požár rozšířil.

Větší počet výbuchů, ke kterým došlo ve francouzských závodech na tritol v letech 1917-18, a zejména výbuch v Neuville-sur-Saône (1917), který zničil celou továrnu, měl společnou příčinu v rozkladech produktů vzájemné reakce kovů (olova, železa) s tritolem, popsanych Kovachem a Thibounem ([str.126](#)). Tyto látky, citlivé na mechanické podněty a snadno se rozkládající, vznikají v různých částech zařízení, kde je možnost styku uvedených kovů a tritolem v přítomnosti zředěné kyseliny dusičné (na př. v pračkách a granulátorech tritolu). Byly také objeveny v částech nitrátorů, ve kterých byl tritol nalepený na kov vystaven účinku par kyseliny dusičné (na př. okolo těsnění, v ložiskách míchadla a pod.).

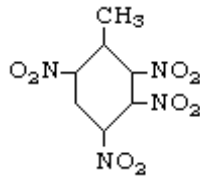
Stejně sloučeniny byly nalezeny i v ocelovém aparátu pro rafinaci siřičitanem. Tritol se obtížně zapaluje. Přímým plamenem nejprve taje a vznítí se teprve při zahřátí na vyšší teplotu (asi 300 °C). Proto se také považuje tritol za dosti bezpečný proti vyšší teplotě a plameni.

Nesmí se však zapomínat, že roztavený tritol je citlivější k nárazu než tritol tuhý. A dojde-li k zapálení většího množství tritolu, může být hoření velmi prudké a může dokonce i přejít v detonaci.

Steele (1953) popisuje případ z laboračního závodu z cechu na výrobu amatolu. Dělník si (proti všem předpisům) zapálil cigaretu. Když se přiblížil dozorce, odhodil hořící cigaretu, která spadla na pytel s tritolem. Za okamžik se vzňal jutový obal. Od plamene se vznítit tritol a nakonec detonoval. Detonace se přenesla i na amatol v mísiči, umístěném ve stejné místnosti. Exploze strhla dřevěnou střechu, jejíž trosky dopadly na jiné budovy a způsobily další výbuchy. Všechny budovy v továrně byly zničeny. Zahynulo 11 lidí (hlavně při hašení).

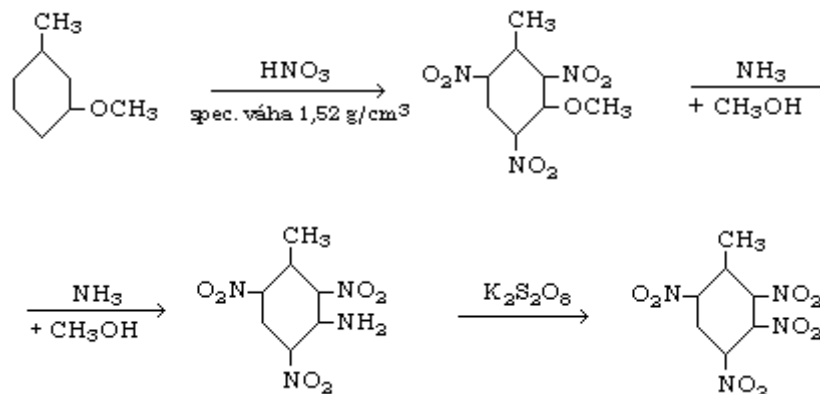
Při vyšetřování nehody bylo pokusně zjištěno, že hořící cigareta, hosená na pytel s 50 kg tritolu, může způsobit detonaci.

Tetranitrotoluen



bod tání 136,5 °C

Tetranitrotoluen nelze připravit přímou nitrací trinitrotoluenu. Po prvé připravil tuto látku Holleman (1930); jako výchozí látky použil methyletheru *m*-kresolu (*m*-methoxytoluen):



Výchozí látka se nitruje bezvodou kyselinou dusičnou (spec. váha 1,52 g/cm³) na trinitrosloučeninu, ve které se methoxyskupina nahradí aminoskupinou varem s amoniakem v methanolu.

Takto připravený trinitro-*m*-toluidin se oxyduje persíranem draselným v roztoku koncentrované kyseliny sírové. Výtěžek posledního stadia reakce je asi 85 % theorie.

Tetranitrotoluen lze překrystalisovat z kyseliny dusičné spec. váhy 1,40 g/cm³. Tetranitrotoluen je sloučenina mnohem stálejší než tetranitrobenzen. Je odolnější k působení vody; za normální teploty se projeví přítomnost trinitrokresolu po uplynutí 24 hodin a za teploty 80 °C se za stejnou dobu přemění pouze 57 %.

Holleman uvádí tyto hodnoty, charakterisující explosivní vlastnosti tetranitrotoluenu :

výduť v Trauzlově bloku 327
cm³

citlivost k nárazu kladivem těžkým 2 kg 50
cm

NITRODERIVÁTY XYLENU

Ze tří isomerních forem xylenu (ortho, meta, para) má jako výchozí látka k nitraci největší význam *m*-xylen, ježto umožňuje zavedení tří nitroskupin v polohách 2,4 a 6-. *o*-Xyleny a *p*-xyleny mohou vytvořit stálou vazbu jen při substituci dvěma nitroskupinami. Při zavedení tří nitroskupin musí být jedna vazba nestálá a snadno může být substituována.

Xylen určený k nitraci musí obsahovat velké procento isomeru meta. O technických podmínkách tohoto xylenu bude pojednáno na str. 181.

Přítomnost dvou methylových skupin na benzenovém jádře značně usnadňuje zavedení nitroskupin. K přípravě trinitro-*m*-xylenu se může použít méně koncentrované nitrační směsi než k výrobě trinitrotoluenu.

Methylskupiny však snadno podléhají oxydaci, proto je nutno vést nitraci za podmínek nepodporujících oxydační procesy (na př. za nízké teploty). Neobyčejně snadno se oxyduje *o*- a *p*-xylen.

Obtížná izolace čistého *m*-xylenu z frakce lehkého oleje nebo ropy (str. 182) byla jednou z příčin, proč trinitro-*m*-xylen nenalezl širokého použití jako výbušina. Vlivem příměsí jiných isomerů v technickém *m*-xylenu se nitrací získává směs nitrosloučenin, které jsou často olejovité, snadno se "vypocují", a mají tedy nežádoucí vlastnosti (na př. pro plnění munice). Dalším důvodem neoblíbenosti trinitro-*m*-xylenu je jeho vysoký bod tání, znesnadňující nebo znemožňující plnění střeliva litím. Též vadí poměrně malý výkon trinitro-*m*-xylenu, který se s tohoto hlediska blíží dinitrobenzenu.

Předností trinitro-*m*-xylenu je jeho nepatrná jedovatost.

Trinitro-*m*-xylenu se přes technické závady používalo jako výbušiny (hlavně ve směsích s jinými nitrosloučeninami nebo s ledkem amonným) za první světové války v Rusku, ve Francii a v USA. Příčinou byl nedostatek toluenu pro nitraci. V meziválečném období byl trinitroxylem vyráběn v SSSR, ve Francii a v malém množství též v Polsku.

Trinitroxylem je znám pod názvy xylil (SSSR), xylite (Francie), ksylyt (Polsko), TNX (též v ČSR).

Technický produkt (podle Kravčinského, 1934) měkne při teplotě 120 až 125 °C, taje v rozmezí 160-177 °C a tuhne při 160-162 °C. Bod tání chemicky čistého 2,4,6-trinitro-*m*-xylenu je 182 °C.

Technický produkt s bodem tuhnutí 170 °C se zařazuje do I. skupiny a produkt s bodem tuhnutí 160-162 °C do II. skupiny; též lze připravit olejovitý trinitroxylen (III. skupina). Tento olejovitý produkt má zvláštní použití, podobně jako nitrovaná solventnafta.

První zmínky o nitroderivátech xylynu nacházíme v práci Besseniusové a Eisenstückové (1860) o různých derivátech ropy. Autoři prozkoumali produkty nitrace ropy z okolí Hannoveru; vroucí v rozmezí 75-180 °C. Tato frakce obsahuje snadno se nitrující aromatické uhlovodíky. Mezi produkty nitrace těchto uhlovodíků byla zjištěna krystalická látka o bodu tání 169 °C, jejíž složení, zjištěné rozborem, se shodovalo se složením trinitroxylenu.

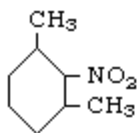
Stejnou, avšak čistší látku (s bodem tání 177 °C) připravil Beilstein (1864) nitrací xylynu.

Systematicky studoval nitraci xylynu a strukturu produktů Nölting (1885). Nitraci xylynu v průmyslovém měřítku vypracovali za první světové války Solonina a Filipov (v Rusku, 1914) a Marqueyrol a Loriette (ve Francii).

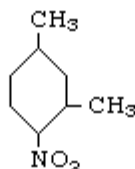
Nitroderiváty *m*-xylynu

Isomery mononitro-*m*-xylynu

Známe tři isomery nitro-*m*-xylynu: 2-, 4- a 5-nitro-*m*-xylen:

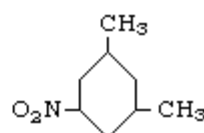


bod varu 225,5 °C



bod tání 2 °C

bod varu 246 °C



bod tání 71 °C

bod varu 273,7 °C

Všechny tyto isomery vznikají působením nitrační směsi na *m*-xylen. Používá se nitrační směsi tohoto složení :

HNO₃ 25 - 28 %

H₂SO₄ 56 - 59 %

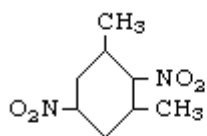
H₂O 16 %

Nitrační teplota nesmí přestoupit 35 - 40 °C. Vznikají převážně isomery 2- a 4- (v poměru 25 : 75), ale málo isomeru 5-.

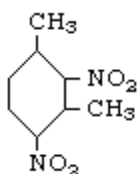
4-Nitro-*m*-xylen má bod tání 2 °C a 5-nitro-*m*-xylen má bod tání 71 °C. Bod varu isomeru 2- je 225,5 °C, isomeru 4- je 246 °C a isomeru 5- je 273,7 °C.

Isomery dinitro-*m*-xylynu

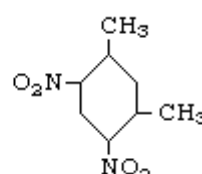
Známe tyto tři isomery dinitro-*m*-xylynu : 2,5-, 2,4- a 4,6-dinitro-*m*-xylen :



bod tání 132 °C



bod tání 82-84 °C



bod tání 101 °C

Připravují se nitrací *m*-xylynu nitrační směsí, mající na př. toto složení:

HNO₃ 20 %

H₂SO₄ 65 %

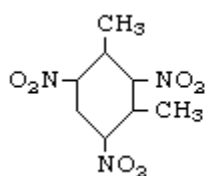
H₂O 15 %

Mohou vzniknout též u nitro-*m*-xylynu při použití nitrační směsi s menším obsahem kyseliny dusičné (na př. 10 -12 % HNO₃ ,15 % H₂O).

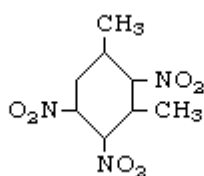
Nejvíce se tvoří isomeru 2,4-, nejméně isomeru 2,5- (který vzniká nitrací 5-nitro-*m*-xylynu).

Isomery trinitro-*m*-xylynu

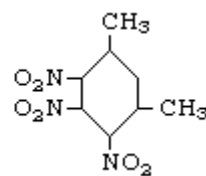
Existují tři isomerní formy trinitro-*m*-xylynu: 2,4,6-, 2,4,5- a 4,5,6-trinitro-*m*-xylynu :



bod tání 182 °C



bod tání 90 °C



bod tání 125 °C

V produktu nitrace *m*-xylynu je obsaženo nejvíce 2,4,6-isomeru, který je hlavní složkou technického, rafinovaného produktu. V malém množství vzniká 4,5,6-isomer.

Složení nitrační směsi závisí na nitrované látce - *m*-xylynu, nitro-*m*-xylynu nebo dinitro-*m*-xylynu. Vždycky se používá mnohem zředěnější nitrační směsi než při nitraci toluenu na trinitrotoluen. Na příklad při nitraci z dinitro- na trinitro-*m*-xylen se používá směsi obsahující 9 - 10 % vody při teplotě nitrace do 100 °C.

m-Xylen lze znitrovat v jednom stupni na trinitroderivát, použije-li se nitrační směsi obsahující asi 20 % HNO₃ a asi 3 % H₂O.

Fysikální vlastnosti

2,4,6-Trinitro-*m*-xylen je bílá krystalická látka, která se za studena nepatrně rozpouští v koncentrované kyselině sírové a při teplotě 150 -160 °C se v ní rozpouští v množství 10 %. Poněkud lépe rozpustná je v dýmavé kyselině sírové.

Rozpustnost 2,4,6-trinitro-*m*-xylynu v organických rozpouštědlech je horší, než rozpustnost α -trinitrotoluen (tab. 34).

Tabulka 34

Rozpustnost 2,4,6-trinitro-*m*-xylynu v organických rozpouštědlech

Rozpouštědlo	g/100 ml rozpouštědla	g/100 ml rozpouštědla
	při normální teplotě	za varu
Benzen	0,5	7,5
Toluen	0,5	20,5
Alkohol	0,05	0,55

Kravčinskij (1934) uvádí tyto hodnoty rozpustnosti trinitro-*m*-xylynu (bodů tuhnutí 180,5 °C) ve směsích benzenu s alkoholem (tab. 35).

Mimo to se 2,4,6-trinitro-*m*-xylen za tepla snadno rozpouští v kyselině octové a anilinu.

2,4,6-Trinitro-*m*-xylen téměř netěká s vodní parou; při 100 °C začíná sublimovat. Dá se čistit sublimací při 150 - 170 °C.

Rozpustnost trinitro-*m*-xyleny ve směsích benzenu s alkoholem

Složení rozpouštědla, obj. díly		Rozpustnost g/100 ml rozpouštědla	
benzen	alkohol	při 8 °C	při 20 °C
1	0,5	-	0,71
1	1	0,32	0,45
1	1,5	0,24	0,29
1	2	-	0,2

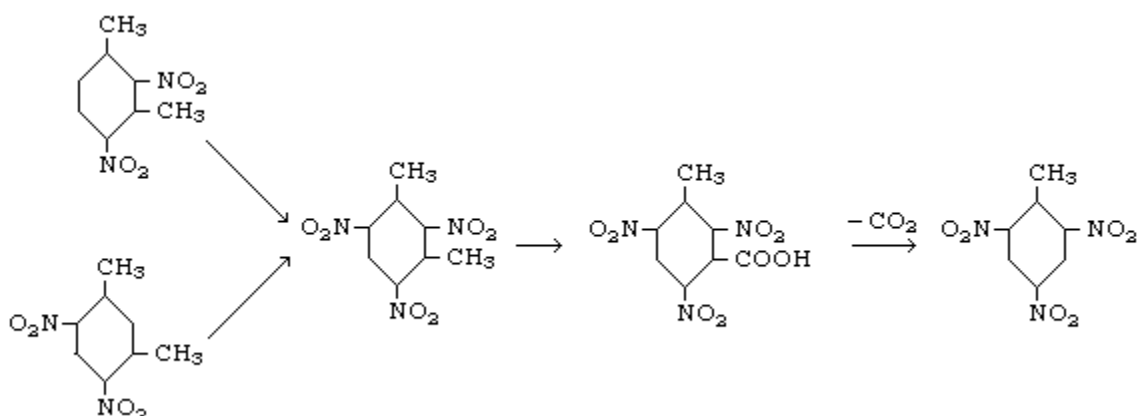
Chemické vlastnosti

Za tepla nereaguje 2,4,6-trinitro-*m*-xylen s koncentrovanou kyselinou sírovou a solnou, reaguje však s alkáliemi v přítomnosti alkoholu nebo acetonu za vzniku intenzivně modré adiční sloučeniny.

Adiční produkty tvoří obtížněji než α -trinitrotoluen, což je nepochybně působeno vlivem dvou methylových skupin na jádře.

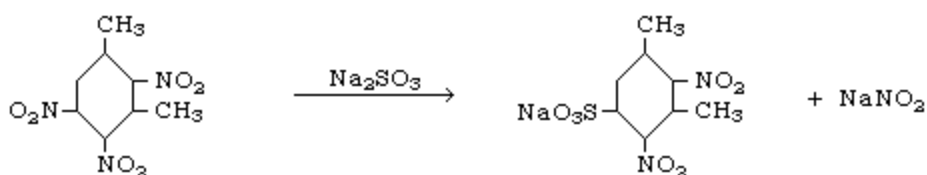
Podle výzkumů Jefremova a Tichomirovové se neslučuje s uhlovodíky, na př. acenaftemem, anthracenem, fenanthrenem, fluorenem ani naftalenem.

Strukturu 2,4,6-trinitro-*m*-xyleny objasnil Grevingk (1884). Nitroval dva isomery dinitro-*m*-xyleny, a to isomer 2,4- a 4,6-; v obojím případě dostal stejný produkt:



Pak oxydoval jednu methylovou skupinu kyselinou chromovou a připravil karbonovou kyselinu, která ztrátou CO₂ přešla v α -trinitrotoluen.

Isomery 2,4,6-trinitro-*m*-xylyenu, vznikající při nitraci, lze z produktu odstranit krystalisací nebo chemickou cestou působením siřičitanu sodného, který substituuje nitroskupinu sulfoskupinou:



Reakce probíhá pomaleji než u asymetrických trinitroderivátů toluenu.

Výbušinářské vlastnosti

Citlivost na náraz je u xylitu větší než u tritolu (což se vysvětluje přítomností většího počtu substituentů na benzenovém jádře). Podle Wöhlera a Wenzelberga (1933) stačí téměř poloviční náraz než u tritolu, aby došlo k výbuchu.

Podle jiných autorů xylit má pouze nepatrně větší citlivost než tritol (při citlivosti kyseliny pikrové 100 a tritolu 127 je xylit charakterizován hodnotou 120).

Teplota vzbuchu xylitu je podle Kravčinského 330 °C.

Výbušinářské vlastnosti jsou charakterizovány podle Kravčinského výdutí olověného bloku 270 cm³ (pro tritol uvádí autor 285 cm³). Detonační rychlost 6600 m/s (D = 1,51).

Podle Kasta (1921) je účinnost 2,4,6-trinitro-*m*-xylyenu obdobná jako u *m*-dinitrobenzenu.

Slučovací teplo 2,4,6-trinitro-*m*-xylyenu je +18,3 kcal/mol.

Použití

Trinitroxylyenu se používá v tavitelných směsích výbušin a tritolem, tritolem a kyselinou pikrovou nebo ledkem amonným (III. díl).

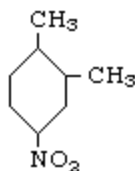
Nitroderiváty *o*- a *p*-xylenů

o-Xyleny a *p*-xyleny se nitrují snadněji než *m*-xylen. Snadněji však také podléhají oxydaci, zvláště při mononitraci a při energetické nitraci na trinitroderiváty.

Proto jsou výtěžky nitrace *o*- a *p*-xylenů menší než výtěžky nitrace *m*-xylenů.

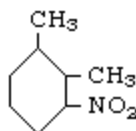
Mononitroderiváty *o*- a *p*-xylenů

Známe tyto mononitroderiváty *o*- a *p*-xylenů: 4-nitro-*o*-xylen, 3-nitro-*o*-xylen a 2-nitro-*p*-xylen:



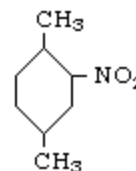
bod tání 30 °C

bod varu 258,8 °C



bod tání 9 °C

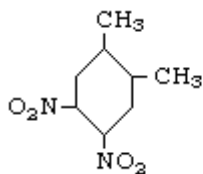
bod varu 250,8 °C



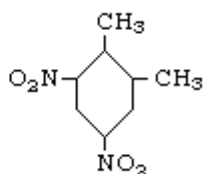
bod varu 234-289 °C

Dinitroderiváty *o*- a *p*-xylenů

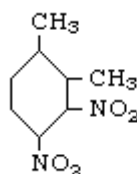
Dinitroderiváty *o*-xylenů: 4,5-, 4,6- (čili 3,5-), 3,4- a 3,6-*o*-xylen:



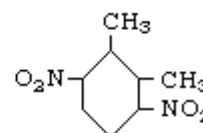
bod tání 115 °C



bod tání 76-76 °C

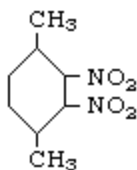


bod tání 82 °C

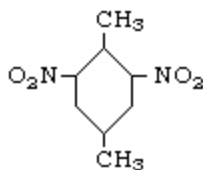


bod tání 56-60 °C

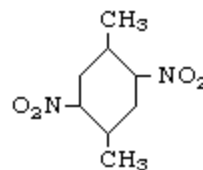
Z dinitroderivátů *p*-xylenů jsou známy tři isomery: 2,3-, 2,6- a 2,5-*p*-xylen:



bod tání 98 °C



bod tání 123-129,5 °C

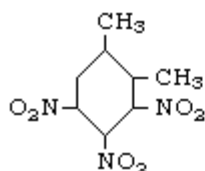


bod tání 147-148 °C

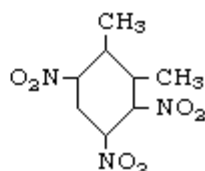
(Nitrací *p*-xylenů vznikají hlavně isomery 2,3- a 2,6-).

Trinitroderiváty *o*-xylenu

Dříve se soudilo (Noelting a Tesmar, 1902), že není možno připravit trinitroderiváty *o*-xylenu. Teprve Crossley a Renouf (1908) získali trinitrosloučeninu, kterou rozdělili na dva isomery: 3,4,5- (čili 4,5,6-) a 3,4,6- (čili 3,5,6-):



bod tání 116 °C

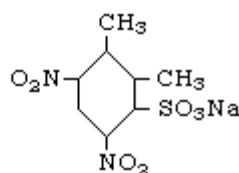
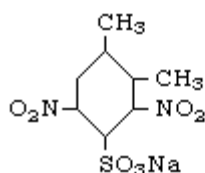


bod tání 72 °C

Pozorování těchto autorů potvrdili Marquoyrol a Loriette (1916). Ze 100 dílů *o*-xylenu je možno připravit 130 -135 dílů trinitroderivátu.

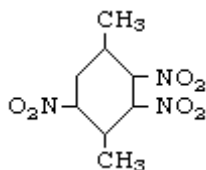
Isomery lze izolovat využitím jejich různé rozpustnosti v 76 %ní kyselině sírové. Směs isomerů se rozpustí v kyselině při teplotě 120 -130 °C; po ochlazení vykristaluje 3,4,5-isomer. Isomer 3,4,6- zbylý v kyselině se vyloučí zředěním vodou. Isomer 3,4,6- se vyčistí krystalisací z 75 %ní kyseliny sírové a isomer 3,4,6- krystalisací z alkoholu.

Oba isomery reagují se siričitanem sodným za vzniku příslušných sulfoderivátů



Trinitroderiváty *p*-xylenu

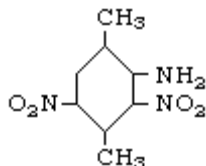
Existuje pouze jeden trinitro-*p*-xylen, 2,3,5- čili 3,5,6-trinitro-*p*-xylen:



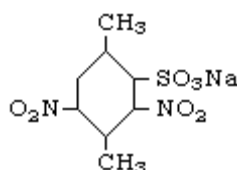
bod tání 139 - 140 °C

Připravili jej Noelting a Geissmann (1886) s výtěžkem 150 dílů na 100 dílů *p*-xylynu.

Působením alkoholického roztoku amoniaku vyniká z trinitro-*p*-xylynu dinitroxylydin



který reaguje se siřičitanem sodným za vzniku sulfoderivátu:



Rozpustnost trinitroderivátů *o*- a *p*-xylynu je větší než rozpustnost trinitro-*m*-xylynu. Kravčinskij uvádí tyto rozpustnosti ve 100 ml 95 %ního alkoholu :

2,4,6-trinitro-*m*-xylen. 0,024 g

3,4,5-trinitro-*o*-xylen. 0,874 g

3,4,6-trinitro-*o*-xylen. 1,159 g

2,3,5-trinitro-*p*-xylen. 0,325 g

Výroba trinitroxylenu (xylitu)

Xylen

Vzhledem k výtěžkům a kvalitě produktu i bezpečnosti práce závisí nitrace ve značné míře na jakosti použitého xylynu. K nitraci lze použít xylynu z produktů suché destilace černého uhlí nebo xylynu z ropy. V obojím případě je hlavní složkou suroviny *m*-xylen.

Xylen z černého uhlí má toto průměrné složení :

o-xylen 10 % (bod varu 141 °C, spec. váha 0,863 g/cm³)

m-xylen 66 % (bod varu 139, °C, spec. váha 0,862 g/cm³)

p-xylen 20 % (bod varu 136 °C, spec. váha 0,861 g/cm³)

ethylbenzen . . . 4 % (bod varu 136 °C, spec. váha 0,876 g/cm³)

Xylen z krakování těžkých uhlovodíků z ropy obsahuje přibližně 20 - 47 % *o*- a *p*-xylynu, 30 - 45 % *m*-xylynu, 12 - 25 % ethylbenzenu a 8 - 10 % alifatických uhlovodíků.

Xylen z destilace ropy z Bornea má obdobné složení jako xylene z černého uhlí.

Xylen z černého uhlí (i z bornejské ropy) se nejvhodněji upravuje na xylene k nitraci, protože obsahuje poměrně mnoho isomeru meta.

Nepatrné rozdíly bodů varu jednotlivých isomerů xylynu nedovolují oddestilování čistého *m*-xylynu. Přesto je možno určit hranice, v nichž musí destilovat frakce vhodné k nitraci.

Dobryjanskij (podle Kravčinského, 1934) sestavil tabulku bodů varu isomerů xylynu za různých tlaků (tab. 36).

Tabulka 36

Body varu isomerů xylynu

Tlak, mm Hg	Ortho, °C	Meta, °C	Para, °C
755	144,25	138,65	137,95
760	144,50	138,90	138,20
765	144,75	139,15	138,45

Podle sovětských údajů (Kravčinskij, 1934) se z frakce technického xylynu s bodem varu pod 136,5 °C připraví nitrací málo hodnotný produkt s nízkým bodem tuhnutí, protože obsahuje mnoho olejovitých látek. Vhodnější k nitraci je frakce vroucí v rozmezí teplot 136,5 - 140 °C, protože bod tuhnutí produktu nitrace pak dosahuje 164,5 - 166 °C.

Frakce vroucí v rozmezí teplot 140 - 141,5 °C také dávají méně kvalitní produkt, obsahující hodně oleje.

Proto předpisují technické podmínky poměrně úzké rozmezí teplot destilace xylynu (na př. 95 % produktu musí predestilovat za teplot mezi 136,5 - 140 °C nebo 136,5 - 141,5 °C).

Specifická váha xylenu při 15 °C musí být $0,862 \pm 0,002$. S kyselinou sírovou smí xylen dávat pouze slabě žluté (slámové) zbarvení.

Malá specifická váha frakce je důkazem velkého obsahu *p*-xylenu, vyšší specifická váha svědčí o velkém obsahu ethylbenzenu. Nízký bod varu xylenu potvrzuje přítomnost většího množství ethylbenzenu a *p*-xylenu, vysoký bod varu ukazuje velký obsah *o*-xylenu.

Protože analytické metody nedávají dostatečný obraz o vhodnosti xylenu k nitraci, doporučuje se provést pokusnou nitraci v laboratoři.

Technické podmínky v Německu omezují hodnoty teploty tuhnutí, která nesmí být nižší než -52 °C. Xylen k nitraci musí úplně predestilovat v rozmezí 1 - 2 °C.

Dělení isomerů vymrazením. Mimo oddělování *m*-xylenu destilací existuje též metoda dělení isomerů frakcionovanou krystalisací s použitím vymrazení. Při této metodě se využívá rozdílu mezi body tuhnutí jednotlivých isomerů:

o-xylen. bod tuhnutí -27,1 °C

m-xylen. bod tuhnutí -54,8 °C

p-xylen. bod tuhnutí +13,2 °C

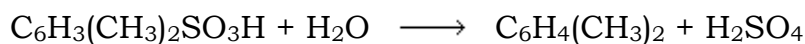
Velké rozdíly mezi bodem tuhnutí dovolují oddělit isomery ortho a para od isomeru meta.

Nevýhodou této metody je nutnost chladit směs na velmi nízkou teplotu, což je nákladné. Zejména je-li požadován čistý isomer meta, musí se provést krystalisace, což je vzhledem k nutnosti chlazení pod -55 °C velmi nákladné.

Chemická metoda izolace m-xylenu. Chemická metoda oddělování *m*-xylenu od isomerů ortho a para využívá rozdílů v sulfonaci a v průběhu hydrolysy vzniklých sulfokyselin. *o*-Xylen a *m*-xylen se sulfonují koncentrovanou kyselinou sírovou za podmínek, v nichž *p*-xylen sulfonaci nepodléhá. Sulfokyselina vznikající z *m*-xylenu se hydrolysuje na *m*-xylen za teploty kdy se kyselina *o*-xylensulfonová ještě nehydrolysuje.

V praxi se postupuje takto: Surový *m*-xylen (60 - 70 %ní) se míchá s kyselinou sírovou (spec. váha 1,84). Teplota samovolně stoupne na 45 °C a pak se směs 2 hodiny udržuje na 60 °C. Za těchto podmínek začíná sulfonace isomerů ortho a para. Sulfokyseliny se vyextrahují vodou a oddělí se od nezreagovalého *p*-xylenu nebo se *p*-xylen odežene vodní parou.

Vodný roztok sulfokyselin *o*- a *p*-xylenu se zahřívá na 130 °C. Nastane hydrolysa sulfonovaného *m*-xylenu:



Sulfoderivát *o*-xyleny podléhá hydrolyse teprve při teplotě 1 g0 °C a za podmínek reakce se nemění. Proto můžeme oddělit *m*-xylen od vodného roztoku kyseliny sulfonové.

Vyloučený *m*-xylen je čistý a nitrací dává produkt a bodem tání nepatrně nižším, než má chemicky čistý 2,4,6-trinitro-*m*-xylen.

Jednostupňová příprava trinitroxylenu

Xylen lze nitrovat v jednom, ve dvou i ve třech stupních.

Předností **jednostupňové nitrace** je velký výtěžek nitrosloučeniny, větší než u jiných metod; nevýhodou je větší spotřeba kyselin. Jednostupňové metody se používá při nutnosti rychlé přípravy nitrosloučeniny, kdy se nepřihlíží k výrobním nákladům.

V Rusku byla tato metoda zavedena za první světové války. Uvádíme technologický postup podle Kravčinského :

Do nitrátoru se předloží tato nitrační směs:

HNO ₃	18 - 19 %
H ₂ SO ₄	78 - 79 %
H ₂ O	3 %

Spustí se míchadlo (120 -150 ot /min) a zavede se chladicí voda do hadů a pláště v nitrátoru. Když teplota dosáhne 12 °C, začne se přivádět xylen do nitrátoru (na 1 váhový díl xyleny se použije 13,5 dílů nitrační směsi a přebytek kyseliny dusičné je 43 %). Xylen natéká 4 - 4,5 hodiny. Teplota v nitrátoru se udržuje na 30 - 40 °C a ke konci se zvýší na 65 - 70 °C.

Když přestane přitékat xylen, teplota samovolně stoupne na 90 °C. Nastává kritický moment, kdy dochází k energické oxydaci a pění obsahu nitrátoru, způsobenému unikáním plynů (hlavně kysličníku uhličitého a kysličníků dusíku). Příliš energicky probíhající reakce může vést k vykypění obsahu aparátu. Probíhá-li již reakce klidně, přehřívá se obsah na 105 °C. Tato teplota se udržuje 1 hodinu.

Celý proces trvá asi 7 hodin, z čehož na naplnění nitrátoru připadá 0,5 hodin, na nitraci 6 hodin a na vyprázdnění 0,5 hodiny.

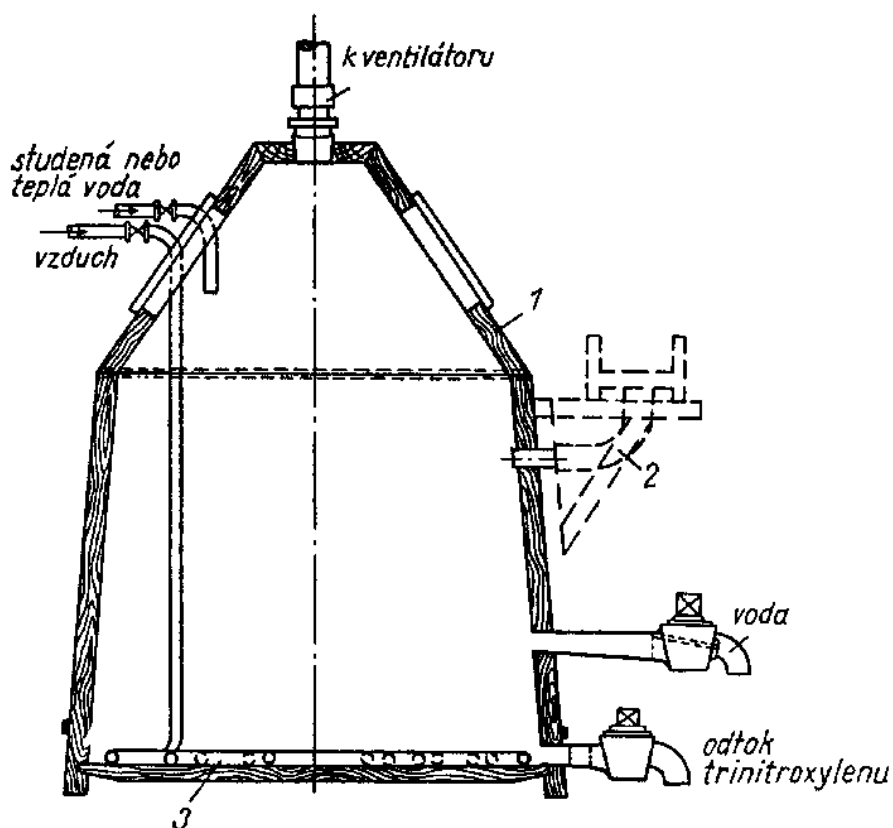
Po skončení nitrace se obsah vypouští do nádoby, kde se v klidu dvě hodiny odděluje nitrosloučenina od odpadní kyseliny. Obsah se vypouští na

vakuový filtr, na němž se produkt oddělí od kyseliny. Produkt se přenáší lopatami nebo se spláchne proudem vody do promývací kádě.

Odpadní kyselina má toto složení :

HNO ₃0,8 - 1,5 %
NO ₂3 - 5 %
H ₂ SO ₄81 - 82,5 %
nitrosloučeniny3 - 4,5 %
H ₂ O8 - 11 %

Trinitroxylen se promývá v dřevěné kádě vyložené olovem (obr.38), a to nejdříve několikrát chladnou vodou (1 díl vody na 1 díl xylitu), pak vodou teplou 80-85 °C a znovu chladnou vodou. Obvykle se promývá 6 - 7krát, při čemž každé promytí trvá 1 hodinu.



Obr. 38. Kádě na promývání trinitroxylen (podle Kravčinského)

1 - dřevěné stěny vyložené olovem, 2 - pryžový rukáv k nasypávání xylitu, 3 - perforovaný olověný had k míchání tlakovým vzduchem

Nitroslouchenina se rozmíchá ve vodě proudem tlakového vzduchu, přiváděným olověnou tryskou.

Když klesne kyselost promývací vody pod 0,1 %, spouští se xylit s vodou do odstředivky.

V tomto stadiu obsahuje xylit (kromě vlhkosti) olejovité složky. Zahříváním začíná při 120 -125 °C měknout; taje při 160 - 177 °C. Bod tuhnutí hlavní části produktu je 163 °C.

Odstředěním mokrého a teplého produktu se odstraní nejen voda, ale i olejovité složky. Xylit za těchto podmínek ztrácí asi 12 % své váhy.

Olejovitý produkt, odstředěný s vodou, se usazuje ve speciálních zásobnících; tento produkt je použitelný. Odstředěný produkt obsahuje 13 - 18 % vlhkosti. Podle Kravčinského se odstředěním zvýší bod tuhnutí xylitu ze 168 na 176 °C.

Dvoustupňová příprava trinitroxylenu

m-Xylen se nitruje ve dvou stupních.

Této metody se v SSSR podle Kravčinského používá dvojím způsobem:



nebo



Nitrace přes dinitroxylen

K prvnímu stupni procesu - **dinitraci xylenu** - se používá této nitrační směsi:

HNO₃ 20 %

H₂SO₄ 65 %

H₂O 15 %

Do nitrátoru se předloží nitrační směs. Při 26 °C začne natékat xylen (poměr množství kyseliny ke xylenu je 6 : 5, což odpovídá 10 % přebytku vzhledem k theoretické potřebě HNO₃). Během přitékání xylenu se udržuje teplota 35 - 40 °C. Potom se opatrně zvyšuje na 100 °C a udržuje se na této výši přes 1,5 hodiny.

Ochlazený, zčásti krystalický a částečně olejovitý dinitroxylen se odstředí od odpadní kyseliny. Bod tuhnutí produktu je v rozmezí 37 - 61,5 °C.

Výtěžky jsou 163,8 váhových dílů na 100 dílů xylenu, čili 94 % theorie.

Složení odpadní kyseliny:

HNO₃ 1,7 %

H₂SO₄ 74,3 %

H₂O 24,0 %

Mokrý produkt se rozdělí na odstředivce nebo vakuovém filtru na dvě části - kapalnou (olejovitou) a tuhou. Produkt obsahuje 20 % kapalného a 80 % tuhého dinitro-*m*-xylenu.

Ve druhém stadiu procesu - **trinitraci dinitroxylenu** - se postupuje takto: Do nitrátoru se napustí připravený dinitroxylen (kapalný nebo tuhý) a přitéká kyselina tohoto složení:

HNO₃ 18 %

H₂SO₄ 80 %

H₂O 2 %

Na 1 díl dinitroxylenu se použije 3,2 dílů nitrační směsi, což odpovídá přebytku 80 % HNO₃ vzhledem k theoretickému množství.

Kyselina přitéká 1 hodinu za teploty 50 - 55 °C. Pak se teplota zvýší na 110 °C a na ní se směs udržuje další hodinu; ke konci se aparát ještě dvě hodiny zahřívá na 120 °C. Obsah nitrátoru se pak zchladí na 20 °C a na vakuovém filtru se oddělí odpadní kyselina od trinitroxylenu.

Složení odpadní kyseliny:

HNO₃ 6 %

H₂SO₄ 86 %

H₂O 8 %

Ze 100 dílů dinitroxylenu se vyrobí 105 dílů trinitroxylenu, což odpovídá 86 % theoretického výtěžku.

Z kapalně frakce dinitroxylenu se vyrábí krystalický xylit II. jakosti (bod tuhnutí 164 °C) a kapalný xylit.

Z tuhého dinitroxylenu vzniká krystalický xylit I. jakosti, s bodem tuhnutí 177 °C.

100 kg *m*-xylenu dává toto množství xylitu:

147 -154 kg I. třídy (65 - 68 % theoretického výtěžku)

25,6 kg II. třídy (11,3 % theoretického výtěžku)

1,0 kg kapalného (0,4 % theoretického výtěžku).

Nitrace přes mononitroxilen

Při dvoustupňové přípravě xylitu přes mononitroxilen se nejdříve provede mononitrace a pak trinitrace.

Na 1 díl *m*-xylenu se do nitrátoru přidá 2,5 dílu nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 25 %

H₂SO₄ 59 %

H₂O 16 %

Kyselina dusičná se přidává v přebytku 105 % (proti theoretické potřebě). Nitrační směs se připraví z odpadní kyseliny po trinitraci.

Při natékání nitrační směsi se udržuje teplota 30 - 40 °C, a po skončení nátoku 40 - 45 °C po dobu dvou hodin. Obsah nitrátoru se ochladí na 15 až 20 °C a zastaví se míchání. Během 15 - 20 minut se oddělí nitrosloučenina od odpadní kyseliny.

Ze 100 dílů *m*-xylenu se připraví 130 -140 dílů mononitroxylenu, což je 91-98 % theoretického výtěžku.

Postup nitrace mononitroxylenu na trinitroxilen

Na 1 díl mononitroxylenu se přidává 6 dílů nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 17,5 %

H₂SO₄ 79,0 %

H₂O 3,5 %

Teplota při natékání je 10 -12 °C.

HNO₃ je v 25 %ním přebytku.

Při nitraci pozvolně stoupá teplota na 50 - 60 °C a ke konci vystoupí až na 65 °C. Tato fáze nitrace trvá hodinu. Teplota v nitrátoru se pak postupně zvyšuje na 110 -120 °C, a na této výši se udržuje 1 - 1,5 hodin. Obsah se ochladí a xylit se odsaje od kyseliny. Odfiltrovaný xylit se promývá nejprve studenou a pak teplou vodou (80 - 90 °C). Vlhký a teplý produkt se odstředí, aby se odstranila olejovitá frakce.

Zbylá odpadní kyselina má toto složení:

HNO₃ 2 - 6 %

H₂SO₄ 82 - 85 %

H₂O 11 - 15 %

100 dílů mononitroxylenu dává 125 -130 dílů xylitu (78 - 81,5 % theoretického výtěžku). Ze 100 dílů xylenu se získá 170 -180 dílů xylitu čili 70 až 80 % z theoretického množství.

Bod tuhnutí takto připraveného xylitu je 164 -166 °C.

Trojstupňová příprava trinitroxylenu

Sovětská a francouzská metoda (podle Kravčinského a Pascala)

Mononitrace. Při trojstupňové výrobě xylitu se postupuje takto :

Na 100 dílů *m*-xylenu, připraveného dříve popsanou sulfonační methodou, se použije 220 dílů nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 28 %

H₂SO₄ 56 %

H₂O 16 %

Nitrační směs se připravuje z odpadních kyselin po dinitraci a trinitraci oživením čerstvými koncentrovanými kyselinami.

Teplota při nitraci nesmí přestoupit 36 °C. Ze 100 dílů *m*-xylenu se získá, 130 -135 dílů mononitroxylenu čili 80 - 94 % theoretického výtěžku. Další postup (dělení nitrosloučeniny a odpadní kyseliny) je podobný jako u jiných způsobů nitrace.

Nitrace mononitroxylenu na dinitroxilen. Na 100 dílů nitroxylenu se použije 140 dílů nitrační směsi tohoto složení :

HNO₃ 11 %

H₂SO₄ 74 %

H₂O 15 %

Nitrační směs se připraví z odpadní kyseliny po trinitraci přídavkem koncentrovaných kyselin. Mononitroxilen se při míchání s kyselinou udržuje na teplotě 35 - 50 °C. Pak se teplota zvýší na 85 °C a udržuje 1 hodinu. Ze 100 dílů mononitroxylenu vznikne 137 dílů dinitroxylenu, což je 96 % theoretického výtěžku.

Nitrace dinitroxylenu na trinitroxilen. Na 100 dílů dinitroxylenu se přidává 230 - 300 dílů nitrační směsi tohoto složení :

Podle Kravčinského :

HNO₃ 10- 15 %

H₂SO₄ 76 - 81 %

H₂O 9 - 10 %

Podle Pascala:

HNO₃ 15 - 21 %

H₂SO₄ 70 - 75 %

H₂O 9 - 10 %

Do předloženého dinitroxylenu v nitrátoru pomalu natéká nitrační směs. Teplota se přitom udržuje na 60 - 70 °C a ke konci se zvýší na 80 - 85 °C. Obsah se pak opatrně vyhřívá na 95 -100 °C nebo 110 - 120 °C.

Po ukončení reakce se obsah aparátu ochladí a od produktu se oddělí odpadní kyselina.

Podle Pascala se získá ze 100 dílů dinitroxylenu 105 dílů xylitu, t.j. 85 % theoretického výtěžku. V tab. 37 (podle Pascala) je uvedeno srovnání podmínek a výtěžků nitrace toluenu a xylenu, vypočítané na použitý toluen nebo xylen.

Srovnání podmínek nitrace toluenu a xylenu (podle Pascala)

	Připravený produkt					
	MNT	MNX	DNT	DNX	TNT	TNX
Složení HNO ₃	28	28	32	11	19	15 - 21
nitrační H ₂ SO ₄	56	56	61	74	80	70 - 75
směsi H ₂ O	16	16	7	15	0	9 - 10
Maximální teplota, °C	60	35	90	85	120	95 - 120
Výtěžky - skutečné	143	130-135	188	178-185	190	170
- theoretické	149	144	198	187	246	229
Poměr výtěžků X : T	0,930		0,962		0,894	

Vysvětlivky zkratk: MNT - mononitrotoluen, DNT - dinitrotoluen, TNT - trinitro- toluen, MNX - mononitroxylene, DNX - dinitroxylene, TNX - trinitroxylene.

Mononitrace xylenu (metoda používaná v Leverkusenu)

Do nitrátoru se předloží 1400 litrů odpadní kyseliny z předešlé nitrace a přidá se 50 litrů xylenu (xylen se částečně znitruje zbytkem kyseliny dusičné v odpadní kyselině). Pak se po dobu 3 - 4 hodin přidává 1950 kg xylenu a současně 3000 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 28 %

H₂SO₄ 56,5 %

H₂O 15,5 %

Počáteční teplota 10 °C stoupne ke konci nátoky nitrační směsi na 35 °C. Pak natéká 0,5 hodiny zbytek kyseliny tak, aby celkové množství čerstvé nitrační směsi bylo 4150 kg.

Obsah nitrátoru se 0,5 hodiny promíchává, načež se vypustí do separátoru a tam se po dobu 2 hodin odděluje nitrosloučenina od odpadní kyseliny.

Část odpadní kyseliny přibližného složení

HNO₃ 0,3 %

NO₂ 0,4 %

H₂SO₄ 70,0 %

H₂O 29 %

se čerpá na koncentraci a části se znovu použije k nitraci.

Nitroxylen se promývá vodou do odkyselení (na papírek kongo). Pak se přidá 150 l 30 %ního sodného louhu při teplotě 70 °C, čímž se z nitroxylenu odstraní nitroxylenoly vzniklé oxydačními reakcemi.

Nitroxylen se smíchá s 50 kg uhličitanu sodného a varem ostrou parou se odstraňují neznitrované těkavé látky. Uhličitan sodný se rozpouští ve vodě a vodný roztok se oddělí od nitroxylenu. Nitroxylen se ještě dvakrát promývá 2,5 - 3 %ním roztokem NaOH při teplotě 60 °C a pak ještě vodou až do úplného odstranění alkality.

Ze 100 kg xylenu vzniká 120 kg nitroxylen, což je 88,5 % theoretického výtěžku.

Rafinace trinitro-*m*-xylenu

Byl-li xylit připraven z čistého *m*-xylenu, stačí obvykle promývání teplou vodou, aby produkt měl dostatečnou čistotu. Olejovité složky se musí odstranit za tepla odstředěním. Rafinaci lze doplnit promýváním organickými rozpouštědly (alkoholem, benzenem) v odstředivce. Odstraňují se hlavně nitroderiváty *o*- a *p*-xylenu, protože jsou lépe rozpustné.

Xylit se může promývat siřičitanem sodným. Podle Kravčinského se po čtyřhodinovém praní xylitu 7 - 9 %ním roztokem siřičitanu sodného při teplotě 70 °C úplně odstraní olejovité produkty. Při rafinaci siřičitanem mohou vznikat značné ztráty (15 - 25 %), proto nebývá tento postup vždycky výhodný.

Sušení. Po odkyselení, promytí teplou vodou a odstředění na 13 - 18 % vlhkosti se xylit suší v tunelových nebo komorových sušárnách při 60 - 70 °C do obsahu 0,1 % vlhkosti. Sušení trvá (podle konstrukce sušárny) 12 - 24 hodin. Xylit je krystalický prášek slabě žlutého zabarvení.

NITROSLOUČENINY HOMOLOGŮ BENZENU

Nitroderiváty mesitylenu

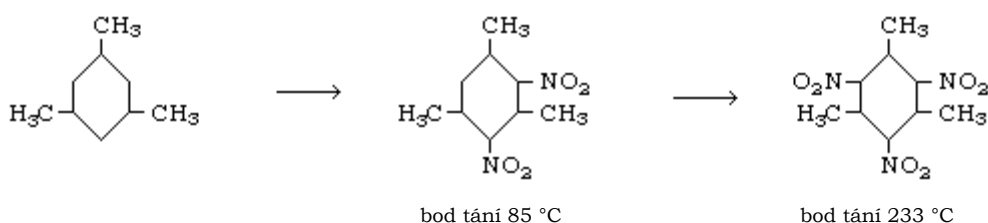
Trinitromesitylen má určitý výbušinářský význam, protože výchozí uhlovodík - mesitylen - lze snadno připravit z acetonu působením kyseliny sírové (Kane, 1838).

Podle Tiščenka (1931) nepřevyšuje však výtěžek reakce 27 % z theoretického množství. Ipatěv dokázal (1930), že mesitylen je možno připravit v 36 %ním výtěžku působením chlorovodíku na aceton za tlaku 100 at.

Sucharda a H. Kuczyński (1934) potvrdili, že provedením reakce s chlorovodíkem v zatavených trubicích při teplotě 145 - 195 °C lze zvýšit výtěžek na 47 %.

Cahours (1849) působil na mesitylen směsí kyseliny dusičné a sírové; tímto způsobem připravil trinitromesitylen. A. W. Hofmann (1849) opakoval jeho pokusy a získal i dinitromesitylen.

Nitrace mesitylenu na dinitromesitylen a trinitromesitylen probíhá velmi snadno:



Dinitromesitylen vzniká rozpouštěním mesitylenu v koncentrované kyselině dusičné a vysrážením vodou. Podle Blanksmy (1902) se trinitromesitylen připravuje rozpouštěním mesitylenu v kyselině sírové (nastává částečná sulfonace), načež se roztok vlévá do kyseliny dusičné (spec. váha 1,52 g/cm³). Trinitromesitylen se vylučuje ve formě bílých krystalků, špatně rozpustných v organických rozpouštědlech.

Trinitromesitylen je slabou výbušinou (má výkonnost jako dinitrotoluen). Citlivost na náraz je však poměrně velká (jako u trinitroxylenu) - mnohem

větší než citlivost dinitrotoluenu. Vysvětluje se to maximálním počtem substituentů v jádře.

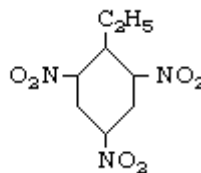
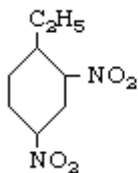
Nitroderiváty ethylbenzenu

Ethylbenzen se vždy vyskytuje v surovém xylenu a v t.zv. solventnaftě. Bod varu ethylbenzenu (136 °C) Je shodný s bodem varu *p*-xylenu; proto jsou tyto látky těžko dělitelné.

Fittig a Tollens (1864) připravili ethylbenzen syntheticky z chlorbenzenu a ethylchloridu. Původně se domnívali (podle bodu varu produktu), že připravili xylen. Nitrací této látky však nedostali krystalický produkt, jaký vzniká nitrací xylenu, nýbrž produkt olejovitý. Usoudili proto, že vznikl “ethylfenyl”, nikoliv xylen.

Beilstein a Kuhlberg (1870) připravili. nitrací ethylbenzenu směsí kyseliny dusičné a sírové za nízkých teplot dvě olejovité látky - *o*- a *p*-nitroethylbenzen.

Weisweiller (1900) a později Schultz a Sander (1909) připravili 2,4-dinitroethylbenzen a 2,4,6-trinitroethylbenzen:



Dinitroethylbenzen (bod varu 167,5 °C při 13 mm Hg) byl připraven působením směsi dvou dílů kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g cm³) s jedním dílem kyseliny dusičné (spec. váha 1,43 g cm³). Začala-li reakce probíhat klidně, směs se přihrála na 125 až 130 °C a udržovala se na této teplotě 10 minut.

Trinitroethylbenzen (bod tání 37 °C) byl připraven působením směsi kyseliny dusičné (spec. váha 1,525 g cm³) s 30 %ním oleem na ethylbenzen při počáteční teplotě 0 °C. Obsah se vyhříval 15 - 20 minut na 100 °C. Trinitroethylbenzen zůstával po ochlazení v roztoku kyseliny. Při nalití roztoku do vody se nejdříve vylučuje ve formě oleje, který přejde v krystalickou masu.

Trinitroethylbenzen tvoří molekulární sloučeniny s naftalenem a aromatickými aminy (na př. s anilinem).

Trinitroethylbenzen není příliš účinný a nemá jako samostatná výbušina význam. Je však jednou z hlavních složek kapalné nitrosolventnafty a někdy se ho používá jako složky směsných trhavin.

Nitrosolventnafta (nitrovaná solventnafta)

Obtížná izolace chemických individuí z vyšších frakcí lehkého oleje a nižších frakcí středního oleje vedla k pokusům o nitraci směsi isomerů obsahující xyleny, ethylbenzen, pseudokumen (1,2,4-trimethylbenzen) a mesitylen, zvané "solventnafta".

Je to frakce vroucí za teploty 120-176 °C. Protože reaguje energicky a kyselinou dusičnou i sírovou, musí se při nitraci postupovat velmi opatrně. Způsoby nitrace jsou popsány v mnoha patentech (Dahmen, 1890; Blecher, Lopez a Distler, 1905 -1907; Schultz, 1909).

Většina předpisů udává 25 - 30 °C jako teplotu prvního stupně nitrace a 80 °C jako konečnou teplotu. Nitračním činidlem je směs koncentrované kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g/cm³) a kyseliny dusičné (spec. váha 1,50 g/cm³).

Produktem je suspence tuhé látky v oleji. Obsah tuhé látky závisí na druhu použité frakce solventnafty.

Blecher, Lopez a Distler uvádějí tyto údaje o nitraci různých frakcí solventnafty:

Z frakce vroucí v rozmezí	Připraveno přibližně	
	tuhé látky	olejovité látky
140 - 145 °C	80 %	20 %
150 - 155 °C	40 %	60 %
160 - 165 °C	100 %	-

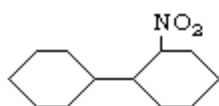
Nitrovaná solventnafta byla po určitou dobu oblíbenou složkou směsí výbušin. Kapalné frakce této nitrosoloučeniny se uplatňovaly jako rozpouštědla nitrocelulosity v trhavinách i bezdýmném prachu.

Kapalná nitrosolventnafta částečně nahrazovala nitroglycerin v bezdýmných prašících.

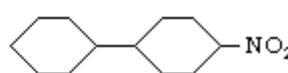
Bezdýmný prach tohoto druhu se v meziválečném období vyráběl i v Polsku (Kardaszewicz a Markiewicz, 1932).

Nitroderiváty difenyly

Nitrace difenyly kyselinou dusičnou za přítomnosti kyseliny octové dává směs mononitroderivátů 2- a 4-:

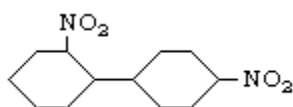


bod tání 37 °C

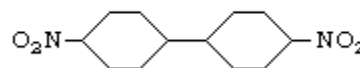


bod tání 114 °C

Varem v 98 %ní kyselině dusičné nebo ve směsi 77 %ní kyseliny dusičné a kyselinou sírovou (Schultz, 1874) vzniká směs 2,4'- a 4,4'-dinitrodifenyly:

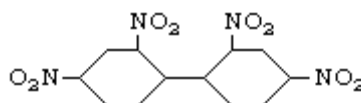


bod tání 93 - 94 °C



bod tání 238 °C

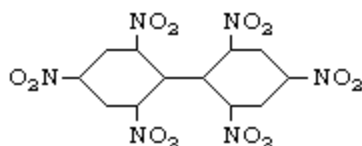
Energičtější nitrací nemůže vzniknout výše nitrovaný produkt než se čtyřmi nitroskupinami. Tvoří se 2,4,2',4'-tetranitrodifenyl (Losanitsch, 1871, Ullmann, Bielecki, 1901):



bod tání 163 °C

Tato sloučenina se ve výbušinářské technice neuplatnila. Je pouze nepatrně výkonnější než dinitrobenzen a její nevýhodou je malá dostupnost výchozí suroviny - difenyly - a obtížná tavitelnost.

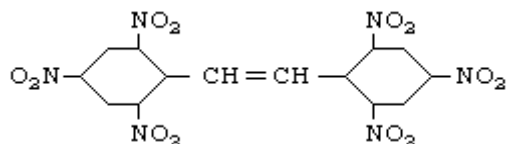
Větší zájem výbušinářů vzbudil hexanitroderivát 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenyl :



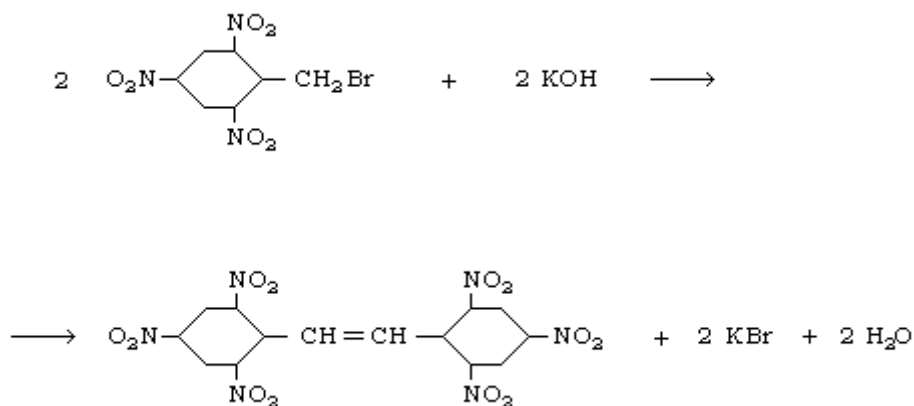
bod tání 238 °C

Ullmann a Bielecki (1901) vypracovali metodu přípravy této sloučeniny. Pikrylchlorid se zahřívá s měděným práškem ve vysokovroucím rozpouštědle, na př. v nitrobenzenu, toluenu nebo xylenu. Tato výbušina je asi o 10 % výkonnější než hexanitrodifenylamin (hexyl). Podle údajů z patentu Sprengstoff A. G. Carbonit (1916) dává výduť v olověném bloku asi 360 cm³. Bod vzbuchu je vysoký - přes 320 °C. Předností je malá jedovatost (menší než u hexylu). Nevýhodou je nákladná výroba z pikrylchloridu. Vysoký bod tání nedovoluje plnění této výbušiny litím. Zpracování je možné litím ve směsi s jinými nitrosloučeninami nebo lisováním.

Hexanitrostilben



Čistý hexanitrostilben (bod tání 211 °C za rozkladu) připravili Reich, Wetter a Widmer (1912) působením alkoholického roztoku hydroxydu draselného na trinitrobenzylbromid za varu :



NITRODERIVÁTY NAFTALENU

Naftalen se nitruje snadněji než benzen. Bez obtíží je možno zavést jednu nebo dvě nitroskupiny. První nitroskupina vstupuje do polohy α , druhá rovněž do polohy α dosud volného jádra (v minimálním množství se tvoří 1,3-isomer). Vstup třetí skupiny je provázen vznikem řady isomerů. Energickou nitrací je možno zavést do naftalenu čtvrtou nitroskupinu.

Ke konci první světové války a v několika dalších letech se nitroderivátů naftalenu používalo ve značné míře jako složky směsných výbušnin: s dusičnanem amonným (na př. schneiderit), s jinými nitrosloučeninami (kyselinou pikrovou) nebo s chlorečnanem draselným (cheddit).

Za druhé světové války neměly tyto směsi velký význam. Do okupace německou armádou se jich používalo ve Francii, později se již neuplatnily.

Používání nitronaftalenů brání hlavně nedostatek naftalenu, jehož se hodně spotřebuje na výrobu kyseliny ftalové a cenných barvářských polotovarů (o nedostatku naftalenu pro výrobu kyseliny ftalové svědčí skutečnost, že v některých státech se zkoumali možnosti izolace *o*-xylyenu a jeho oxydace na kyselinu ftalovou).

Nitronaftalen není výbušninou. Dinitronaftalen má slabé výbušinářské vlastnosti a teprve trinitronaftalen lze řadit mezi výbušiny. Tetranitronaftalen má výkonnost přibližně jako tritol (podle Lenze, 1894).

Nitroderiváty naftalenu nejsou příliš jedovaté. Ačkoliv se v Německu za první světové války ve velkém množství vyráběly, nebyly pozorovány žádné otravy. Docházelo jen k podráždění očí při styku s parami nebo roztokem α -nitronaftalenu, působícímu zřetelné potíže (Frank 1898, Henke 1899, Silex 1902, Caspar 1918).

První historickou zmínkou o nitraci naftalenu je popis Laurentových experimentů (1836 -1842). Z naftalenu a kyseliny dusičné získal směs mono-, di a trinitronaftalenu.

Později byly zjištěny podmínky, za nichž uvedené látky - nitroderiváty naftalenu - vznikají. Z mnoha výzkumů vyjmenujeme nejdůležitější.

Piria (1851) působil na naftalen kyselinou dusičnou za normální teploty po dobu 5 - 6 dní. Připravil tak mononitronaftalen.

Roussin (1861) připravil směs mono- a dinitronaftalenu. Obě látky rozdělil tak, že využil nerozpustnosti dinitronaftalenu v sirouhlíku.

Troost (1861) získal postupnou nitrací mononitronaftalen a dinitronaftalen. Darmstädter a Wickelhaus (1869) potvrdili, že dinitronaftalen, připravený za těchto podmínek, je směsí dvou isomerů.

Důkladnější práce, v nichž byly potvrzeny výsledky dosavadních výzkumů, vykonal Aguiar (1869 - 1872). Připravil tyto deriváty naftalenu:

dva dinitroderiváty - α a β ,

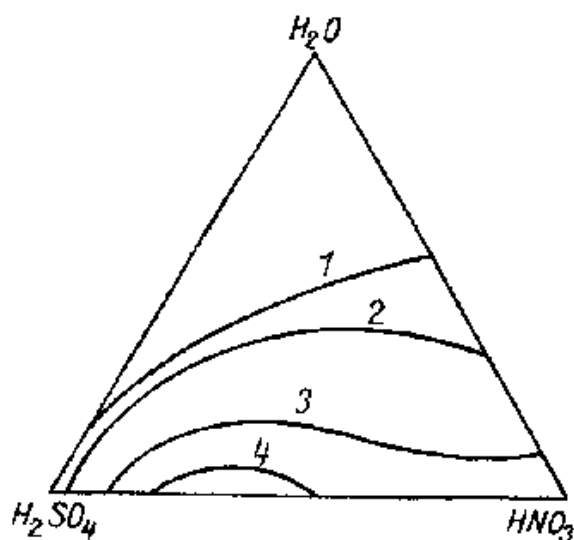
tři trinitroderiváty - α , β , γ ,

dva tetranitroderiváty - α a β

Beilstein a Kuhlberg (1873) a Beilstein a Kurbatov (1880) znovu prozkoumali způsob výroby a vlastnosti dinitroderivátů naftalenu a připravili nový γ -trinitronaftalen.

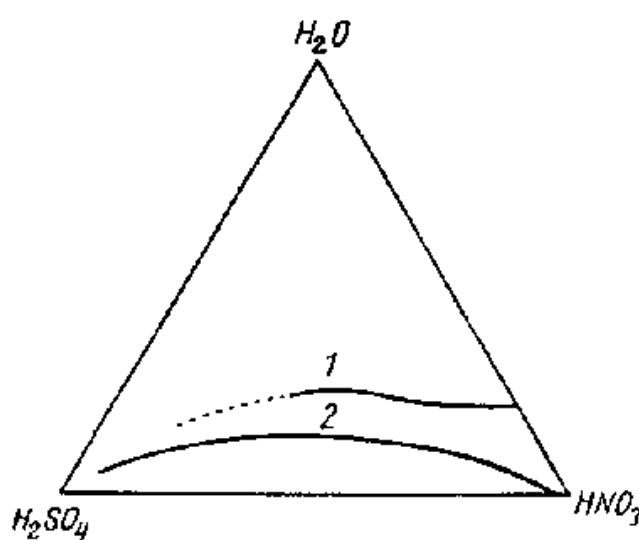
Strukturu trinitroderivátů α , γ , δ a tetranitroderivátů β , δ , γ naftalenu objasnil Will (1895). Friedländer (1899) doplnil tyto práce přípravou β -trinitronaftalenu.

Přesné určení podmínek vzniku mono-, di-, tri- a tetranitronaftalenu uvedl v obšírné experimentální práci Patart (1898 - 1901). Za týchž podmínek (teploty, času) nitroval naftalen různými nitračními směsmi a určoval složení produktu



Obr. 39. Nitrace naftalenu, meze vzniku

1 - mononitronaftalenu, 2 - dinitronaftalenu,
3 - trinitronaftalenu, 4 - tetranitronaftalenu



Obr. 40. Nitrace dinitronaftalenu, meze vzniku

1 - trinitronaftalenu,
2 - tetranitronaftalenu

(počet nitroskupin) na základě tlaků, které dával produkt nitrace v manometrické bombě. Patart zjišťoval počet nitroskupin v připraveném produktu srovnáním výsledků měření s hodnotami tlaků, které dávají čisté látky:

nitronaftalen 927 kg/cm²

dinitronaftalen. 2296 kg/cm²

trinitronaftalen 3280 kg/cm²

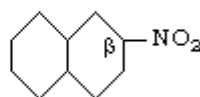
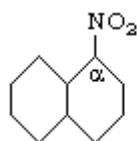
tetranitronaftalen 3793 kg/cm²

Obdobné pokusy, byly provedeny při nitraci dinitronaftalenu. Patartových údajů později použil Sapožnikov (1914) k sestavení trojfázových diagramů nitrace naftalenu (obr. 39) a nitrace dinitronaftalenu (obr. 40).

Leeds zkoušel (1880 -1881) nitrovat naftalen kysličníkem dusičitým. Topčijev při svých pokusech připravil podle podmínek nitrace různé produkty. Za normální teploty a při přebytku kysličníku dusičitého vznikl α -nitronaftalen s až 96 %ní výtěžností; při teplotě 60 °C vznikal mimo tuto látku (v 80%ním výtěžku) též 1,5-dinitronaftalen (12 %ní výtěžek). Při 150 °C se vedle těchto produktů v 30 %ním a 36 %ním výtěžku tvořil i 1,8-dinitronaftalen (18 %ní výtěžek) a jisté množství 1,3,8-trinitronaftalenu (2 %ní výtěžek).

Mononitroderiváty naftalenu

Známe oba možné mononitroisomery, α i β :



α -Nitronaftalen (bod tání 60 - 61 °C, bod varu 304 °C) tvoří jasně žluté jehlice a má charakteristicky zápach nitrosloučeniny. Ve vodě je nerozpustný, ale rozpouští se snadno ve většině organických rozpouštědel.

α -Nitronaftalen dává molekulární sloučeniny s kyselinou pikrovou, trinitrotoluenem a nitromannitem (jsou popsány v kapitolách o těchto výbušninách).

Přímou nitrací vzniká hlavně α -nitronaftalen a pouze stopy β -nitronaftalenu. β -Nitronaftalen (bod tání 79 °C) se připravuje nepřímou z β -naftylaminu. Proto nemá praktického významu.

Patart popisuje přípravu α -nitronaftalenu nitrací naftalenu nitrační směsí tohoto složení:

HNO_3 30 - 50 %

H_2SO_4 0 - 30 %

H_2O 40 - 50 %

Pascal dokázal svými výzkumy (1918), že α -nitronaftalen tvoří s naftalenum eutektickou směs, tající při 36,7 °C (eutektikum obsahuje 26,5 % naftalenu).

Na počátku nitrace, kdy máme v nitrátoru vedle naftalenu též α -nitronaftalen je nutno stále udržovat teplotu nad 36,7 °C (na př. 40 - 50 °C), aby nitrovaná látka zůstávala kapalná.

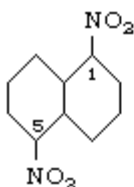
Podle některých method se z téhož důvodu předkládá do nitrátoru určité množství nitronaftalenu z předešlé nitrace.

Když se znitruje hlavní podíl naftalenu, musí se teplota v nitrátoru zvýšit na 55 - 60 °C, aby nitrační produkt zůstal kapalným, čímž se usnadní dokončení nitrace.

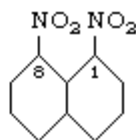
Použití. α -Nitronaftalenu se používá jako složky směsí výbušnin, na př. k plnění munice ve směsi s kyselinou pikrovou a v chlorečnanových i ostatních průmyslových tržavinách (díl III.).

Dinitroderiváty naftalenu

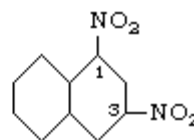
Známe tři isomerní formy dinitronaftalenu, α , β , γ :



bod tání 215 - 216 °C



bod tání 170 - 172 °C

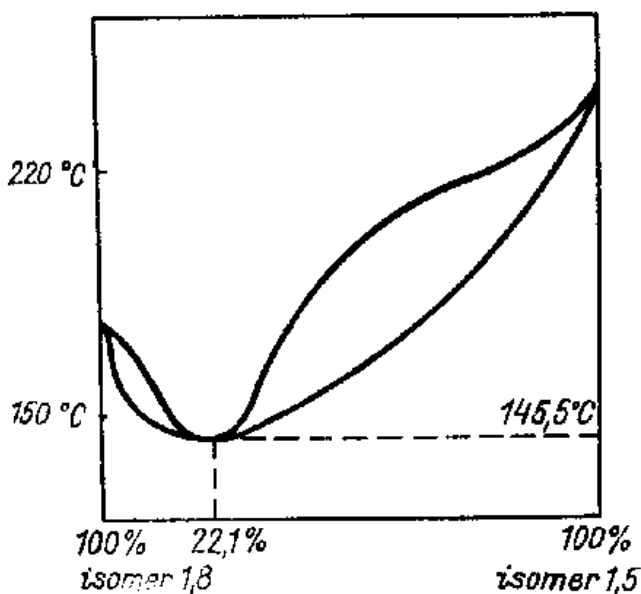


bod tání 114 °C

Tyto látky se vyskytují v podobě drobných krystalků šedožluté (pískové) barvy. Barva technického produktu závisí na jeho čistotě. Načervenalá barva svědčí o adsorpci určitého množství kyslíčnicku dusičitého.

Všechny isomery jsou špatně rozpustné v alkoholu a v etheru, snadněji se však rozpouštějí v benzenu, toluenu, kyselině octové, acetonu a terpentinu.

Technický produkt, připravovaný nitrací α -nitronaftalenu, je směsí isomerů, 1,5- a 1,8-,



Obr. 41. Systém isomerů 1,5-dinitronaftalenu a 1,8-dinitronaftalenu

s nepatrnou příměsí isomeru 1,3-. Tento produkt taje za teploty 140 - 160 °C. Používá se ho ve směsných výbušninách nebo se bez dělení isomerů bere k další nitraci. Isomery 1,5- a 1,8- se dělí jen tehdy, jsou-li určeny k výrobě barvářských polotovarů. K dělení se používá selektivní rozpouštědel, jako je na př. dichlorethan, ve kterém je isomer 1,8- mnohem rozpustnější než isomer 1,5-.

Podle Pascala tvoří oba isomery tuhé roztoky, patřící do III. Skupiny podle Roozebooma. Při obsahu 22,1 % izomeru 1,5- je bod tání minimální, 145,5 °C (obr.41).

Patart potvrdil, že technický dinitronaftalen (směs isomerů) se připravuje působením nitrační směsi na naftalen nebo α -nitronaftalen.

Uvedená nitrační směs má toto složení:

HNO ₃	8 - 70 %
H ₂ SO ₄	0 - 76 %
H ₂ O.	16 - 30 %

Pokusy mnoha autorů ukázaly, že množství jednotlivých isomerů do značné míry závisí na teplotě při nitraci.

Podle Pascala (1920) vzniká při nitrační teplotě 70 °C směs 60 % isomeru 1,8- a 40 % isomeru 1,5-.

Podle Picteta (1893) dává směs kyseliny dusičné a sírové při nízkých teplotách (od -50 °C do -60 °C) značné množství (asi 46 %) isomeru 1,3-.

Podle německých údajů (Ludwigshafen) má technický dinitronaftalen toto složení: 20 % isomeru 1,5-, 53 % isomeru 1,8- a 27 % pryskyřičnatých látek.

Isomer 1,3- byl připraven z 2,4-dinitro- α -naftylaminu odstraněním aminoskupiny obvyklým způsobem po diazotaci (Liebermann, 1876):

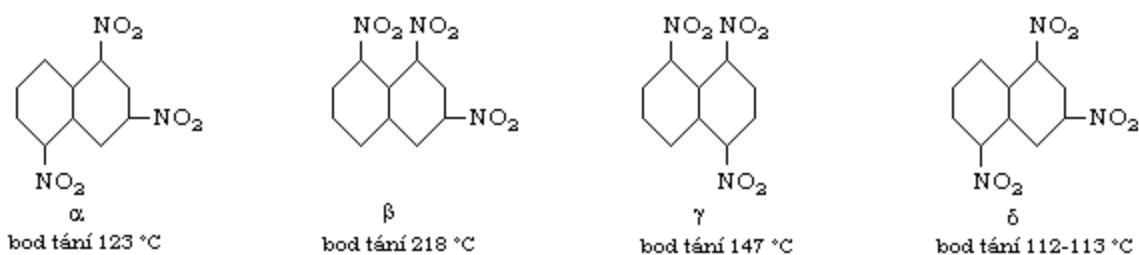


Použití. Směs isomerů dinitronaftalenu se přidává jako složka do směsných trhavin s kyselinou pikrovou nebo dusičnanem amonným pro vojenské i průmyslové účely (díl III). Směs isomerů je známa pod názvem dinal, časté je však též označení DN nebo DNN. Tato výbušina se obtížně přivádí k detonaci a je proto nutná silná iniciace.

Detonační rychlost Dinalu je 5100 m/s (Calvet, 1941).

Trinitroderiváty naftalenu

Známe čtyři isomerní formy trinitronaftalenu, které se připravují přímou nitrací. Jsou to tyto isomery: α -(1,3,5-), β -(1,3,8-), γ -(1,4,8-) a δ -(1,2,5-):



Krystalují ve formě drobných, jasně hnědošedých krystalků. Všechny tyto isomery jsou špatně rozpustné v organických rozpouštědlech.

Technický produkt, připravený nitrací naftalenu (nebo a-nitronaftalenu nebo technického dinitronaftalenu) je směsí všech isomerů. Jeho bod tání kolísá mezi 115 až 160 °C podle podmínek nitrace.

Isomery je možno dělit na základě jejich různé rozpustnosti v alkoholu. Na př. isomer 1,2,5- se poměrně snadno rozpouští v alkoholu, kdežto isomer 1,3,5- je v něm prakticky nerozpustný.

Isomer 1,4,8- se nerozpouští v 70 %ním alkoholu, ale isomer 1,3,8- se za tepla rozpouští a vyloučí se buď přímo ochlazením, nebo zředěním (podle Pascala a Garniera, 1920).

Z dinitronaftalenu se trinitroderivát připraví působením nitrační směsi tohoto složení:

HNO_3 15 - 100 %

H_2SO_4 0 - 70 %

H_2O 0 - 15 %

Podle Pascala (1918) je výsledkem nitrace 1,5-dinitronaftalenu produkt a tímto obsahem isomerů:

1,3,5- 24,2 %

1,4,8- 8,8 %

1,2,5- 47,5 %

Ve zbytku (19,5 %) jsou těžko identifikovatelné pryskyřičnaté produkty a nezměněný dinitronaftalen.

Nitruje-li se při nižších teplotách (na př. 65 °C), zmenší se značně obsah isomeru γ . Produkt má toto složení:

1,3,5- 34,4 %

1,2,5- 58,9 %

pryskyřičnaté látky . . . 47,5 %

Nitrací 1,8-dinitronaftalenu se podle Pascala připraví směs isomerů

1,3,8- 85,1 %

1,4,8- 9,6 %

vedle amorfních produktů a nezreagovalého dinitronaftalenu.

Nitrací naftalenu na trinitronaftalen vzniká podle Pascala směs isomerů tohoto složení :

1,3,5- 11 - 14,7 %

1,3,8- 54,3 - 57,6 %

1,4,8- 6 - 10 %

1,2,5- 21,5 - 25,5 %

Patart uvádí, že trinitronaftalen lze připravit nitrací naftalenu (1 díl) nitrační směsí (30 dílů) tohoto složení:

HNO₃ 18 - 100 %

H₂SO₄. 0 - 76 %

H₂O 0 - 6 %

Použijeme-li k výrobě trinitronaftalenu jako výchozí suroviny dinitronaftalen, může mít nitrační směs toto složení:

HNO₃ 15 - 100 %

H₂SO₄ 0 - 70 %

H₂O 0 - 15 %

Chemické vlastnosti

Podle Pascala tvoří mezi sebou isomery 1,3,5-(α) a 1,3,8-(β) trinitronaftalenu adiční sloučeniny: α_3 . β , α . β , α . β_3 .

Isomery trinitronaftalenu podléhají poměrně snadno oxydaci za vzniku příslušných nitroftalových kyselin.

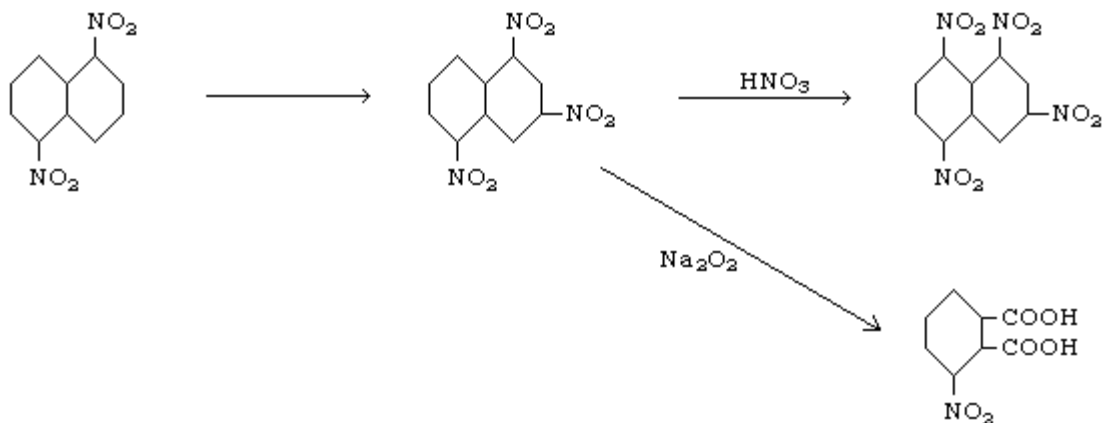
Některé nitroskupiny se dají snadno substituovat methoxy- nebo ethoxyskupinou zahřátím s příslušným alkoholátem sodným. Oxydace takové sloučeniny způsobuje především roztržení jádra v místě alkoxykupiny.

Oxydačních reakcí bylo využito ke stanovení struktury isomerů trinitronaftalenu.

Stanovení struktury

Will určil strukturu α -trinitronaftalenu podle těchto reakcí: α -Trinitronaftalen vzniká nitrací 1,5-dinitronaftalenu. Oxydací vznikne kyselina *o*-nitroftalová.

Další nitrace dává 1,3,6,8-tetranitronaftalen :



γ -Trinitronaftalen. Struktura tohoto isomeru byla zjištěna na základě těchto reakcí:

Výbušinářské vlastnosti a použití

Výkonností se trinitronaftalen podobá dinitrobenzenu.

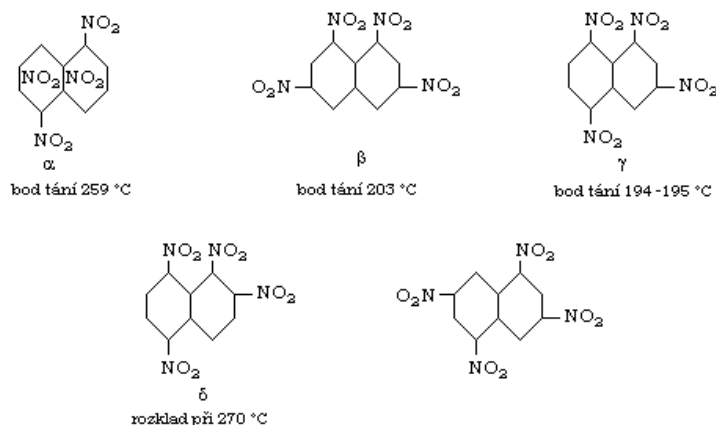
Používalo se ho hodně nejdříve ve Francii a pak v Německu před první světovou válkou a po ní k plnění munice; většinou se lilo ve směsi s tritolem.

Trinitronaftalen byl z počátku znám pod názvem naftit, později jako trinal. Též se používá označení TN nebo TNN.

Detonační rychlost trinitronaftalenu činí asi 5140 m/s (Calvet, 1941).

Tetranitroderiváty naftalenu

Literatura uvádí čtyři známé isomerní formy tetranitronaftalenu (poloha dvou nitroskupin v isomeru α není známa): Isomer β - (čili 1,3,6,8-), γ -(1,3,5,8 nebo 1,4,5,7-), δ -(1,2,5,8- nebo 1,4,5,6-) a 1,3,5,7-.



Všechny tyto isomery tvoří drobné krystaly pískové barvy a jsou špatně rozpustné v organických rozpouštědlech. Nejlépe se rozpouštějí v koncentrované kyselině sírové a dusičné. Některé isomery (na př. 1,3,5,8-) jsou dobře rozpustné v acetonu.

Produkt vyrobený nitrací technického dinitronaftalenu obsahuje isomery 1,3,6,8-, 1,3,5,8- a 1,2,5,8-. Existence isomeru α dosud nebyla dokázána. Popisuje jej však Aguiar (1872), který jej připravil dlouhodobým působením kyseliny dusičné (spec. váha 1,45 g cm³) na 1,5-dinitronaftalen. Když Beilstein a Kuhlberg (1873) opakovali tyto pokusy, použili místo kyseliny dusičné směsi kyseliny sírové a dusičné. Will (1895) však jejich výsledky nepotvrdil. Podle něho vzniká za podmínek uváděných jmenovanými autory směs isomerů 1,3,5,8- a 1,2,5,8-. Will dělil tyto isomery na základě jejich rozdílné rozpustnosti v acetonu. Isomer 1,3,5,8- je snadno rozpustný i za studena, kdežto isomer 1,2,5,8- se nerozpouští ani za varu.

Lautermann a Aguiar (1865) připravili 1,3,6,8-tetranitronaftalen osmihodinovým zahříváním kyseliny dusičné s 1,8-dinitronaftalenem. Tato pozorování Will potvrdil.

Patart udává, že naftalen lze znitrovat na tetranitronaftalen nitračními směsmi s malým obsahem vody:

HNO₃ 30 - 45 %

H₂SO₄. 50 - 65 %

H₂O. 5 %

Vychází-li se z dinitronaftalenu, je možno použít zředěnější nitrační směsi:

HNO₃ 10 - 95 %

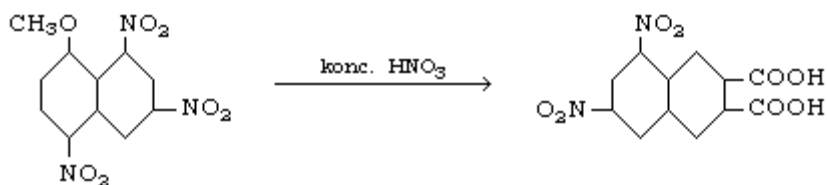
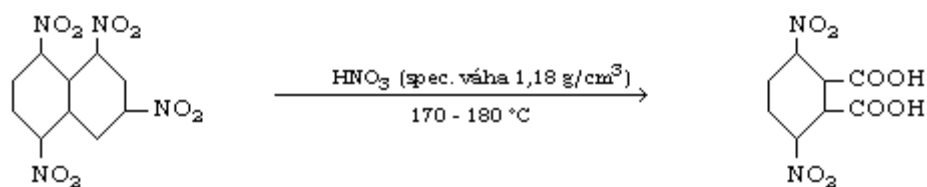
H₂SO₄ 5 - 80 %

H₂O. 0 - 10 %

Will určil strukturu isomerů 1,3,6,8- a 1,3,5,8- přímou oxydací nebo oxydací produktu vznikajícího účinkem alkoholátu sodného.

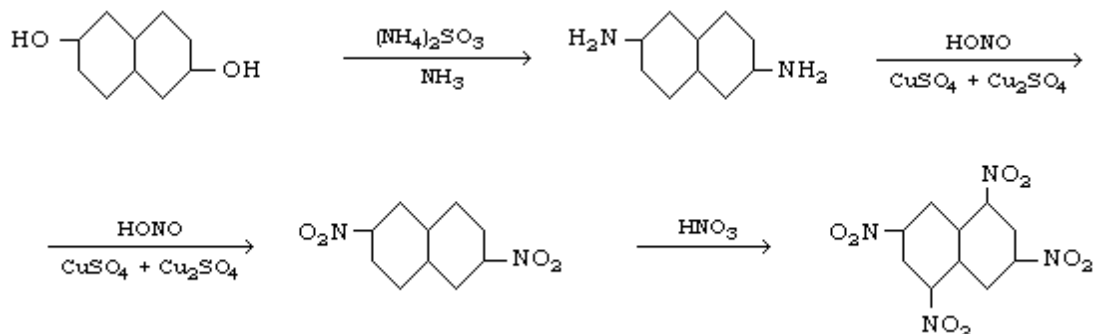
Oxydace 1,3,6,8-tetranitronaftalenu :

Oxydace 1,3,5,8-tetranitronaftalenu :



Tetranitronaftalenu se pro obtížnost výroby nepoužívalo jako výbušiny.

1,3,5,7-Tetranitronaftalen byl připraven (Chatt a Wynne, 1943) nepřímo :

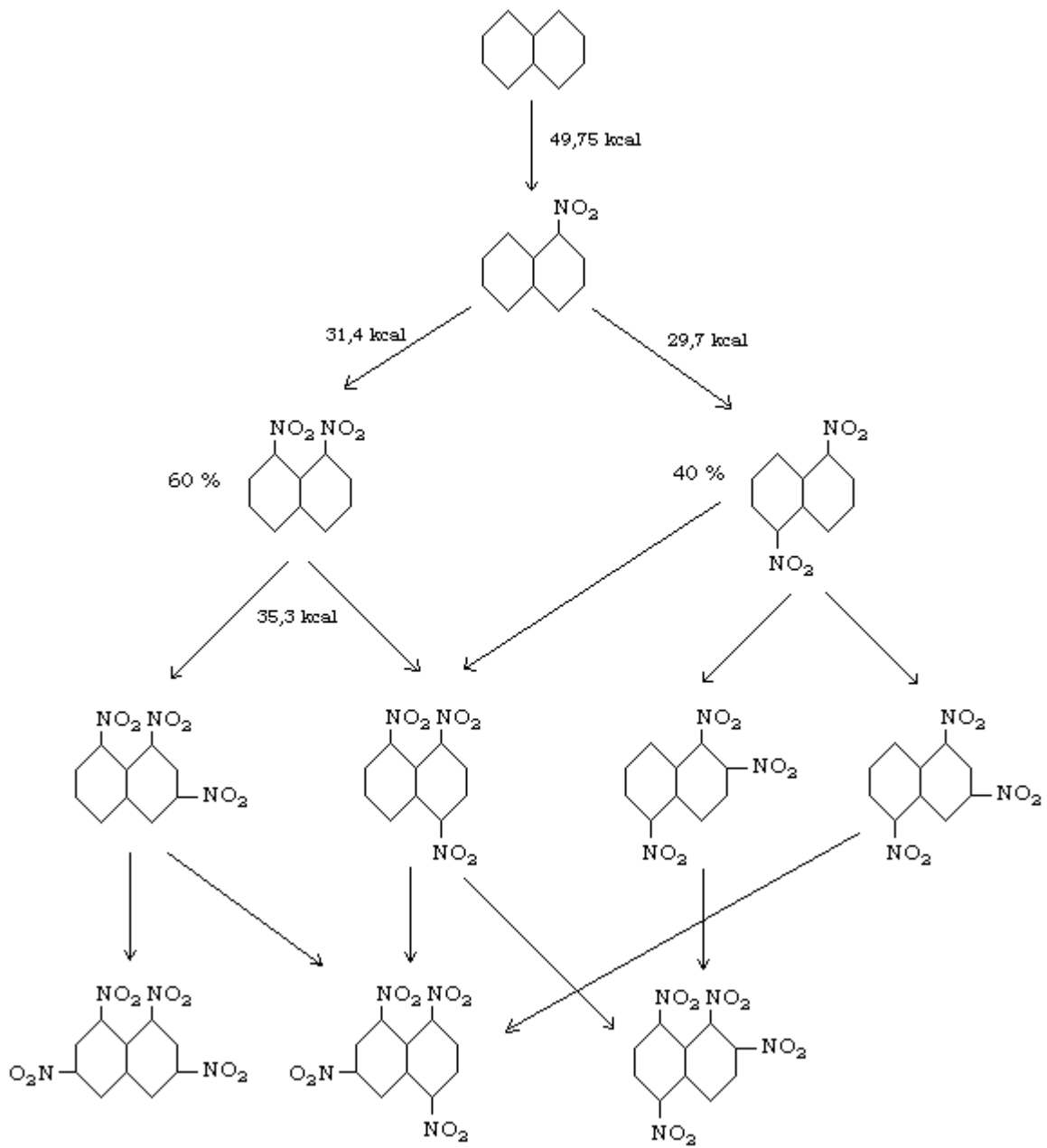


Thermochemické vlastnosti nitroderivátů naftalenu

Rinkenbach (1930) zjišťoval spalná tepla nitroderivátů naftalenu a vypočetl z nich tepla slučovací a reakční tepla nitrace (tab. 38).

Spalná tepla těchto sloučenin měřil také Badoche (1937) a zjistil stejné hodnoty jako Rinkenbach.

Schema nitrace naftalenu :



Spalná a slučovací tepla nitroderivátů naftalenu

Nitroderiváty naftalenu	Spalné teplo (za stálého objemu) podle Badoche, kcal/mol	Slučovací teplo podle Rinkenbacha, kcal/mol
α -Nitronaftalen	1190	-7,15
1,5-Dinitronaftalen	1152	-5,44
1,8-Dinitronaftalen	1154	-2,65
1,3,8-Trinitronaftalen	1118	+5,7
1,4,5-Trinitronaftalen	1121	-

Reakční teplo nitrace je tedy:

naftalen na α -nitronaftalen 49,75
kcal/mol

α -nitronaftalen na 1, 5-dinitronaftalen 29,67
kcal/mol

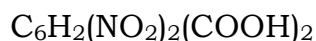
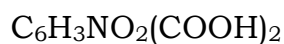
α -nitronaftalen na 1,8-dinitronaftalen 31,40
kcal/mol

1,8-dinitronaftalen na 1,3,8-trinitronaftalen 35,28
kcal/mol

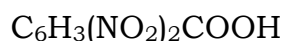
Vedlejší reakce při nitraci naftalenu

Nitrace naftalenu, zejména u vyšších nitračních stupňů (trinitrace) je provázána oxidačními reakcemi, pro něž je charakteristický značný vývin kyslíčnicků dusíku.

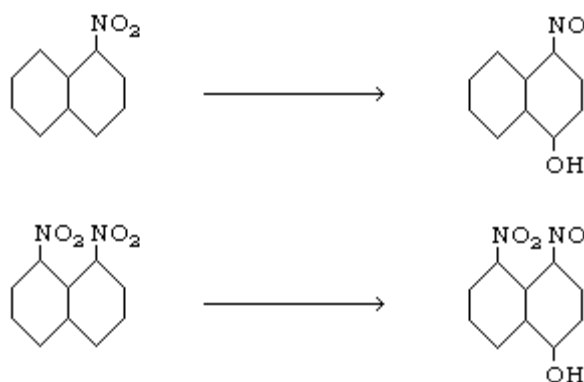
Produktem oxidačních reakcí jsou **kyseliny nitroftalové**. Tvoří se hlavně kyselina nitroftalová a dinitroftalová:



Reakce probíhá za podmínek, kdy může nastat i částečná dekarboxylace. Proto jsou kyseliny nitroftalové též provázeny **kyselinami nitrobenzoovými** :



Mimo to se tvoří **nitronaftoly**, které mohou vzniknout přímou oxydací nebo též isomerací nitronaftalenů na nitronaftol nebo jeho deriváty:



Bylo dokázáno, že reakce tohoto typu probíhají působením olea při teplotě 40-50 °C. Nitronaftol se může dále oxydovat na nitronaftol.

Dále může při nitraci vznikat kyselina pikrová.

Tvoří se též pryskyřičnaté amorfnní produkty hnědého zabarvení jako příměsi dinitro- a trinitronaftalenu. Část těchto pryskyřic se rozpouští v alkáliích, z čehož plyne, že mají kyselý nebo fenolový charakter a že jsou tedy produkty oxydace naftalenu.

Výroba nitroderivátů naftalenu

Naftalen určený k nitraci musí být téměř chemicky čistý, čištěný sublimací nebo rekrystalisací (lisovaný).

Bod tání sublimovaného naftalenu nesmí být nižší než 79,6 °C, a bod tání lisovaného naftalenu (ve 2-4 cm velkých kouscích) nemá být nižší než 79,0 °C.

Naftalen nesmí dávat s koncentrovanou kyselinou sírovou tmavší než slabě načervenalé zabarvení.

Nitrace naftalenu na mononitronaftalen

Německá metoda

Tohoto způsobu se používalo v Leverkusen. Naftalen se plní do nitrátoru, v němž je předložena část odpadní kyseliny s nitronaftalenu z předešlé nitrace, a teprve do této směsi se dávkuje nitrační kyselina.

Tovární předpis uvádí tento postup : Litinový nitrátor obsahu 7 m³ se plní 2500 l směsi vyhřáté na 50-55 °C a složené z odpadní kyseliny a nitronaftalenu z předchozí nitrace. Do aparátu se za míchání přidává 1100 kg naftalenu po dobu 15 min. Teplota klesne na 40 - 43 °C. Po další 3 hodiny se přidává 800 l nitrační směsi tohoto složení:

HNO ₃	33 %
H ₂ SO ₄	47,5 %
H ₂ O.	19,5 %

(spec. váha při 20 °C je 1,625 - 1,635 g/cm³).

Teplota během této doby stoupne na 45 °C.

Pak se po dobu osmi hodin přidává v pěti dávkách naftalen i kyselina:

- čtyřikrát 200 kg naftalenu a po každé dávce 200 l nitrační směsi ,
- pátá dávka 300 kg naftalenu a 450 l kyseliny.

Celkem se do nitrátoru dosuje 2200 kg naftalenu a 2050 l (čili 3300 kg) nitrační směsi.

Teplota v nitrátoru může za tuto dobu dosáhnout 55 °C. Po přidání veškeré kyseliny se obsah aparátu ještě 30 minut míchá při 55 °C a pak se odebere vzorek z nitrátoru. Bod tání nitronaftalenu vyloučeného ochlazením a promytého vodou nemá klesnout pod 51 °C. Produkt nesmí páchnout po neznitrovaném naftalenu. Je-li laboratorní zkouška pozitivní, napustí se část obsahu nitrátoru do separátoru. V nitrátoru zůstává 2500 l směsi k další nitraci. (Množství směsi zbylé v nitrátoru se řídí polohou vyústění potrubí, jímž se obsah nitrátoru vypouští do separátoru.)

Celá nitrace trvá 12 hodin.

Separace. Nitronaftalen se odděluje od odpadní kyseliny v litinovém separátoru, jehož plášť je vyhříván parou. Potřebná separační teplota je 50-55 °C. Rozdělení produktů nitrace na dvě vrstvy trvá 3 hodiny. Po uplynutí této doby se odpadní kyselina, která je v dolní vrstvě, vypouští do mezizásobníku na 10 m³, v němž chladne. Na hladině kyseliny se vylučují zbytky naftalenu v krystalické formě. Sbírají se mechanicky.

Složení odpadní kyseliny:

H ₂ SO ₄	63 %
HNO ₃	stopy
NO ₂	stopy
H ₂ O	asi 37 %

Kyselina se pak čerpá na koncentraci.

Granulace a promývání. Roztavený nitronaftalen se vypouští ze separátoru do granulačního aparátu, v němž je předloženo 6000 l chladné vody. Během přivádění nitronaftalenu do granulátoru se míchá stlačeným vzduchem a nitronaftalen tuhne proto v zrnité formě. Granulace jedné dávky nitronaftalenu trvá 1 hodinu; pak se zastaví přívod vzduchu a voda se stáhne sifonem. V ústí sifonové trubky je sítko, které zabraňuje průchodu nitronaftalenu. Po vypuštění vody se produkt promývá dávkami čerstvé vody (po 6000 l) až do neutrální reakce (na kongo). Obvykle stačí 2-3 promytí, což trvá asi 6 hodin.

Pak se do aparátu napustí 1000-2000 l vody, přidá se 100 kg uhličitanu sodného a obsah se zahřívá přímou parou až do roztavení nitronaftalenu, t. j. asi 2 hodiny. Voda musí být stále alkalická (na fenolftalein). Obsah aparátu se potom vzduchem přetlačí do jedné ze tří promývacích kádí. Ocelové kádě jsou opatřeny míchadly (40 ot/min) a parním vyhříváním. Po dvouhodinovém míchání se přetlačí spodní vrstva (roztavený nitronaftalen) do jiné kádě, ve které je předložen roztok 50 kg uhličitanu sodného ve 3000 l vody teplé 85-95 °C.

Roztavený nitronaftalen se přetlačí do další kádě, v níž se promývá 3000 l čisté vody teplé 85-95 °C po dobu 2-3 hodin. Nitrosloučenina a voda se separují 2 hodiny. Promytý a roztavený nitronaftalen se suší v kotli při teplotě 95-105 °C za sníženého tlaku (asi 20 mm Hg) po dobu 4 hodin za stálého míchání (28 ot/min),

Čistého nitronaftalenu v roztaveném stavu se používá k přípravě α -naftylaminu redukcí.

Má-li se α -nitronaftalen stát složkou směsi výbušin, vypouští se ze sušícího kotle do van a v nich se nechá ztuhnout. Potom se rozláme na kousky.

Z uvedeného množství surovin se vyrobí 2920 kg nitronaftalenu s bodem tání 52-52,5 °C; to odpovídá výtěžku 132,5 kg nitronaftalenu ze 100 kg naftalenu čili 98 % z theoretického množství.

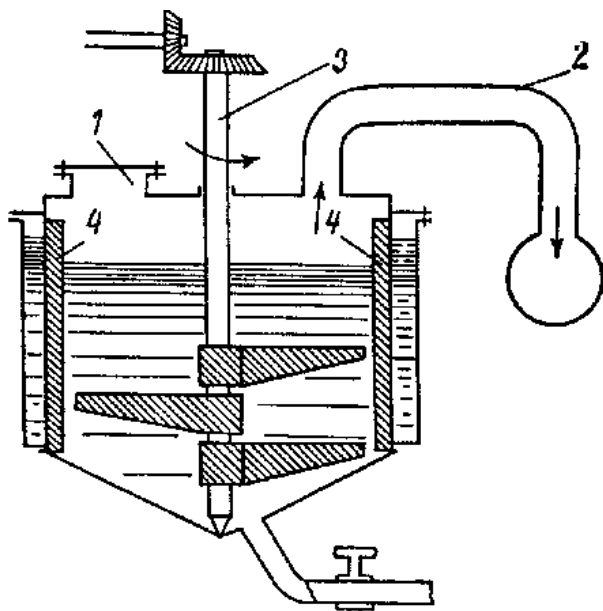
Francouzská metoda

Podle Pascala se naftalen nitruje na nitronaftalen v nitrátoru znázorněném na obr. 42. Nitrátor (průměru 1,16 m a výšky 1 m) je litinový; spodní kuželová část je ukončena výpustí průměru 5 cm a je uzavřena kohoutem. Ocelový plášť na válcovité části umožňuje chlazení obsahu aparátu vodou nebo jeho vyhřívání parou.

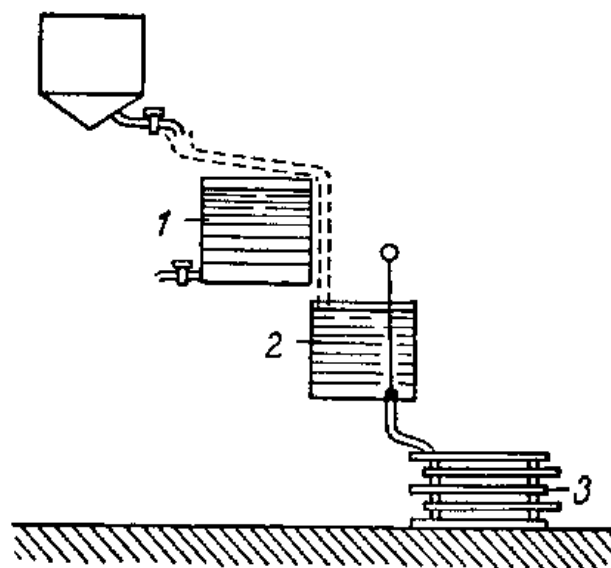
Ve víku nitrátoru je obdélníkový otvor 1 (35 x 20 cm), kterým se nasypává naftalen. Po naplnění aparátu se otvor uzavře ocelovým krytem. Na víku je instalováno kameninové potrubí 2 k ventilátoru, který je spojen potrubím s absorpční věží. Ve věži se absorbují kyslíček dusičitý vodou.

Kromě míchadla 3 (85-90 ot/min) jsou v nitrátoru pro zlepšení účinnosti míchání umístěny proti sobě dvě přepážky 4.

Tímto způsobem se znitruje v jedné šarži 300 kg naftalenu.



Obr. 42. Schema nitrátoru k nitraci naftalenu



Obr. 43. Schema zařízení k nitraci naftalenu na nitronaftalen

Do nitrátoru se předkládá 1 100 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO_3 12 - 14 %

H_2SO_4 40 - 50 %

H_2O 36 - 48 %

K této směsi se přidává 600 kg odpadní kyseliny z výroby dinitronaftalenu a 550 kg odpadní kyseliny z mononitrace, použité dříve k promytí dinitronaftalenu (proto odpadní kyselina obsahuje část HNO_3 ze surového dinitronaftalenu). Složení a množství nitrační směsi musí být doplněno tak, aby náplň obsahovala 128 kg HNO_3 , což je množství potřebné ke znitrování 300 kg naftalenu.

Všechna naftalen (300 kg) se přidá do nitrační směsi během 3 hodin. Teplota samovolně stoupne na 50 °C. Po vsypání celé dávky se obsah nitrátoru přehřívá na 55 °C.

Po ukončení nitrace se zastaví míchadlo a obsah se ponechá v klidu, dokud se nerozdělí ve dvě vrstvy. Kyselina v dolní vrstvě se vypustí do kádě 1 (obr. 43), vyložené olovem (průměr 1,25 m, výška 1,5 m).

Olověným nebo hliníkovým potrubím se vypustí roztavený nitronaftalen do podobné kádě 2, naplněné vodou zahrátou přímou parou na 70 °C. Míchá se půl hodiny, potom se dolní vrstva (roztavený nitronaftalen) vypustí z kádě do podstavených forem 3, v nichž nitronaftalen ztuhne.

Tak se získá 400 kg surového produktu vhodného k další nitraci.

Nitrace naftalenu na dinitronaftalen

Německá metoda

Naftalen se nitruje přímo na dinitronaftalen podle metody používané v Ludwigshafenu :

Do nitrátoru (obsahu 3,4 m³) zhotoveného z litiny nebo kujné oceli, s duplikátorem a vrtulovým míchadlem (26-26 ot/min), se přivádějí kyseliny v tomto množství :

925 kg 98 %ní H_2SO_4

610 kg 53 %ní HNO_3

25 kg 98 %ní HNO_3

Dostáváme směs tohoto složení:

HNO_3 22,3 %

H_2SO_4 58,1 %

H_2O 19,6 %

Vývojem tepla při míchání kyselin se zvýší teplota nitrační směsi na 30 °C. Šnekový dosovač dávkuje do nitrační směsi 295 kg naftalenu rychlostí 14,75 až 15,0 kg/h.

Dávka je rozdělena takto:

59 kg během 4 hodin při teplotě 34-36 °C

118 kg během dalších 8 hodin při teplotě 36-37 °C

59 kg za další 4 hodiny při teplotě 37-38 °C

59 kg za dalších 5 hodin při teplotě 38-44 °C

Po vnesení celé dávky naftalenu stoupne během 4 hodin teplota na 80 °C a na této výši se udržuje obsah nitrátoru nejméně 1 hodinu.

Zvýšení teploty v nitrátoru je nutné proto, aby se udržela v kapalném stavu nitrosloučenina skládající se v této výrobní fázi ze směsi nitronaftalenu a dinitronaftalenu. Obsah dvou nitrátorů se přetlačí do kádě, v níž je předloženo 7000 l chladné vody. V kádi vyložené olovem a mající obsah 14,9 m³ je instalováno míchadlo. Teplota v kádi stoupne na 40-50 °C. Intensivním mícháním se produkt udržuje stále ve formě kapek, které ochlazením na 30 °C tuhnou v zrna pískové barvy. Ztuhlý dinitronaftalen se pak vypustí z kádě na vakuový filtr povrchu 8 m² a obsahu 6 m³.

Odpadní kyselina o koncentraci 30 % H_2SO_4 (spec. váha 1,220 g/cm³) se vypouští do kanalizace. Produkt na filtru se promyje 6 m³ chladné a 12-14 m³ teplé vody.

Francouzská metoda

Nitrace naftalenu na dinitronaftalen (podle Pascala) probíhá v obdobném nitrátoru jako při francouzské metodě nitrace naftalenu na nitronaftalen (obr. 42). Rozdíl je pouze v tom, že spodní výpust musí mít větší průměr (8 cm), protože produkt nitrace je tuhý. Nitrátor se naplní 1060 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO ₃	23 - 24 %
H ₂ SO ₄	54 - 55 %
H ₂ O	21 - 21,5 %

Dávkování jemně mletého a prosátého naftalenu: z počátku asi 50 kg/h, ke konci 35-40 kg/h. Během vnášení naftalenu nesmí teplota překročit 55 °C, což se zajistí chlazením. Ke konci se obsah ohřeje na 70 °C.

Po skončení reakce se obsah nitrátoru vypustí na olověný vakuový filtr obsahu 1000 l, kde se produkt oddělí od odpadní kyseliny: Složení odpadní kyseliny:

HNO ₃	0,5 - 1,5 %
NO ₂	1,5 - 2,5 %
H ₂ SO ₄	62 - 63 %
H ₂ O.	33 - 35 %
organických látek asi. . .	1,5 %

Produkt nitrace se promývá způsobem popsaným později (příprava dinitronaftalenu z nitronaftalenu).

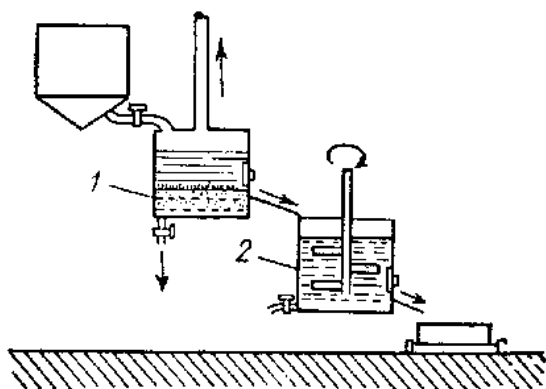
Nitrace mononitronaftalenu na dinitronaftalen

Francouzská metoda

Uvádíme postup podle Pascala: Do nitrátoru se napustí 1150 kg nitrační směsi tohoto složení :

HNO ₃	26,5 %
H ₂ SO ₄	51,0 %
H ₂ O.	22,5 %

Během 3-4 hodin se přidává 400 kg α-nitronaftalenu v kouscích, které se připraví rozbitím produktu mononitrace kladivem.



Obr. 44. Schema zařízení k nitraci nitronaftalenu na dinitronaftalen

Chlazením se udržuje teplota v rozmezí 38-45 °C. Trojná eutektická směs α -nitronaftalenu, 1,5- a 1,8-dinitronaftalenu taje za teploty 44-54 °C. Proto je nitrosloučenina v této fázi kapalná, což usnadňuje nitraci. Mícháním se stále udržují kapičky (průměru 1-2 mm) této látky v emulsi.

Když skončí dávkování nitronaftalenu, stoupne teplota během jedné hodiny na 55 °C. Pak se obsah ochladí na 40 °C. Dinitronaftalen ochlazováním tuhne ve formě zrn.

Obsah nitrátoru se vypustí do filtrační kádě 1 (obr. 44), která je vyložena olovem a opatřena potrubím na odsávání kysličníků dusíku ventilátorem.

Filtrace probíhá nejlépe tehdy, když filtrační vložkou je 20 cm tlustá vrstva hrubozrnného dinitronaftalenu, nasýpaného mezi děrovanými hliníkovými plechy.

Asi 60 % odpadní kyseliny, která obsahuje

HNO ₃	26,5 %
H ₂ SO ₄	51,0 %
H ₂ O	22,5 %

se odsaje z dinitronaftalenu a vrací se k nitraci naftalenu na nitronaftalen. Část odpadní kyseliny zůstává v dinitronaftalenu. Tuto kyselinu lze odstranit promýváním dinitronaftalenu odpadní kyselinou z mononitrace (kyselina z mononitrace obsahuje minimální množství kyseliny dusičné a kysličníků dusíku). Takto získaná kyselina se přidává do nitrační směsi určené k nitraci naftalenu na nitronaftalen.

Kyselinou vymytý dinitronaftalen se šestkrát promývá vodou. Postupuje se přitom tak, že se filtrační káď vždy naplní čerstvou vodou a ta se opět odsaje. Postranním otvorem se vypustí dinitronaftalen do dřevěné kádě 2 s dvojitým dnem, kde je předložena voda teplá 60 °C. Produkt se šestkrát promyje teplou vodou a vypustí se boční výpustí do dopravních vozíků.

Dinitronaftalen obsahuje po promytí 25 % vody. Suší se v sušárnách (různých systémů), pokud jeho obsah vlhkosti neklesne pod 0,5 %.

Pro dvoustupňovou nitraci naftalenu na dinitronaftalen je zapotřebí složitější aparatury a většího počtu dělníků. Dává však větší výtěžky než

jednostupňová metoda a vzniká čistší produkt, který se snadněji zbavuje kyselin. Také spotřeba kyseliny dusičné je menší.

Pascal uvádí tyto výtěžky dvoustupňové metody:

Tabulka 39

Spotřeba surovin k výrobě 1000 kg dinitronaftalenu

Suroviny	Jednostupňová nitrace, kg	Dvoustupňová nitrace, kg	Theoretická potřeba surovin, kg
Naftalen	625	612	587
HNO ₃ (100 %ní)	739	637	579
H ₂ SO ₄ (100 %ní)	732	684	-

V tomto propočtu se nepřihlíží k možnosti rekuperace kyseliny dusičné absorpcí odsávaných par.

Nitrace mononitronaftalenu na trinitronaftalen

Francouzská metoda

Podle metody používané v St. Chamas probíhá nitrační proces v aparátu o obsahu 4 m³ s vrtulovým míchadlem (100 ot/min) a duplikátorem k vyhřívání nebo chlazení. Na dně nitrátoru je vypustí průměru 80 mm.

Do nitrátoru se předkládá směs 800 kg odpadní kyseliny z trinitrace a 1330 kg směsi tohoto složení:

HNO₃ 40 %

H₂SO₄. 55 %

H₂O. 5 %

(Nitrační směs je bohatá na kyselinu dusičnou, což je nutnou podmínkou dostatečného stupně znitrování).

Do směsi kyselin v nitrátoru se přidá 900 kg roztaveného nitronaftalenu (přímo z nitrace) a 2600 kg směsi kyselin uvedeného složení. Nitronaftalen a

kyselina natékají 8 hodin. Přitom se udržuje teplota 57 °C. Obsah nitrátoru se za této teploty míchá ještě 2 hodiny, pak se během dalších 4 hodin ochladí na 40 °C a spodní výpustí se aparát vyprázdní. Chlazením se vyloučí zrna produktu, který se od kyseliny snadno oddělí na vakuové nuči.

Stává se však, že se trinitronaftalen při chladnutí slepuje v kousky, což znesnadňuje vyprázdnění nitrátoru. V takových případech se obsah aparátu musí znovu vyhřát na 57 °C, pak pozvolna ochlazovat na 45 °C a za této teploty vypustit. Nepomůže-li tento postup, vypustí se z nitrátoru většina kyseliny (kyselina tvoří dolní vrstvu, horní je trinitronaftalen) a napustí se místo ní odpadní kyselina z mononitrace. Zahřeje se na 50-60 °C a chvílemi až na 70 °C. Teplota musí být tím vyšší, čím většího množství kyseliny z mononitrace se použije. Obsah se pak vypustí na filtr. Odsátý produkt se vsype do kádě s vodou. Při promývání na filtru se spleené kousky rozpadají v zrna.

Produkt zpravidla obsahuje asi 15,6 % dusíku (dovolené minimum je 15,1 %), kdežto trinitronaftalen má theoreticky 10,97 % dusíku. Bod tání vyrobeného produktu kolísá v rozmezí od 108 °C (začátek) do 124 °C (konec tání).

Vyšší teploty při nitraci jsou nebezpečné. V továrně St. Chamas došlo roku 1940 k výbuchu obsahu nitrátoru. Havárie byla způsobena nedostatečnou funkcí míchadla. Krátce před výbuchem unikaly z aparátu rudé nitrosní plyny, místním přehřátím stoupla teplota na 77 °C, tedy o 20 °C nad provozní hranici, a těsně před explozí došlo v nitrátoru k požáru.

Po havárii bylo v nitrátorech instalováno pomocné míchání stlačeným vzduchem, jež se uvádělo v činnost při poruše mechanického míchání.

Nitrace směsí sloučenin

Za druhé světové války vyráběli Němci směsi nitrosloučenin (na př. směs trinitrotoluenu s trinitroxylem nebo směs trinitrotoluenu s tetrylem, díl III) nitrací směsí příslušných níže nitrovaných sloučenin. Nitrovaly se tedy směsi mononitrotoluenů s mononitroxylem ve dvou stupních na směsi trinitrosloučenin. Tak se vyráběl produkt obsahující 20 % trinitroxylenu a 80 % trinitrotoluenu.

Směs složená ze 45 dílů trinitroxylenu a 50 dílů tetrylu byla připravována tak, že se v příslušném poměru míchal mononitroxylem s dinitromethylanilinem a tato směs se pak nitrovala. Do nitračního produktu se přidával tritol, aby vznikla směs 45 % trinitroxylenu, 50 % tetrylu a 5 % tritolu. Směs tající při 80 °C se nemusí rafinovat roztokem bikarbonátu sodného (jako u tritolu), stačí praní horkou vodou. Směs je hodnotným materiálem, plně nahrazujícím tritol.

NITRODERIVÁTY POLYMERŮ

Za druhé světové války se mnoho autorů zabývalo hledáním plně syntetických polymerů pro výbušinářské účely, které by mohly nahradit polosyntetický polymer - nitrocelulosu.

Tyto výzkumy souvisí s velkým rozvojem chemie plastických hmot, který nastal těsně před druhou světovou válkou a stále se velmi intenzivně rozvíjí.

Nitropolystyren

Nitrací polystyrenu se zabývali již roku 1845 Blyth a Hofmann. Působili horkou kyselinou dusičnou na sklovitý polystyren, připravený ze styrenu nerostného původu (z pryskyřice styraxu). Připravili produkt, který obsahoval 10,6 % dusíku.

Během druhé světové války obnovilo tyto výzkumy několik autorů. Bachman se svými spolupracovníky (1947) nitroval polystyren kyselinou dusičnou (spec. váha 1,50 g/cm³) a podle teploty nitrace připravoval různé znitrovaný produkt :

při teplotě 50 °C obsahoval produkt 10,0 % N a

při teplotě 150 °C obsahoval 11,2 % N.

Podrobně studoval tyto reakce Zenftman (1900), který potvrdil, že se působení kyseliny na polystyren může omezit pouze na znitrování povrchu zrn polymeru. Uvnitř zrn zůstává neznitrovaná látka. Nutnou podmínkou pro úplné znitrování polystyrenu je volba takového složení nitrační směsi, aby se v ní polymer rozpouštěl. Zenftman zjistil, že se polystyren rozpouští v nitračních směsích, jejichž složení je v rozmezí

od bezvodé

I

HNO₃ 70 %

H₂SO₄ 30 %

po zředěnou

II

HNO₃ 76 %

H₂SO₄ 12 %

H₂O. 12 %

Při použití I. nitrační směsi lze připravit produkt obsahující 14,4 % N. Směs II. typu dává produkt s obsahem 9,4 % N.

Polystyren se nitruje takto:

Do směsi obsahující

HNO₃ 73 %

H₂SO₄. 26,5 %

H₂O. 0,5 %

se sype jemně rozemletý polystyren, při čemž se udržuje teplota 18 °C (chlazením). Poměr polystyrenu ke kyselině je 1 : 20. Po vsypání polymeru stoupne teplota na 20 °C. Hodinovým mícháním se polymer úplně rozpustí v kyselině.

Po uplynutí 4 hodin od počátku nitrace se roztok vlije do vody. Nitropolystyren se vyloučí ve formě vláken, která se promyjí vodou, rozmělní v kulovém mlýnu a perou horkou vodou (30-95 °C). Ze 100 g polystyrenu se připraví asi 33 g znitrovaného produktu s obsahem 13,4 % N.

Analyticky je dokázáno, že i nejenergičtější nitraci se do benzenového jádra polystyrenu vpraví pouze dvě nitroskupiny. Oxydace nitropolystyrenu (MnO₂ v kyselině sírové) na příslušné kyseliny nitrobenzenové ukazuje, že benzenový kruh je substituován v poloze 4 a 2,4-. Z toho vyplývá, že během nitrace polystyrenu vstupují nitroskupiny nejdříve do polohy para vzhledem k vinylové skupině a teprve potom se dále nitruje část benzenového jádra v poloze ortho.

Polystyren podléhá při nitraci částečně degradaci, jejíž stupeň závisí na podmínkách nitrace a která je zvláště značná na počátku nitrace.

Nitropolystyren se rozpouští v 90 %ní kyselině dusičné, nitroglycerinu, nitrobenzenu a cyklohexanonu.

Nitropolystyren hoří, aniž taje. Proto mohli Zenftman a MacLean (1951) navrhnout jeho použití místo nitrocelulosity v bezdýmých praších.

Médard (1952) prozkoumal výbušinářské vlastnosti nitrovaného polystyrenu s obsahem 13,9 % N, což je směs asi 90 % dinitro- a 10 % mononitrosloúčeniny. Srovnáním výsledků dokázal, že nitropolystyren je výbušinou slabší a méně citlivou na náraz než dinitrotoluen.

Nitropolystyren hustoty 0,25 v ocelové trubce průměru 36-42 mm má detonační rychlost necelých 1510 m/s.

Malá hustota nitropolystyrenu je způsobena “kyprou” konsistencí této látky. Médard navrhoval její použití k výrobě důlních amonoledekových trhavin malé hustoty a tedy i menší brisance. Vlastnosti uvedených směsných trhavin charakterisují tyto hodnoty:

	I	II
Nitropolystyren	15 %	12,75 %
Dusičnan amonný	85 %	72,75 %
Chlorid sodný	-	15 %
Hustota	0,6	0,72
Výduť v olověném bloku (pro kyselinu pikrovou 100)	-	120
Detonační rychlost	-	2720 m/s

NITRODERIVÁTY CHLORBENZENU

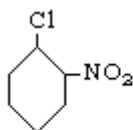
Nitroderiváty aromatických halogensloučenin nemají kromě několika výjimek výbušinářské použití, jsou však důležitými polotovary pro výrobu výbušin. Nejdůležitější je **1-chlor-2,4-dinitrobenzen**, vhodný pro výrobu mnoha produktu organického průmyslu.

Chlornitrosoučineniny se připravují téměř výlučně nitrací příslušných chloruhlovodíků. Chlor v aromatickém jádře usnadňuje vstup nitroskupinám, nikoliv však v takové míře, jako na př. methylová skupina. Chlorbenzen se tedy nitruje snadněji než benzen, ale obtížněji než toluen. Proto je možno přímou nitrací připravit trinitroderivát, t. zv. pikrylchlorid. Tato možnost vyvolala na jistou dobu zájem o pikrylchlorid jako výbušinu. Skutečně se vyráběl i používal v Německu po první světové válce, nenabyl však trvalejšího významu jako trhavina hlavně pro nadměrnou reaktivnost a snadný vznik kyseliny pikrové a pikrátů (reakcí s kovy). Určité použití jako trhaviny měly rovněž za první světové války nitroderiváty *p*-dichlorbenzenu (str. 224).

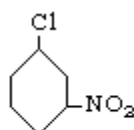
První zprávy o nitraci chlorbenzenu pocházejí už z roku 1862 (Riche). Později tyto reakce zkoumal Sokolov 1866 a Holleman s de Bruinem (1900). Jungfleisch popsal již roku 1868 přípravu chlordinitrobenzenu z *o*- nebo *p*-chlornitrobenzenu. Laubenheimer (1874-1876) zkoumal produkty nitrace *m*-chlornitrobenzenu a Ostromyšlenskij (1908) objasnil strukturu produktů, které dostal Jungfleisch, t. j. 1,2,4- a 1,2,6-chlordinitrobenzen. Továrna v Griesheimu (1894) popisuje výrobu chlortrinitrobenzenu přímou nitrací chlorbenzenu.

Mononitroderiváty chlorbenzenu

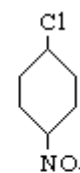
Známe tři isomery chlornitrobenzenu: ortho, meta a para:



bod tání 32,5 °C
bod varu 245 °C



bod tání 46 °C
bod varu 235 °C



bod tání 83 °C
bod varu 242 °C

Isomery ortho a para vznikají při nitraci chlorbenzenu. Čím vyšší je teplota nitrace, tím více isomeru ortho vzniká.

Podle Hollemana a de Bruina vzniká

při teplotě 0 °C 30,1 % isomeru ortho a 69,9 % isomeru para,

při teplotě 30 °C 26,9 % isomeru ortho a 73,1 % isomeru para.

Vyšší teplota podporuje tvorbu malého množství *m*-chlornitrobenzenu (technicky se připravuje hlavně chlorací nitrobenzenu za přítomnosti chloridu železitého).

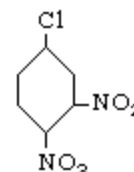
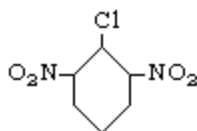
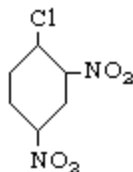
p-Chlornitrobenzen je výchozí látkou k přípravě velmi čistého 1,2,4-chlordinitrobenzenu, kdežto směs *o*- i *p*-chlornitrobenzenu dává směs dvou isomerních 1,2,6- a 1,2,4-dinitrochlorderivátů (viz schema na str. 222).

Isomery chlornitrobenzenu jsou silně jedovaté. Velká tense par těchto látek způsobuje, že v letních měsících nebo v teplých místnostech je v atmosféře obsaženo dostatečné množství par k vyvolání otrav, jež často bývají i smrtelné. Podle Lazareva (1951) je největší přípustná koncentrace chlornitrobenzenu ve vzduchu 0,001 mg/l.

Silné otravy se projevují podobně jako otravy nitrobenzenem. Podle Lazareva začínají poruchami nervové soustavy, oslabením nebo zánikem reflexů, křečovými záchvaty nebo těž podrážděním pokožky.

Dinitroderiváty chlorbenzenu

Z šesti známých isomerů chlordinitrobenzenu jsou nejdůležitější deriváty 1,2,4- a 1,2,6-, protože jsou hlavními produkty nitrace chlorbenzenu. 1,2,4-Chlordinitrobenzen vzniká nitrací *o*- i *p*-chlornitrobenzenu a 1,2,6-chlordinitrobenzen nitrací isomeru ortho. Jistý význam má též isomer 1,3,4-, který vzniká při nitraci *m*-chlornitrobenzenu :



Všechny tyto látky existují v několika krystalických formách, lišících se mezi sebou bodem tání. Isomer 1,2,6- je znám ve formě α (bod tání 92 °C) a β (bod tání 40 °C), isomer 1,3,4- ve formách α (bod tání 36,3 °C), β (bod tání 37,1 °C) a γ (bod tání 28 °C).

Fyzikální vlastnosti

1,2,4-Chlordinitrobenzen se vyskytuje ve třech krystalických formách. Z kyseliny dusičné (62 %ní) nebo z alkoholu krystaluje stálá modifikace a (bod tání 53,4 °C). Nestálá modifikace b (bod tání 43 °C) vzniká podle Ostromyšlenského při vylučování z roztoku v koncentrované kyselině dusičné vodou. Tvoří se také při rychlejším chlazení roztavené látky.

Byla též zjištěna další nestálá modifikace γ s bodem tání 27 °C (Müller, 1914). Rozpustnost 1,2,4-chlordinitrobenzenu v různých rozpouštědlech (Desvergues, 1931) je uvedena v tab. 40.

1,2,4-Chlordinitrobenzen se těžko rozpouští v kyselině sírové menší koncentrace než 80 %ní.

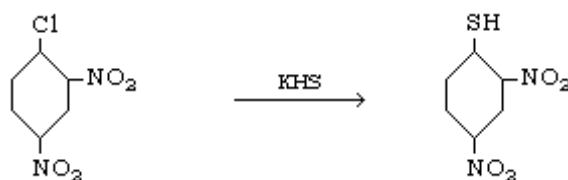
Chemické vlastnosti

Vzhledem k nitroskupině je chlor v poloze ortho nebo para velmi reaktivní, takže se dá snadno substituovat. Četné příklady těchto reakcí pro přípravu výbušnin budou uvedeny dále, na př. výroba dinitrofenolu, dinitroanisolu, hexanitrodifenylaminu, hexanitrodifenylnsulfonu, dinitroanilinu, tetrylu atd. Dinitrochlorbenzen dává působením sirníku sodného a síry sirná barviva. Působením disulfidu sodného vzniká tetranitrodifenylnsulfid (str. 303).

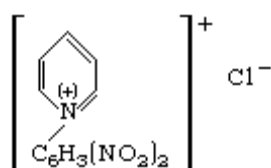
Rozpustnost 1,2,4-chlordinitrobenzenu

Rozpouštědlo	Ve 100 g rozpouštědla se rozpustí			
	1,2,4-chlordinitrobenzenu, g			
	při 15 °C	°C	g	při 100 °C
Voda	0,0008	50	0,041	0,159
Methylalkohol	11,226	32	32,37	
Ethylalkohol abs.	8,246	32,5	18,89	
Ethylether	23,517	30,5	128,13	
Aceton	267,9	30	581,0	
Ethylacetát	119,4	50	287,5	
Chloroform	102,76	32	210,0	
Tetrachlormethan	3,851	31	28,87	
Sirouhlík	4,212	-	-	
Benzen	158,43	31	359,64	
Toluen	139,89	31,5	282,55	
Pyridin	2,633	20	20,85	

Alkoholický roztok KHS vede ke tvorbě dinitrothiofenolu:

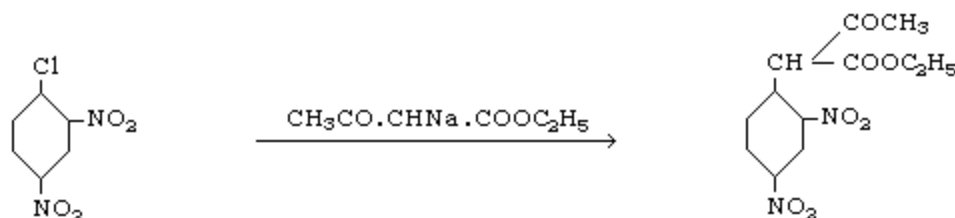


Chlordinitrobenzen reaguje s pyridinem za vzniku chloridu dinitrofenylpyridinu :

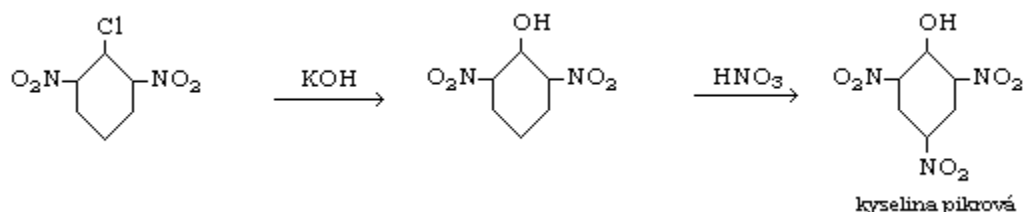


Isomer 1,2,6- bývá příměsí technického 1,2,4-chlordinitrobenzenu, který byl připraven nitrací směsi *o*- i *p*-chlornitrobenzenu.

1,2,6-Chlordinitrobenzen se liší některými chemickými vlastnostmi od isomeru 1,2,4-. Podle Borscha a Rantscheffa (1911) reaguje pouze isomer 1,2,4- se sodnou solí acetoctanu, kdežto isomer 1,2,6- nereaguje:



Strukturu isomeru 1,2,6 objasnil Ostromyšlenskij podle reakcí



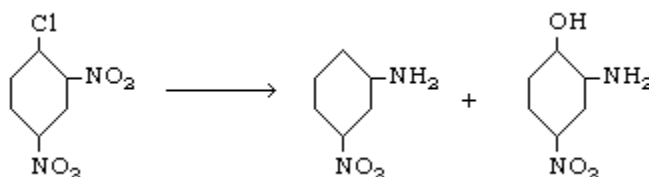
Při použití dinitrochlorbenzenu k výrobě výbušnin se obvykle produkt reakce chlornitrobenzenu (na př. dinitroanisol, dinitrodifenylamin) dále nitruje. Oba isomery, 1,2,6- i 1,2,4-, dávají též trinitroderivát 1,2,4,6-chlortrinitrobenzen. Dělení isomerů ortho a para, ani příprava čistého isomeru 2,4 tedy není pro tento účel nutná.

Přítomnost dvou dinitroisomerů však někdy znesnadňuje kontrolu výroby (sleduje-li se průběh reakce měřením bodu tání produktu). V takových případech se oddělí *o*-chlornitrobenzen od *p*-chlornitrobenzenu a nitruje se jeden z nich, čímž se získá čistý 1,2,4-chlordinitrobenzen.

Isomery dinitrochlorbenzenu jsou silně jedovaté. Na pokožce způsobují ekzémy. Smirjagin a Šapiro udávají (podle Lazareva, 1951), že z 54 dělnic, jejichž nechráněné ruce byly při práci ve styku s kapalinou obsahující sotva 0,003 % 1,2,4-chlordinitrobenzenu, se po měsíci u 52 dělnic objevil silný ekzém, který u nich způsobil ztrátu pracovní schopnosti po dobu 8 až 23 dnů i déle. Těžké choroby kůže mohou vzniknout též vdechováním par zahřáté látky nebo jejího prachu. Největší dovolená koncentrace chlornitrobenzenu v atmosféře je podle Lazareva 0,001 mg/l.

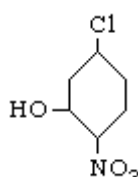
Otravy chlornitrobenzenem se - kromě chorob pokožky - podobají otravám dinitrobenzenem. Dochází k celkovému oslabení, cyanose, zmenšení počtu červených krvinek, poruchám funkce zažívacích orgánů a srdce. Vyléčení je často velmi obtížné, zvláště když jde o zažívací orgány a srdce. Choroby pokožky se léčí poměrně snadno.

1,2,4-Chlordinitrobenzen se v živém organismu mění na *m*-nitranilin a nitroaminofenol:



Obě látky se zjišťují kolorimetricky po diazotaci a kopulaci s *a*-naftolem.

Nitrace chlorbenzenu bývá provázena oxidačními reakcemi a vznikem fenolů, na př. 1-chlor-4-nitro-5-hydroxybenzenu (2-nitro-5-chlorfenolu)



v množství asi 0,1 %.

Chlordinitrobenzen mohou též znečišťovat chlornitrobenzeny (zplodiny neúplné nitrace) a *m*-dinitrobenzen, pocházející z chlorbenzenu znečištěného benzenem.

Výroba mononitroderivátů a dinitroderivátů chlorbenzenu

Nitrace chlorbenzenu na *o*- a *p*-chlornitrobenzen

Uvádíme metodu nitrace chlorbenzenu na *o*- a *p*-chlordinitrobenzen, které se používá v Griesheimu. Do litinového nitrátoru se předloží 6530 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO ₃	30 %
H ₂ SO ₄	56 %
H ₂ O.	14 %

Za míchání se pozvolna přivádí 3500 kg chlorbenzenu (musí být velmi čistý, s bodem varu 132 °C a s rozmezím destilace 0,5 °C) z extrakce (jak bude dále popsáno). Z počátku se udržuje teplota na 40 °C a ke konci stoupne na 55 °C. Obsah nitrátoru se pak po další 2 hodiny vyhřívá na 70-80 °C, načež se vypustí do separátoru vyloženého kyselinovzdornými keramickými deskami. Po separaci produktu se spodní vrstva kyselin vypustí do zvláštní nádoby s míchadlem, kde se míchá s chlorbenzenem, určeným k

nitraci následující šarže (chlorbenzen extrahuje část chlornitrobenzenu rozpuštěného v kyselině a zbytky kyseliny dusičné i kysličníků dusíku).

Olejovitá vrstva chlornitrobenzenu se promyje nejdříve vodou, pak roztokem uhličitanu sodného a opět vodou. Suší se zahříváním ve vakuu. Vysušení produktu musí být dokonalé, aby se zabránilo korosi krystalisátorů. Touto methodou se připraví 4850 kg surového chlornitrobenzenu s bodem tání 52 °C, což je 98 % z theoretického výtěžku.

Dělení isomerů

V Leverkusen se *o*-chlornitrobenzen odděluje od *p*-chlornitrobenzenu krystalisací. Větší šarže (do 14000 - 15000 l) surového chlornitrobenzenu se zpracovávají v krystalisátoru vybaveném dvěma hady (obsah aparátu 15 m³, chladicí plocha hadů 600 m²). Hady jsou navzájem odděleny děrovaným pláštěm. Krystalisátor se naplní horkým (80-100 °C) surovým chlornitrobenzenem. Produkt se 25 hodin ochlazuje na teplotu 20 °C a potom se kohoutem na dně krystalisátoru vypustí tekutá eutektická směs (6000-7000 l), což trvá asi 8 hodin. Krystalický zbytek se v krystalisátoru třikrát promyje methyllalkoholem (po 2000 - 4000 l). K prvnímu promytí se použije alkoholu, kterým bylo již dvakrát promýváno. Druhé promývání se provádí alkoholem jednou použitým a třetí čerstvým (destilovaným) alkoholem. Třikrát použitý methyllalkohol se destiluje a opět se vrací k promývání. Zbytek po destilaci alkoholu se přidá k tekuté eutektické směsi.

Zbytek v krystalisátoru je čistý technický *p*-chlornitrobenzen s bodem tuhnutí 82-82,6 °C (nevyhovuje-li této podmínce, musí se v promývání pokračovat).

Tekutá eutektická směs se destiluje za sníženého tlaku (asi 10 mm Hg v jímadle destilátu) při teplotě 180 °C na spodním patře kolony a 100-120 °C v deflegmátoru. Nejdříve destiluje I. frakce, která obsahuje chlorbenzen a isomery chlornitrobenzenu (hlavně *m*-chlornitrobenzen). Další frakce (II.) je bohatá na *p*-chlornitrobenzen. Hlavní frakce (III.) má bod tání z počátku 35 °C a ke konci 28 °C. Obsahuje 90 % *o*-chlornitrobenzen.

Z I. frakce se vydestiluje směs obsahující 72 % *m*-chlornitrobenzenu a 28 % *p*-chlornitrobenzenu. Hydrolysou hydroxydem sodným se změní isomer para v *p*-nitrofenol a isomer meta zůstává nezměněn.

II. frakce se zpracovává opět krystalisací.

Ze **III. frakce** se oddělí *o*-chlornitrobenzen krystalisací při pozvolném osmdesátihodinovém ochlazení na 15-18 °C.

Krystalický materiál se nepromývá methylalkoholem. Produkt má bod tání asi 32 °C. Matečný lough III. frakce se přidává k loughům z první krystalisace.

V Griesheimu se používá podobné metody dělení isomerů, ale nepromývá se methylalkoholem, nýbrž chlorbenzenem.

Nitrace *p*-chlornitrobenzenu na 1,2,4-chlordinitrobenzen

Při nitraci *p*-chlornitrobenzenu na 1,2,4-chlordinitrobenzen podle metody používané v Griesheimu se postupuje takto: Litinový nitrátor na 8 m³ s duplikátorem a olověným hadem se naplní 4500 kg roztaveného *p*-chlornitrobenzenu (bod tuhnutí 82,4 °C) a za současného chlazení a míchání se přidává 5700 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 35 %

H₂SO₄ 65 %

Nitrovat se začíná při 95 °C, po zahájení reakce se však teplota sníží na 45-55 °C. Po přidání celého množství kyseliny dusičné se 2 hodiny míchá obsah nitrátoru při teplotě 65 °C. Nitrace je ukončena tehdy, když bod tuhnutí vzorku vysušeného produktu dosáhne 49,6 °C.

Obsah aparátu se pak ochladí na 55-60 °C, zředí se 1000 kg vody, rozmíchá se a ponechá v klidu. Potom se dolní vrstva - odpadní kyselina - vypustí a smíchá se s chlorbenzenem, čímž se z kyseliny extrahují kyslíčníky dusíku a nitrosloučeniny. Chlorbenzenu se pak použije k nitraci na chlornitrobenzen (jak již bylo popsáno) a odpadní kyselina se zkoncentruje na koncentrovanou kyselinu sírovou.

Vrstva nitrolátek se promývá nejdříve teplou vodou, pak teplým zředěným roztokem uhličitanu sodného a znovu teplou vodou. Promytá nitrosloučenina se suší zahříváním ve vakuu. Ze 100 kg *p*-chlornitrobenzenu se připraví 128,5 kg 1,2,4-chlordinitrobenzenu, což odpovídá 98,5 % theoretického výtěžku.

Nitrace chlorbenzenu na chlordinitrobenzen

Chlorbenzen se nitruje na chlordinitrobenzen bez dělení isomerů chlornitrobenzenu (Griesheim) dvoustupňově v jednom nitrátoru.

Mononitrace. 3000 kg chlorbenzenu, vroucího v rozsahu 0,8 °C, se smísí s odpadní kyselinou z dinitrace, která obsahuje 78 % H₂SO₄. Do roztoku se za míchání a chlazení přidá 1850 kg nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 87 - 88 %

H₂SO₄ 11 %

Teplota je 40-55 °C. Obsah se pak vyhřívá na 70 °C a při této teplotě se 2 hodiny míchá. Po skončení nitrace se zastaví míchadlo, kapalina se rozdělí a do zásobníku se vypustí dolní vrstva odpadní kyseliny, která obsahuje 70 % H₂SO₄. V zásobníku (obsahu 13 m³), vyloženém kyselinovzdornou vyzdívkou, se kyselina promyje chlorbenzenem. Chlorbenzen s extrahovaným chlornitrobenzenem se dopravuje na nitraci a kyselina zbavená nitrolátek ke koncentraci.

Dinitrace. 5100 kg nitrační směsi mající složení

HNO₃ 35 %

H₂SO₄ 65 %

natéká za míchání do nitrátoru, v němž je předložen chlornitrobenzen. Chlazením se udržuje teplota 50-55 °C.

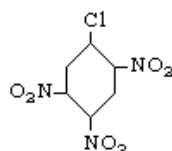
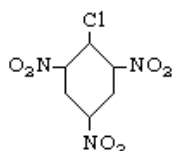
Obsah se pak vyhřeje na 70 °C a 2 hodiny se míchá při 70-80 °C. Nitrace je ukončena tehdy, když bod tuhnutí odebraného vzorku nitrosloučeniny dosáhne 47,6 °C. Alkalisovaný vzorek nesmí po destilaci s vodní parou charakteristicky páchnout po *o*-nitrofenolu. Obsah nitrátoru se po dokončení nitrace ochladí na 50 °C, při této teplotě se zředí 390 kg vody a nechá v klidu separovat. Dolní vrstva odpadní kyseliny obsahuje 78 % H₂SO₄; používá se jí k mononitraci.

Chlordinitrobenzen (horní vrstva) se nejdříve promyje teplou vodou, potom teplým zředěným roztokem uhličitanu sodného a nakonec teplou vodou do úplného odstranění kyseliny. Produkt se suší zahříváním ve vakuové nádobě na 20 m³.

Ze 100 dílů chlorbenzenu se vyrobí 175 dílů chlordinitrobenzenu s bodem tuhnutí 47,6 °C, což se rovná 97,5 % theoretického výtěžku.

Trinitroderiváty chlorbenzenu

Ze známých trinitroderivátů benzenu má největší význam 1-chlor-2,4,6-trinitrobenzen (bod tání 81,5-83 °C), t. zv. **pikrylchlorid**, a dále 1-chlor-2,4,5-trinitrobenzen (bod tání 116 °C):



Pikrylchlorid

1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzen (pikrylchlorid) připravil Pisani roku 1854 působením fosforpentachloridu na kyselinu pikrovou. Obdobně jej připravil Ullmann (1908) působením toluensulfochloridu na kyselinu pikrovou. Tyto metody mají pouze theoretický význam. V Griesheimu (1894) byla pro výrobu vypracována prakticky použitelná metoda, založená na nitraci 1-chlor-2,4-dinitrobenzenu: V Německu byl tento způsob zaveden za první světové války.

Podle Desvergnese se při uvedené metodě postupovalo takto: 100 dílů chlordinitrobenzenu se rozpustilo v 200 dílech 40 %ního olea. Do tohoto roztoku byla přidávána směs 400 dílů bezvodé kyseliny sírové a 300 dílů 94 %ní kyseliny dusičné a zahřívala se za míchání na teplotu 150 °C, která se udržovala 3 hodiny. Následovalo ochlazení produktu, krystalisace, filtrace a promývání chladnou vodou.

Podle Desvergnese (1918-1922), Franklanda a Garnera (1920) je možno nitrovat chlordinitrobenzen za použití menšího množství kyseliny dusičné při zvětšeném obsahu kyseliny sírové. Tento způsob zajišťuje větší výtěžky a lepší čistotu produktu.

Desvergnés navrhl dále nitraci roztoku 100 dílů chlordinitrobenzenu ve 200 dílech 40 %ního olea směsí 560 dílů kyseliny sírové (100 %ní) se 150 díly kyseliny dusičné (93 %ní) při teplotě 150 °C.

Frankland a Garner rozpouštějí 100 dílů chlordinitrobenzenu v 750 dílech kyseliny sírové (100 %ní) a do tohoto roztoku přidávají 125 dílů kyseliny dusičné (93%ní).

Srovnáme-li tyto tři metody, vidíme, že největší výtěžky dává podle Desvergnese poslední metoda.

Methoda	Theoretický výtěžek, %	Bod tání produktu, °C
Griesheim	55	65
Desvergnés	82,5	75,8
Frankland a Garner	85	76

Fyzikální vlastnosti

Pikrylchlorid je ve vodě málo rozpustný: ve 100 dílech vody se rozpouští 0,0178 dílu při teplotě 15 °C a 0,346 dílu při 100 °C.

Při rozpouštění v teplé vodě podléhá částečné hydrolyse na kyselinu pikrovou. Rozpustnost pikrylchloridu v organických rozpouštědlech je uvedena v tab. 41.

Tabulka 41

Rozpustnost pikrylchloridu v organických rozpouštědlech

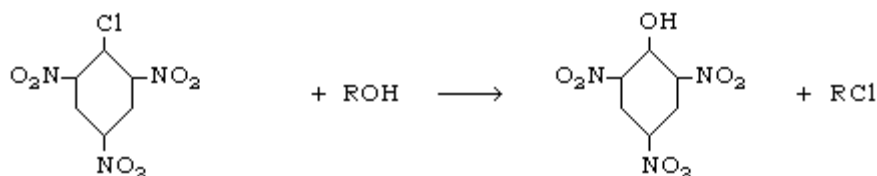
(g/100 g rozpouštědla)

Rozpouštědlo	Při teplotě	
	17 °C	50 °C
Methylalkohol	10,24	34,8
Ethylalkohol (bezvodý)	4,48	15,1
Ether	7,23	10,6
		(při teplotě 31 °C)
Ethylacetát	91,5	238,35
Aceton	212,0	546,4
Chloroform	12,36	233,4
Tetrachlormethan	0,56	2,45
Benzen	36,39	428,1
Toluen	89,44	321,1

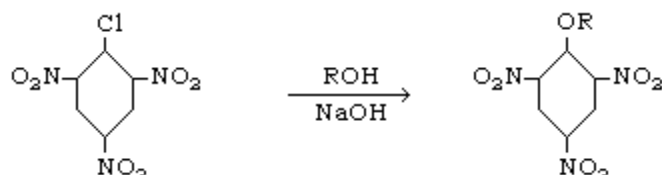
Specifická váha roztaveného i tuhého pikrylchloridu je podle Kasta 1,76 g/cm³.

Chemické vlastnosti

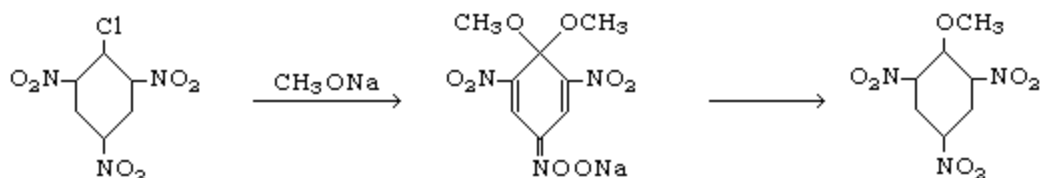
Chlor v pikrylchloridu je velmi reaktivní. O hydrolyse teplou vodou byla již zmínka; z pikrylchloridu však může vznikat také kyselina pikrová působením alkoholu :



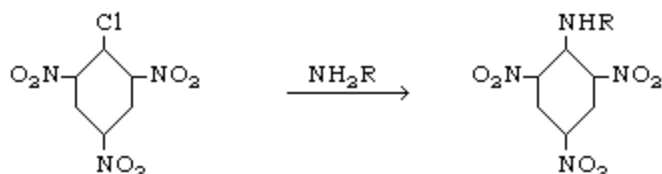
Použije-li se alkoholu za přítomnosti hydroxydu sodného (nebo draselného nebo vápenatého), vznikají příslušné ethery kyseliny pikrové:



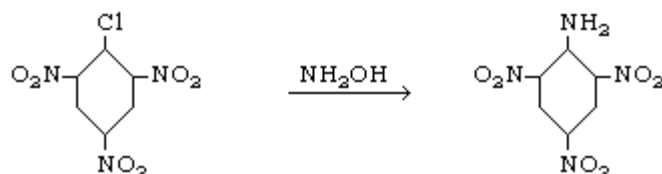
Stejně sloučeniny se tvoří působením příslušného alkoholátu, přechodně však vzniká adiční produkt :



Působením amoniaku nebo aminů na pikrylchlorid vzniká pikramid nebo jeho deriváty.



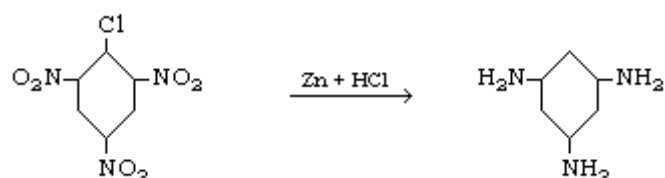
Zajímavá je reakce pikrylchloridu s hydrochloridem hydroxylaminu. Podle Borschova pozorování (1923) se místo derivátu fenyhydroxylaminu tvoří pikramid :



Působením hydroxylaminu má vzniknout v přítomnosti octanu sodného dinitrodinitrosobenzen (Nietzky a Dietschy, 1901, str.316.)

Pikrylchlorid může být výchozí látkou k přípravě trinitrobenzenu (str.101).

Energickou redukcí pikrylchloridu vzniká triaminobenzen (Flesch,1897).



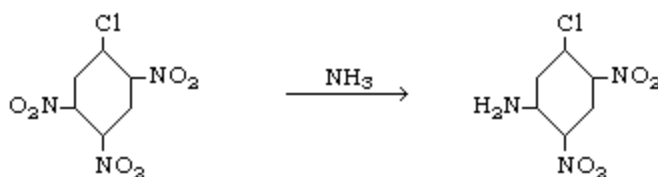
Pikrylchlorid je jedovatý asi jako chlordinitrobenzen, ale jeho účinky jsou poněkud slabší.

Pikrylchlorid dává adiční sloučeniny s aromatickými uhlovodíky - naftalenem, anthracenem, acenaftenem, fluorenem, fenanthrenem a pod.

Podle Jefremova (1945) tvoří s 1,2,4-chlordinitrobenzenem adiční sloučeninu (v molovém poměru 1 : 1) s bodem tání 31,2 °C.

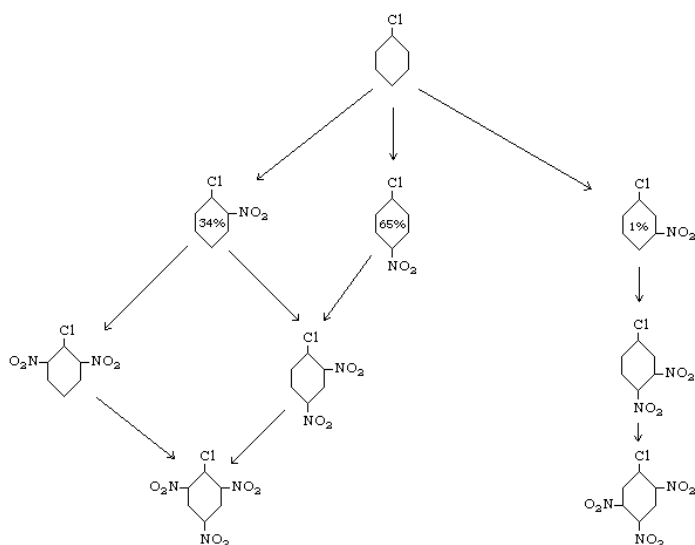
Isomer pikrylchloridu 1-chlor-2,4,5-trinitrobenzen vzniká nitrací 1-chlor-3,4-dinitrobenzenu kyselinou dusičnou ve 40 %ním oleu při teplotě 140-150 °C.

Nitroskupina vázaná v poloze ortho a para je ve srovnání s jinými nitroskupinami reaktivnější než chlor. Produktem působení na př. amoniaku je chlordinitroanilin :



Chlor v 1-chlor-2,4,5-trinitrobenzenu je reaktivní teprve za vyšších teplot.

Chlorbenzen se nitruje na trinitroderiváty podle tohoto schématu:



Thermochemické a výbušinářské vlastnosti

Desvergues prozkoumal výbušinářské vlastnosti **1-chlor-2,4-dinitrobenzenu** v manometrické bombě. Srovnáním hodnot a jinými dinitrosloučeninami zjistil při hustotě 0,25 tyto tlaky:

pro chlordinitrobenzen 2016 kg/cm²

pro chlordinitrofenol 2084 kg/cm²

pro dinitrobenzen 2194 kg/cm²

Podle těchto pokusů má chlordinitrobenzen poněkud slabší výbušinářské vlastnosti než dinitrobenzen.

Pokusy použít chlordinitrobenzen ve směsi s kyselinou pikrovou k plnění munice měly negativní výsledek.

Nitroderiváty dichlorbenzenu a trichlorbenzenu

Ve výbušinářské praxi mají určitý význam pouze nitroderiváty *p*-dichlorbenzenu a 1,3,5-trichlorbenzenu.

Nitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

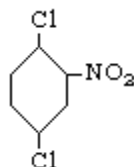
Z isomerů dichlorbenzenu je nejdůležitější *p*-dichlorbenzen. Vzniká ve značném množství při chloraci benzenu na chlorbenzen. Ostatní isomery se vyskytují v menším množství.

Mononitroderiváty a dinitroderiváty připravil nejdříve Jungfleisch (1868). Koerner (1874) zjistil, že produkt dinitrace *p*-dichlorbenzenu je směsí dvou isomerů - α a β . Morgan a Norman (1902) objevili ještě isomer γ . Přípravu a vlastnosti všech tří isomerů prostudoval Holleman (1920).

Koncem první světové války se v USA používalo *p*-dichlordinitrobenzenu pod názvem "parazol" k plnění munice. Vlivem velkého obsahu chloru v molekule vzniká při výbuchu dráždivý plyn. Tato vlastnost byla pravděpodobně příčinou toho, proč se této poměrně málo brisantní výbušiny používalo.

Mononitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

1,4-Dichlor-2-nitrobenzen (bod tání 55 °C, bod varu 267 °C) připravil Jungfleisch nitrací *p*-dichlorbenzenu

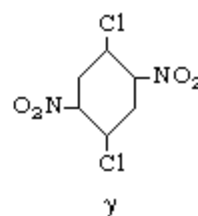
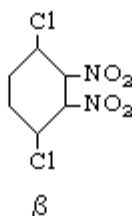
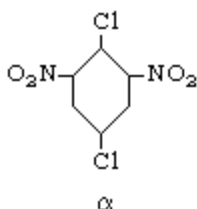


Ve velmi čistém stavu jej isolovali Beilstein a Kurbatow (1876) z produktů chlorace nitrobenzenu (vedle *o*- a *m*-chlornitrobenzenu) za přítomnosti chloridu antimonitého.

Surový produkt bývá znečištěn stopami chlorpikrinu.

Dinitroderiváty *p*-dichlorbenzenu

Známe tři isomery: α (bod tání 106 °C), β (bod tání 101 °C, bod varu 318 °C) a γ (bod tání 119 °C). Nitroskupiny jsou v polohách 2,6- (čili 3,5-), 2,3- a 2,5- (čili 3,6-)



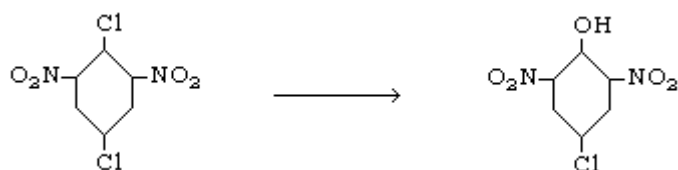
Hlavním produktem nitrace *p*-dichlorbenzenu je isomer 2,6-. V menším množství vzniká isomer 2,3- a ještě méně je isomeru 2,5-.

Bod tání surového produktu kolísá v rozmezí od 60 do 80 °C. Takový produkt obsahuje stopy chlorpikrinu.

Podle tvrzení MacLeoda, Pfunda a Kilpatricka (1922) dávají isomery 2,8- a 2,5- adiční sloučeniny (v poměru 3 : 2) s bodem tání 81 °C. Jsou silně toxické (Voegtlin, 1920).

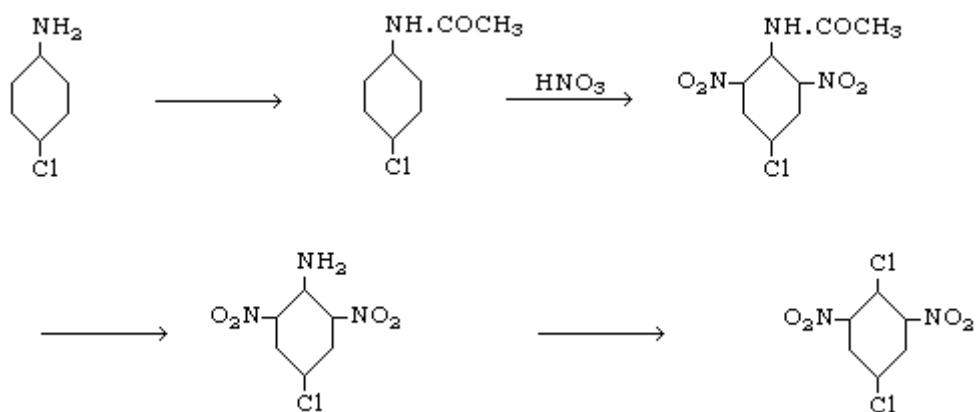
1,4-Dichlor-2,6-dinitrobenzen je látkou špatně rozpustnou ve vodě a chladném alkoholu. Snadno se však rozpouští v horkém alkoholu a ve většině organických rozpouštědel.

Jeden z atomů chloru (v sousedství nitroskupin) je velmi reaktivní a dá se snadno nahradit jinou skupinou. Proto na příklad působením vodného roztoku uhličitanu sodného na tuto látku vzniká chlordinitrofenol:



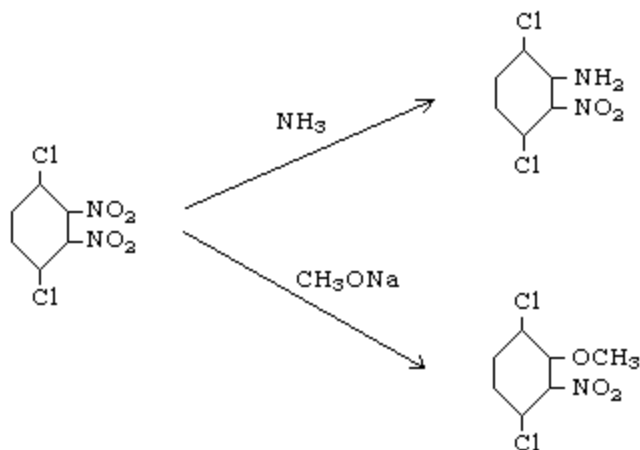
Působením amoniaku nebo aminů vznikají běžným způsobem příslušné aminy podle druhu chlornitrosloučeniny.

Holleman připravil čistý 1,4-dichlor-2,6-dinitrobenzen tímto postupem :

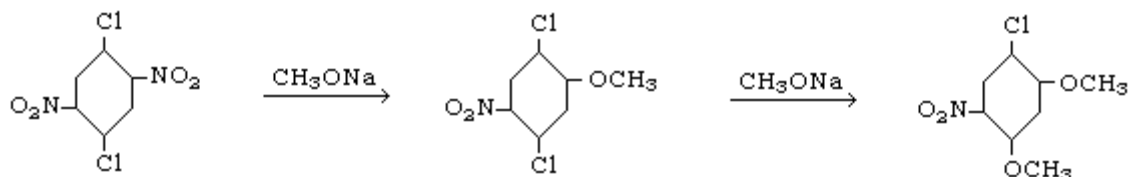


Reaktivnost nitroskupiny v isomerech **1,4-dichlor-2,3-dinitrobenzenu** a **1,4-dichlor-2,5-dinitrobenzenu** je pozoruhodná, ježto je větší než reaktivnost atomu chloru.

Koerner (1874) zjistil, že dinitroisomer se skupinami -NO_2 v polohách 2,3- se mění amoniakem v dichlornitranilin. Holleman uvádí, že vlivem alkoholátu sodného vzniká dichlornitroanisol :

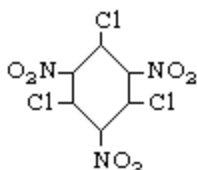


Podle Hollemana se v prvním stupni reakce chová podobně i isomer 2,5-. Teprve po delším působení alkoholátu podléhá substituci atom chloru za vzniku derivátu resorcinu



Trinitroderiváty trichlorbenzenu

1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzen (bod tání 187 °C) se připravuje nitrací 1,3,5-trichlorbenzenu bezvodou kyselinou dusičnou a oleem (Jackson a Wing, 1887); podle Ryna (1926) jsou však výtěžky malé.



Jako samostatná výbušina nemá tato sloučenina význam, protože 1,3,5-trichlorbenzen je drahou surovinou. Připravuje se chlorací anilinu s následující diazotací a redukcí alkoholem. Může se ho však použít, k výrobě výbušin velmi vhodných jako traskaviny: trinitrotriazidobenzenu (díl III.) nebo výkonné trhaviny - trinitrotrimethynitraminobenzenu (díl III.). V Německu se uplatnil jako insekticidní prostředek.

Výroba 1,3,5-trichlor-2,4,6-trinitrobenzenu

Při výrobě tohoto derivátu trichlorbenzenu methodou používanou v Griesheimu se postupuje takto:

Reaktor se naplní 980 kg 30 %ního olea a během 1 hodiny se přidá 100 kg tuhého trichlorbenzenu. Během další hodiny se obsah zahřeje na 100 °C, načež se 2-3 hodiny míchá za stálé teploty 100 °C. Ke konci míchání nastává sulfonace. Důkazem ukončení reakce je úplná rozpustnost odebraného vzorku ve vodě.

Obsah reaktoru se pak ochladí na 50 °C a během 4 hodin se přidá 300 kg 99 %ní kyseliny dusičné. Při tom stoupá teplota na 100 °C. Po skončení nátohu kyseliny se směs míchá 10-14 hodin a během dalších 8 hodin se pak postupně zvyšuje teplota na 140-145 °C. Začne-li teplota samovolně rychle stoupat, hrozí nebezpečí rozkladu a obsah aparátu se musí okamžitě vypustit do bezpečnostní kádě. Při teplotě 140-145 °C se míchá dalších 45 hodin. V této výrobní fázi produkt krystaluje. Obsah aparátu se ochladí na 20 °C a přetlačí se tlakovým vzduchem na filtr. Odtamtud se přenesou do promývací kádě, kde se několikrát promyje studenou vodou za míchání a dekantování až do neutrální reakce na papír kongo.

Odpadní kyselina obsahuje 13 % HNO₃ a celkové množství H₂SO₄ + SO₃ odpovídající 90 %ní H₂SO₄.

Promytý neutrální produkt se odfiltruje na vakuové nuči a suší se ve vakuové sušárně při teplotě 100 °C. Tímto způsobem se připraví 125 kg produktu s bodem tání 189-190 °C, což odpovídá 72 % theoretického výtěžku.

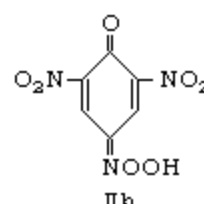
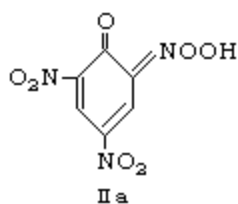
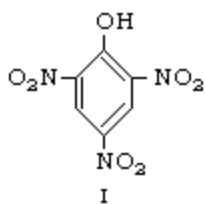
NITRODERIVÁTY FENOLU

Z nitroderivátů fenolu má největší význam trinitrofenol čili kyselina pikrová. Skutečnost, že se tuto kyselinu podařilo připravit již v polovině XVIII. století, se vysvětluje tím, že vlivem hydroxyskupiny je možno neobyčejně snadno zavádět nitroskupiny do aromatického jádra.

Tři nitroskupiny lze zavést poměrně zředěnou kyselinou dusičnou a koncentrovaná kyselina umožňuje vstup do jádra čtyřem i pěti nitroskupinám.

Přítomnost nitroskupin zesiluje kyselý charakter fenolové skupiny a proto se trinitroderiváty nazývají také kyselinami (na př. trinitrofenol čili kyselina pikrová, trinitroresorcin čili kyselina styfnová). Tyto sloučeniny snadno reagují s kovy nebo zásadami. Výše nitrované deriváty fenolu tvoří také adiční sloučeniny s uhlovodíky, na př. s naftalenem.

Nitrofenoly existují ve dvou formách (podle Hantzsch) - fenolové, bezbarvé (I) a chinoidní, zbarvené (IIa a IIb). Jako příklad uvádíme kyselinu pikrovou :



Přítomnost fenolové skupiny způsobuje rozpustnost nitrofenolů ve vodě a jejich kyselý charakter je příčinou rozpustnosti ve vodných roztocích zásad za vzniku solí. Roztoky solí jsou intensivně zbarvené, ježto obsahují chinoidní formu. Silné kyseliny vylučují nitrofenoly z roztoků v bezbarvé formě.

Schopnosti nitrofenolů tvořit barevné chinoidní formy bylo využito v acidimetrii. Některé nitrofenoly se uplatňují jako indikátory (na př. *m*- a *p*-nitrofenoly, 2,4-, 2,6- a 2,5-dinitrofenoly, nitrohydrochinon a pod.).

Prvním známým nitrofenolem byla kyselina pikrová. Zmínky o ní nalézáme již v alchymických spisech z roku 1742, v nichž jsou popsány práce Glaubera, který působil kyselinou dusičnou na vlnu a rohovinu. Glauber vyloučil kyselinu pikrovou ve formě olovnaté a draselné soli. Důkladnější popis podává Woulfe (1771), který připravil kyselinu pikrovou působením kyseliny dusičné na indigo a potvrdil, že nová látka má barvicí schopnosti ("žluté indigo"). Hausman (1788) dokázal, že tato látka má vlastnosti kyseliny. Mnoho badatelů později připravilo též produkt působením kyseliny dusičné na různé organické látky, na př. hedvábí, rostlinné pryskyřice a pod. (Welter, 1795; Braconnot, 1808). Chevreul (1809) jako první vyslovil domněnku, že v kyselině pikrové jsou obsazeny "části" kyseliny dusičné, což potvrdil Dumas (1841) a Marchand (1841). Marchand odvodil sumární vzorec molekuly kyseliny pikrové $C_{12}H_6N_6O_{14}$, odpovídající přesně dvojnásobku skutečného vzorce.

Někteří z autorů upozorňovali na výbušnost solí kyseliny pikrové, ale teprve Welter (1839) navrhl použití pikrátů jako výbušin. V této době se kyselina pikrová vyráběla výhradně působením kyseliny dusičné na indigo. Marchand (1841) vyslovil správnou domněnku, že přechodnou látkou je anilin, vznikající při rozpadu indiga, hedvábí i jiných přírodních látek, dávajících kyselinu pikrovou působením kyseliny dusičné.

Strukturu kyseliny pikrové objasnil Laurent (1841), když ji připravil z fenolu a kyseliny dusičné. Podařilo se mu zachytit i přechodné stadium nitrace fenolu tím, že isoloval dinitrofenol.

Dalším zdokonalením přípravy kyseliny pikrové z fenolu byla nitrace fenolu po předchozí sulfonaci (Schmitt a Glutz, 1869).

Ve druhé polovině XIX. století se kyseliny pikrové začalo široce používat jako trvalého barviva na hedvábí a vlnu. Prvé návrhy na použití kyseliny pikrové pro výbušinářskou techniku se objevují počátkem druhé poloviny

XIX. století. Šlo o použití **solí kyseliny pikrové**, protože výbušinářské vlastnosti pikrátů byly již dávno známy. Designolle navrhl (1861) použít pikrátu draselného a Brugère (1869) pikrátu amonného jako složky střelivin (díl III.). Abel (1871) chtěl použít pikrátu amonného jako trhaviny. V téže době byl zaveden v Anglii a v Severní Americe pikrát draselný jako trhavina k plnění munice.

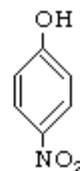
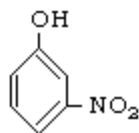
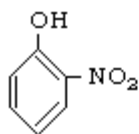
Tehdy byl uznáván názor, že samotná kyselina pikrová není výbušinou a že výbušinářské vlastnosti mají pouze její soli. Tato domněnka byla podepřena i takovou autoritou, jakou byl F. Abel (1871). Sprengel však zjistil již roku 1873, že kyselina pikrová může být přivedena k detonaci rozbuškou. Turpin (1883-1886) proto navrhl plnit kyselinou pikrovou dělostřelecké náboje. V Rusku vypracoval metodu výroby a plnění munice Panpuško (1890-1894). Kyselina pikrová byla ve všech zemích přijata jako základní trhavina pro vojenské účely.

Kyselina pikrová má vysoký bod tání; proto se jí střelivo plní litím ve směsi s různými nitrolátkami, na př. dinitrofenolem, mononitronaftalenem a dinitronaftalenem, tritolem, trinitroxylem atd. (díl III.).

Když byla počátkem XX. století dokázána výhodnost použití tritolu k plnění munice, význam kyseliny pikrové se poněkud zmenšil. Její široké použití umožnila snadná výroba. Zlepšováním výrobních metod tritolu a objevováním nových zdrojů toluenu (na př. ropy, syntetického toluenu) význam tritolu stále vzrůstal. Kyselé vlastnosti kyseliny pikrové, korose kovů a tvorba kovových solí, jež jsou citlivé na náraz a tření, způsobily, že význam kyseliny pikrové značně poklesl a je patrná tendence k jejímu úplnému vytlačení ve vojenské technice. Poměrně velká citlivost kyseliny pikrové na náraz způsobila, že se jí nemohly plnit některé druhy munice, na př. protipancéřové granáty (str. 132).

Mononitroderiváty fenolu

Jsou známy tři isomery mononitroderivátů fenolu : ortho (bod tání 44-45 °C ,bod varu 214-216 °C - s rozkladem), meta (bod tání 96 °C) a para (bod tání 114 °C).



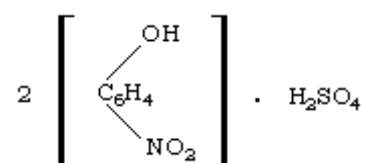
Isomery ortho a para vznikají při nitraci fenolu zředěnou (na př. 30 %ní) kyselinou dusičnou, při čemž množství isomeru ortho vzrůstá se stoupající teplotou nitrace.

Isomery se dělí destilací s vodní parou. *o*-Nitrofenol je těkavý, kdežto isomer para s vodní parou nepřechází.

Poněvadž kromě nitrofenolu vznikají vedlejší produkty, jež jsou temně zbarvené a mnohdy pryskyřičnaté, připravují se často průmyslově *o*- a *p*-nitrofenoly z příslušných derivátů chlornitrobenzenu.

Čistý *p*-nitrofenol lze též připravit nitrosací fenolu a následující oxidací *p*-nitrosofenolu zředěnou kyselinou dusičnou. Isomer meta se připravuje diazotací *m*-nitranilinu.

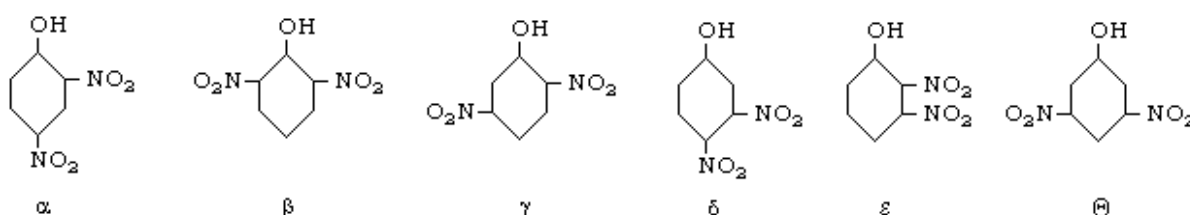
Isomery meta a para tvoří s kyselinou sírovou adiční sloučeninu s bodem tání 83 a 90 °C :



o-Nitrofenol takovou sloučeninu netvoří (Kendall a Carpenter, 1914).

Dinitroderiváty fenolu

Dinitroderiváty fenolu jsou známy v šesti isomerních formách: α (2,4-; bod tání 113-114 °C), β (2,6-; bod tání 62-63 °C), γ (2,5-; bod tání 104-108 °C), δ (3,4-; bod tání 134 °C), ϵ (2,3-; bod tání 114 °C), θ (3,5-; bod tání 122 °C)



Jedině isomer 2,4- má význam jako složka směsí výbušnin nebo též jako výchozí surovina k přípravě kyseliny pikrové některou z dále popsanych method. Isomer 2,6-, který dává nitrací rovněž kyselinu pikrovou, se v praxi neuplatnil. Oba uvedené isomery lze vyrobit nitrací fenolu kyselinou dusičnou. Ostatní nitrofenoly se připravují nepřimo.

Při nitrací fenolu objevil Laurent (1841) dinitrofenol. Pozdější práce ukázaly, že Laurentův dinitrofenol nebyl chemickým individuem, nýbrž směsí isomerů 2,4- a 2,6-. Kosrner (1867) připravil čistý 2,4-dinitrofenol nitrací *p*-nitrofenolu. Armstrong (1871) vyrobil 2,6-dinitrofenol (vedle

nepatrného množství isomeru 2,4-) z *o*-nitrofenolu. Clemm (1870) objasnil a Salkowski (1874) potvrdil strukturu 2,4-dinitrofenolu.

Další podmínky vzniku obou isomerních dinitrofenolů a rozdíly jejich struktury studovali Hübner a W. Schneider (1873). Dokázali, že *p*-nitrofenol se nitruje 54 %ní kyselinou dusičnou na 2,4-dinitrofenol. Nitrace *o*-nitrofenolu probíhá poněkud obtížněji a vzniká při ní směs 2,6- a 2,4-dinitrofenolu. Tyto isomery je možné rozdělit destilací vodní parou, protože isomer 2,4- je mnohem těkavější než isomer 2,6-. Proto se látka zůstávající v destilační nádobě obohacuje o isomer 2,6-, takže ke konci lze získat látku velké čistoty.

Tabulka 42

Rozpustnost isomerů dinitrofenolu ve vodě

(g/100 ml vody)

Teplota, °C	2,4-Dinitrofenol (podle Grünera)	2,6-Dinitrofenol
8	0,00014	-
15	-	0,0315
18	0,00507	-
50	-	0,5121
100	0,04760	1,2200

Jiným způsobem se dělí isomery využitím rozdílů v rozpustnosti barnatých solí obou isomerů. Sůl isomeru 2,4- se snadno rozpouští ve vodě, kdežto sůl isomeru 2,6- je obtížně rozpustná.

Zlepšenou metodu přípravy dinitrofenolu z fenolu vypracovali Reverdin a de la Harpe (1892), a to sulfonací fenolu a následujícím zahříváním kyseliny fenolsulfonové s kyselinou dusičnou nebo dusičnanem sodným. Clemm (1870) a později Körner (1879) připravili 2,4-dinitrofenol hydrolysou 1,2,4-chlordinitrobenzenu hydroxydem draselným. To je nejdůležitější technická metoda výroby 2,4-dinitrofenolu.

Wolffenstein a Bötters, (1908) připravili dinitrofenol působením kyslíčků dusíku (N_2O_3 , N_2O_4) na benzen za přítomnosti rtuti nebo dusičnanu

rtuťnatého. Touto methodou (kyselina dusičná místo kyslíčnicků dusíku) lze připravit směs dinitrofenolu s kyselinou pikrovou.

Isomerní formy dinitrofenolu (γ , δ a ϵ) získal Bantlin (1875-1878) nitrací *m*-nitrofenolu a dokázal jejich strukturu. Bantlin dělil tyto isomery ve formě barnatých solí s využitím rozdílů v jejich rozpustnosti. Sůl isomeru δ se snadno rozpouští ve vodě a oddělí se tak od solí isomerů γ a ϵ . Tato směs se potom rozdělí alkoholem, v němž se lépe rozpouští sůl isomeru γ . Holleman a Wilhelmy (1902) vypracovali jinou metodu dělení isomerů. Používali postupně těchto rozpouštědel: alkoholu, benzenu a 25 %ní kyseliny octové.

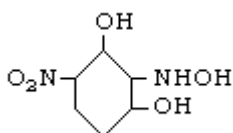
Fyzikální vlastnosti

2,4-Dinitrofenol má specifickou váhu $1,683 \text{ g/cm}^3$ při teplotě $24 \text{ }^\circ\text{C}$, těká při teplotě vyšší než $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a destiluje s vodní parou. 2,6-Dinitrofenol je lépe rozpustný než 2,4-isomer.

Desvergues (1931-1932) uvádí tytéž hodnoty rozpustnosti obou isomerů (tab. 42 a 43).

Chemické vlastnosti

2,4-Dinitrofenol dává několik charakteristických reakcí. Reaguje s bromem za vzniku 2,4-dinitro-6-bromfenolu (bod tání $119 \text{ }^\circ\text{C}$) a s vodným roztokem kyanidu draselného (při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$) za vzniku amoniaku se tvoří červené krystalky draselné soli kyseliny metapurpurové :



Rozpustnost isomerů dinitrofenolu v organických rozpouštědlech

(g/100 ml rozpouštědla)

Rozpouštědlo	2,4-Dinitrofenol		2,6-Dinitrofenol
	15 °C	50 °C	14 °C
Methylalkohol	4,976	16,92	14,735
Ethylalkohol (96%ní)	3,046	11,32	6,502
Alkohol (abs.)	3,767	13,29	5,492
Benzen	6,386	25,67	33,654
Toluen	6,363	19,98	28,297
Ether	3,065	7,19	8,761
Aceton	35,899	98,33	162,209
Ethylacetát	15,548	39,49	68,805
Chloroform	5,393	19,83	31,945
Tetrachlormethan	0,423	1,78	0,690

Zahřátím se sirníkem sodným dává černé barvivo, s chloridem fosforečným 1,2,4-chlordinitrobenzen a s koncentrovanou kyselinou dusičnou kyselinu pikrovou.

V molovém poměru 1:1 tvoří 2,4-dinitrofenol molekulární sloučeniny s naftalenem (bod tání 91,7 °C) a s acenaftenem (bod tání 86 °C). 2,4-Dinitrofenol dává s kovy žlutě nebo oranžově zbarvené soli, jež jsou nerozpustné v benzenu a některé z nich (na př. dinitrofenoláty těžkých kovů) i ve vodě. Dinitrofenoláty lze připravit působením vodného roztoku 2,4-dinitrofenolu na čerstvě vyloučené kovové uhličitany. Získané soli obsahují zpravidla krystalickou vodu.

Teplotu dehydratace solí 2,4-dinitrofenolu, teplotu jejich vzbuchu i citlivost k plameni a k nárazu prozkoumali T. Urbański a Pieńczewski (1935).*) Výsledky jsou sestaveny v tab. 44.

Soli dinitrofenolu jsou poměrně málo citlivé na náraz. Podle výsledků měření je z nich nejcitlivější sůl niklu, explodující nárazem závaží 2 kg těžkého dopadajícího z výšky 35 cm (0,70 kg/cm² pro 10 % výbuchů). Olovnatá sůl je méně citlivá (10 % výbuchů -1,67 kg/cm²).

Významná je barnatá sůl dinitrofenolu, používaná k oddělování isomeru 2,4-, od isomeru 2,6-. Desvergues (1930) uvádí tyto hodnoty její rozpustnosti ve vodě a alkoholu:

ve 100 ml vody při teplotě 25 °C 1,5 g

ve 100 ml vody při teplotě 75 °C 7,2 g

ve 100 ml alkoholu při teplotě 22 °C 0,3 g

ve 100 ml alkoholu při teplotě 78 °C 3,5 g

Barnatá sůl dinitrofenolu se též rozpouští v acetonu, není však rozpustná v chloroformu ani etheru.

*) Neuveřejněná práce.

Charakteristika solí 2,4-dinitrofenolu

Sůl 2,4-dinitrofenolu	Počet molekul krystalové vody	Dehydratační teplota, °C	Teplota vzbuchu, °C	Zápalnost plamenem	
NH ₄	1	50 ¹⁾	-	snadno zápalný	
Na	1	180	380		
Mg	12, 9, 1	180	-		
K	1,1/2	160	400		
Ca	-	180	-		
Mn	5	50 ¹⁾ (monohdrát)	340		
Ni	8	100 ¹⁾	-		
Cu	-	-	340		
Zn	-	50 ¹⁾	355		
Sr	3	150	-		
Ba	6, 5, 4	160-180	-		
Hg	-	50	355		velmi snadno zápalný
Pb	6	15 ²⁾	345		

1) Při 38 mm Hg.

2) Při 10 mm Hg.

Jedovatost

Dinitrofenoly jsou silně jedovaté. 2,4-Dinitrofenol může působit na organismus (podle A. Mayera, 1917) jak při požití, tak i při vdechování nebo při proniknutí kůží. Jsou známy smrtelné otravy způsobené vdechováním prachu o koncentraci 0,004 mg/l. Toxickou dávkou je 0,01 g/kg živého organismu. (Jiní autoři uvádějí jako smrtelnou dávku 0,2 g/kg a zároveň poznamenávají, že koncentrace par dinitrofenolu, odpovídající normální teplotě, není nebezpečná.)

Dinitrofenol podporuje látkovou výměnu, a proto se ho používalo jako prostředku k tloušťnutí. Chronická otrava dinitrofenolem může vyvolat onemocnění jater a ledvin. Podle N. Lazareva (1951) je otrava dinitrofenolem provázena těmito příznaky: tělesnou slabostí, nechutenstvím, únavností, návaly krve do hlavy, zrychlením tepu (100-130), zvýšením teploty na 39 až 40 °C a v těžkých případech zmodráním sliznic a křečemi. Jako příčinu smrti ukáže pitva zápal plic a mozku. Chronická otrava způsobuje v mnoha případech vznik šedého očního zákalu (kataraktu). U lidí s citlivou pokožkou vznikají ekzémy, často i zápal lymfatických uzlin, deformace nehtů a pod.

V organismu podléhá dinitrofenol (podle Martina, 1917) částečné redukci na 2-amino-4-nitrofenol nebo 4-amino-2-nitrofenol a 2,4-diaminofenol. Část se ho vylučuje s močí nezměněna.

Francie produkovala za světové první války velká množství dinitrofenolu jako složky směsí výbušnin. Často docházelo ke katastrofálním otravám dělníků, mnohdy smrtelným. Po zahájení zvýšené výroby došlo za 3 měsíce k 277 smrtelným případům. Bylo zjištěno, že nejvíce otrav bylo způsobeno nečištěným dinitrofenolem. Příčiny však nejsou jasné, protože nečistoty provázející dinitrofenol jsou méně jedovaté než samotný 2,4-dinitrofenol.

Dělníci pracující v oddělení dinitrofenolu mají být obvyklým způsobem chráněni před účinky této látky (rukavice, respirátory, výměna pracovních obleků, koupele a pod.). Ukázalo se, že některé osoby jsou odolné vůči otravě dinitrofenolem; proto je nutno provádět výběr dělníků. Výběr se děje pozorováním každého zaměstnance, přijatého do oddělení dinitrofenolu. Pozorování je 15denní a spočívá v rozboru moče každý druhý den. Zvlášť důležitá je zkouška na přítomnost aminonitrofenolu v moči. Stanovení Derrienovou (1918) reakcí popisuje N. Lazarev (1951): Po okyselení moče 10 %ní kyselinou sírovou a po diazotaci dusitanem sodným se vytřepe takto připravený roztok s amoniakálním roztokem β -naftolu. Vzniknuvší červené barvivo svědčí o přítomnosti 4-amino-2-nitrofenolu v moči. Fialové zabarvení vzniká za přítomnosti 2-amino-4-nitrofenolu.

Je-li Derrienova reakce pozitivní, musí se zaměstnanci vyšetřovat denně. Nezmizí-li reakce během 5-6 dní, je třeba považovat dělníka za neschopného práce s dinitrofenolem. Jestliže reakce byla 15 dní negativní nebo zmizela-li do konce tohoto období, může být dělník přijat do práce. Vyšetřování je nutno pravidelně opakovat.

Hygienu práce s dinitrofenolem řídí v SSSR předpisy NKT č. 211 z 16. VI. 1930 a předpis ministerstva zdravotnictví SSSR č. 443 z 17. VI. 1949 (předpisy se týkají hlavně bezpečnosti při používání směsí dinitrofenolu k impregnaci železničních pražců).

Výroba dinitrofenolu

Způsoby výroby nitrofenolu

Nitrofenoly lze připravovat několika způsoby :

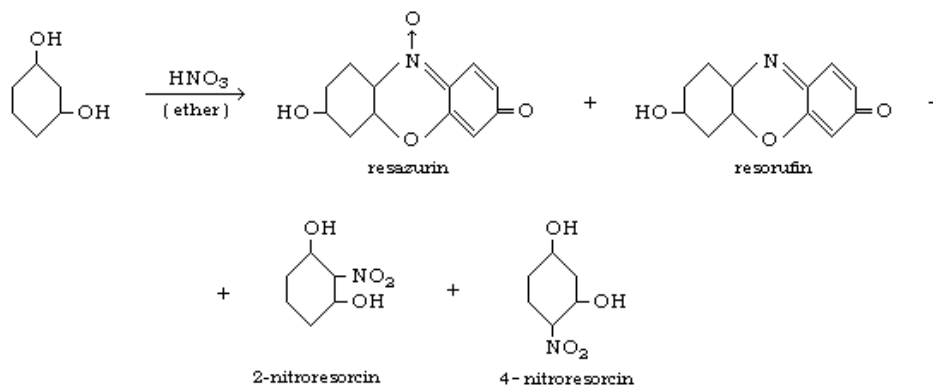
1. nitrací fenolu,
2. hydrolysou aromatických chlornitrosloúčenin,
3. oxydací nitrosoderivátů fenolu,
4. nitrací benzenu nebo jiných aromatických uhlovodíků kyselinou dusičnou za přítomnosti rtuťnatých solí (metoda Wolffensteinova a Böttersova, str. 55 a 263).

Metody 1-3 jsou prakticky použitelné. Volba mezi nimi závisí na žádaném druhu produktu, na ekonomických podmínkách atd.

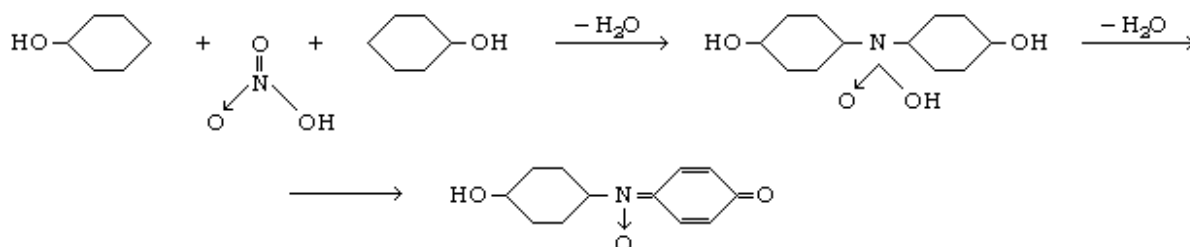
Nitrace fenolu. Nitrace fenolu probíhá ve dvou stupních. Po předběžné sulfonaci se působí kyselinou dusičnou na roztok kyseliny fenolsulfonové v kyselině sírové při čemž se sulfoskupiny nahradí nitroskupinami (str. 18). Tento postup je nutný, protože přímé působení kyseliny dusičné na fenol vede ke vzniku vedlejších produktů, jež bývají silně zbarvené a znečišťují výrobek.

Substituce sulfoskupin nitroskupinami musí být, pokud možno úplná. Nitrofenolsulfonové kyseliny se vlivem přítomnosti jedné nebo několika sulfoskupin rozpouštějí ve vodě. Neproběhne-li substituční reakce úplně, zůstávají rozpuštěny v odpadní kyselině a v promývacích vodách.

Přímé působení kyseliny dusičné na fenol zkoumalo mnoho autorů. Wesselski (1872) působil dýmavou kyselinou dusičnou na etherický roztok resorcinu; produktem byla temně zbarvená látka. Brunner a Krámer (1884) se domnívají, že vedle nitroderivátů resorcinu vznikly reakcí ještě resazurin (I) a resorufin (II) s benzoxazinovým kruhem:



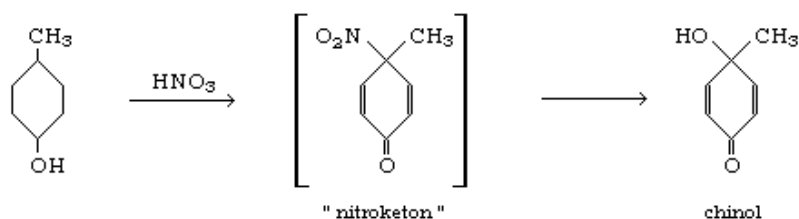
Reakce kyseliny dusičné s fenoly (i resorcinem) podrobně zkoumali K. H. Meyer a Elbers (1921). Připravili červenohnědý produkt, jemuž přisoudili strukturu N-oxydu indofenolu (III). Tato sloučenina se tvoří přímo z fenolu a kyseliny dusičné podle schematu



III

Schema rovněž vysvětluje vznik kyseliny pikrové přímo z resorcinu a kyseliny dusičné.

Auwers ve starší práci (1884-1898) soudí, že z fenolu mohou vlivem kyseliny dusičné vznikat temně zbarvené chinoly :



Hydrolysa chlornitrosloučenin. Chlor v chlorbenzenu (i v jeho homolozích) se stane reaktivním po zavedení jedné nebo několika nitroskupin do jádra. Těto vlastnosti se využívá k přípravě nitrofenolů a jejich etherů. Klasickým příkladem je výroba dinitrofenolu, dinitroanisolu a dinitrofenetolu (viz příslušné kapitoly).

Oxydace nitrosfenolu. Tato metoda se volí v případech, kdy je třeba zavést do jádra méně nitroskupin, než kolik se jich tam daří zavést nitrací. Tímto způsobem lze připravit produkt bez isomerů, na př. čistý *p*-nitrofenol z fenolu.

Přímou nitrací fenolu vznikají směsi *o*- a *p*-isomerů, a proto vzniká snadno jako vedlejší produkt i dinitrofenol.

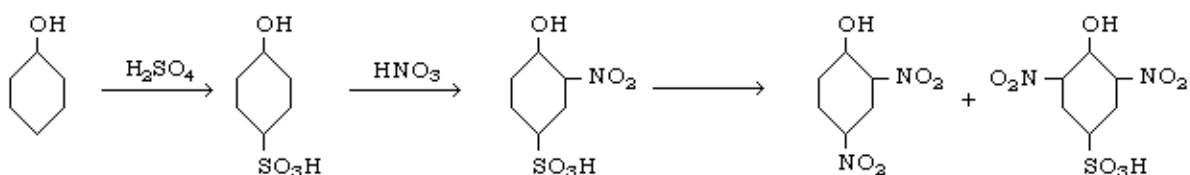
Oxydaci dinitrosoresorcinu se obdobně připravuje dinitroresorcin (str. 278).

Methody založené na nitraci fenolu

Reverdinova a de la Harpova metoda (1892)

Podle této metody se fenol nejdříve sulfonuje na kyselinu fenolsulfonovou, a ta se pak zahříváním s kyselinou dusičnou přemění v dinitrofenol. Vzniká však i určité množství kyseliny 2,6-dinitrofenolsulfonové, která zůstane v roztoku, čímž se zmenšuje výtěžek dinitrofenolu.

Reakce má podle Marqueyrola a Lorrietta (1915) tento průběh:



100 dílů fenolu se přidá do 400 dílů kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g/cm³), zahřáté na 110 °C. Roztok se během 3 hodin ohřívá na teplotu 130 - 140 °C. Potom se ochladí na normální teplotu a postupně se přidá 1375 dílů kyseliny dusičné (spec. váha 1,20 g/cm³), při čemž se teplota udržuje v rozmezí 45-50 °C.

Reakční směs se po 24 hodinách klidu za normální teploty postupně ohřívá asi na 90 °C. Po opětném ochlazení se 2,4-dinitrofenol odfiltruje; ve filtrátu je kyselina dinitrofenolsulfonová i kyselina pikrová.

Seyewetzova metoda

Známe dvě obměny Seyewetzovy metody. Podle jedné z nich (používané v letech 1915 -1918 v St. Fons ve Francii), se k nitraci fenolu bere **dusičnan sodný**, podle druhé **zředěná kyselina dusičná**.

Při nitraci dusičnanem sodným se postupuje takto:

Kameninový reaktor se plní 195 kg dusičnanu sodného, 300 kg vody a 240 kg kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g/cm³). Vzestup teploty způsobený ředěním kyseliny sírové vodou zajistí úplné rozpuštění dusičnanu sodného. Konečná teplota roztoku je asi 53 °C, což je nutné k zahájení nitrační reakce. (Nedosáhne-li roztok samovolně této teploty, je třeba zahřívát jej přímou parou.)

Do vyhřátého roztoku se pak vpustí roztok 25 kg fenolu ve 40 kg vody, zahřátý na 26 °C. Přivádění roztoku fenolu trvá asi 4 minuty. Teplota nesmí během této doby překročit 80 °C. Stoupne-li nad tuto mez, musí se roztok zředit chladnou vodou. Reakce probíhá bouřlivě 15 - 20 minut a je provázena značným vývojem kysličníků dusíku.

Nitrace se dokončí po 60 - 76 minutách. Pak se přidá voda aby teplota klesla na 70 °C a tím se zmenšila rozpustnost dinitrofenolu v odpadní kyselině.

Dinitrofenol plovoucí na povrchu kapaliny se může sbírat hliníkovou sběračkou. Potom se v dřevěných kádích promyje vodou a odsaje se na vakuových nučích.

Ze 100 kg fenolu se vyrobí 140 kg tmavě červeného dinitrofenolu, což se rovná 76 % theoretického výtěžku. Surový produkt taje při 102 -103 °C.

Podle druhé obměny Seyewetzovy metody (které se používalo v továrně St. Fons v letech 1915 -1918) se nitruje zředěnou kyselinou dusičnou. Postup výroby :

Do nitrátoru vyloženého kyselinovzdornými cihlami (obsahu 2 m³) se vpustí 1500 kg 26%ní kyseliny dusičné (6 molů), zahřáté na 20 - 30 °C. Do kyseliny se pak během 8 -10 minut přivádí emulze 100 kg fenolu a 50 kg vody, zahřátá na 50 - 60 °C.

Při přívodu emulze i později se obsah nitrátoru míchá stlačeným vzduchem, přiváděným čtyřmi trubkami. Během míchání stoupne teplota reakční směsi na 60 °C a po uplynutí 15 minut od počátku reakce na 80 °C. Stoupne-li teplota nad 80 °C, je třeba přidat chladnou vodu a přerušit přívod vzduchu, dokud teplota opět neklesne na 80 °C. Po skončení nitrace (obvykle za 45 minut) přestane teplota stoupat. Pak se zvýší prohánění stlačeného vzduchu reakční směsí, pokud teplota neklesne na 40 °C, což obvykle trvá 12 hodin. Dinitrofenol se sbírá s povrchu reakční směsi sběračkou nebo se oddělí na vakuovém filtru.

Ze 100 kg fenolu vznikne 155 kg světle oranžově zbarveného dinitrofenolu, tedy 80 % theoretického výtěžku. Bod tuhnutí produktu kolísá v rozmezí od 101,5 do 105 °C.

Methody se používá i pro nitrátory menšího obsahu. Nitrují se v nich šarže 18 kg fenolu 155 kg 26 %ní kyseliny dusičné. Teplotu lze zvýšit na 90 - 92 °C. Výtěžky i čistota produktů se shodují s dříve uvedenými hodnotami.

Odpadní kyselina má po odsátí dinitrofenolu toto složení :

HNO ₃	11-12 %
HNO ₃0,02 - 0,03 %
kyselina šťavelová1,5 %
dinitrofenol0,4 - 0,5 %

Touto kyselinou se skrápějí absorpční věže, kterými procházejí kysličníky dusíku, vznikající při nitraci fenolu na dinitrofenol. Kysličníky dusíku se absorbují a koncentrace kyseliny vzrůstá na 19 - 20 %ní HNO₃.

Část této kyseliny se smísí s koncentrovanou kyselinou dusičnou specifické váhy 1,40 -1,50 g/cm³, čímž vznikne 26 %ní kyselina pro další nitraci. Zbylá kyselina se pak koncentruje:

Čištění dinitrofenolu

Produkt připravený popsányými methodami má toto složení:

2,4-dinitrofenol.88 - 89 %
2,6-dinitrofenol.3 - 4 %
<i>p</i> -nitrofenol0 - 4 %
kyselina pikrová.3 - 5 %

Surový dinitrofenol má sklon "vypocovat" se ze směsných výbušín, čemuž je třeba zabránit rafinací.

První čištění dinitrofenolu lze provádět zředěným (2 %ním) roztokem uhličitanu sodného. S uhličitánem reaguje hlavně kyselina pikrová, která přechází do roztoku jako sodná sůl. Místo uhličitanu sodného lze použít vápenného mléka nebo kyselého uhličitanu vápenatého.

Desvergnés popisuje průmyslový způsob rafinace: Do dřevěné kádě (obsahu 650 l) s dvojitým dnem se předloží 350 kg dinitrofenolu, který se smísí s 200 l 3 %ního roztoku kyselého uhličitanu vápenatého, zahřátého na 70 °C. Obsah kádě se nechá hodinu v klidu a vodný roztok se dekantuje. Dinitrofenol se opět smíchá s roztokem kyselého uhličitanu vápenatého a vodný roztok se znovu dekantuje.

Rafinovaný produkt se promyje studenou vodou. Takto vyrobený dinitrofenol má bod tání asi 105,5 °C.

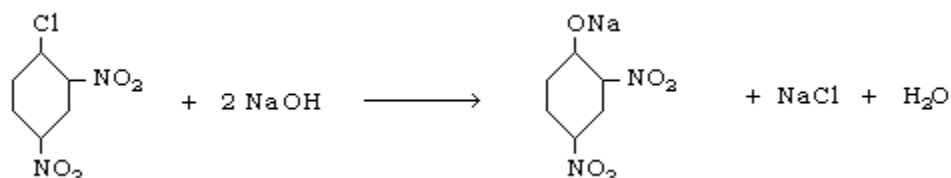
Čistotu dinitrofenolu lze ještě zvýšit promytím kyselinou sírovou. Na 100 dílů dinitrofenolu se použije 120 dílů kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g/cm³) a 12 hodin se míchá za normální teploty. Po uplynutí 12 hodin se odsaje kyselina sírová, dinitrofenol se promyje malým množstvím čerstvé kyseliny sírové a potom několikrát vodou. Tímto způsobem se dá připravit dinitrofenol s bodem tání 108,5 °C.

Produkt obsažený v roztoku kyselého uhličitanu vápenatého i v kyselině sírové je možno vysrážet, a to první okyslením a druhý zředěním vodou. Produkt je směsí mononitrofenolu, dinitrofenolu a kyseliny pikrové. Lze jej smístit s dinitrofenolem a této směsi použít k nitraci na kyselinu pikrovou.

Methody založené na hydrolyse chlordinitrobenzenu

Výroba dinitrofenolu hydrolysou chlordinitrobenzenu je nejobvyklejší metodou v průmyslové praxi.

Reakce probíhá podle tohoto schématu:



Dinitrofenol se připraví okyselením dinitrofenolátu.

Ruská metoda

Používalo se ji v Rusku (1916 - 1916) i v SSSR (podle J. Lebeděva, 1934). Hydrolysa se provádí v ocelových reaktorech na 4 m³. Aparát má chladičí plášť, topný had a míchadlo. Do reaktoru se potrubím přivádí voda ohřátá na 70 °C. Z dávkovače se přivádí 42 %ní roztok NaOH v takovém množství, aby vzniklo 2130 l 7%ního NaOH (5 % navíc proti theoretické potřebě). Do louhu se během 10 minut napustí 360 kg roztaveného chlordinitrobenzenu, zahřátého na 70 - 75 °C. Teplota pak samovolně stoupne na 100 °C. Probíhá-li reakce klidně, obsah se zahřívá 1 hodinu na teplotu 100-110 °C.

Ke konci se odebere vzorek, aby se zjistilo, zda je hydrolysa dokonalá. Vzorek se nejdříve zředí vodou. Proběhla-li hydrolysa úplně, přejde vše do roztoku. Není-li úplná, vyloučí se chlordinitrobenzen jako olej.

Podle Lebeděva musí hydrolysa trvat 2 hodiny 20 minut, aby dokonale proběhla. Je souhrnem těchto operací:

přívod vody	15
minut	
přívod louhu	10
minut	
analýsa roztoku	10
minut	
přidání chlordinitrobenzenu	10
minut	
zahřátí na 100 - 110 °C	60
minut	

analýza	10
minut	
přetlačení obsahu reaktoru	15
minut	
profoukání potrubí	10
minut	
<hr/>	
celkem	2 hodiny 20 minut

Produktem hydrolysy je roztok dinitrofenolátu sodného. K dalšímu zpracování na dinitrofenol se dinitrofenolát napouští do dřevěné kádě s míchadlem, v níž je v 5 %ním přebytku předložena 30 %ní kyselina sírová. K tomuto účelu lze použít odpadní kyseliny z nitrace, přiměřeně zředěné vodou.

Když se podle reakce na papírek kongo zjistí, že okyselení je dostatečné, přetlačí se ještě teplá (70 °C) suspence vzduchem na vakuový filtr, vyložený sukmem. Odsátý dinitrofenol se 3 - 4krát promyje vodou, až acidita odpadní vody klesne na 0,01 %. Promytý produkt se pak odstředí v měděných odstředivkách na obsah 12 - 10 % vody.

Podle Lebeděva trvá úplná přeměna dinitrofenolátu v dinitrofenol 60 minut.

Jde o tyto operace :

plnění reaktoru kyselinou	10
minut	
přidávání dinitrofenolátu	15
minut	
míchání	15
minut	
analýsu	10
minut	
spuštění na filtr	10
minut	
celkem	60 minut

Produkt se suší do obsahu 1 - 2 % vlhkosti.

Ze 100 kg chlordinitrobenzenu se připraví asi 82 kg dinitrofenolu, což se rovná 91 % theoretického výtěžku.

Německá metoda

Při hydrolyse německou methodou (používanou v Griesheimu) se postupuje takto :

Do reaktoru se předloží 1300 kg chlordinitrobenzenu a 7500 l horké vody (90 °C). Do této směsi se během 4 hodin přidá 1500 kg 35 %ního roztoku NaOH za míchání a teplota se přitom udržuje v rozmezí od 95 do 100 °C. Zjistí-li se zkouškou, že je hydrolysa úplná, roztok se za míchání napustí asi do 780 l 30%ní kyseliny solné. Po ochlazení na 30 °C se vyloučený dinitrofenol odsaje na vakuové nuči, promyje se studenou vodou, suší a mele.

Suchý dinitrofenol, připravený hydrolysou chlordinitrobenzenu, má obvykle bod tání 110 -111 °C. Nečistoty pocházejí z příměsí chlordinitrobenzenu, které nepodlehly hydrolyse (na př. *m*-chlornitrobenzen, isomery dichlordinitrobenzenu a *m*-dinitrobenzen).

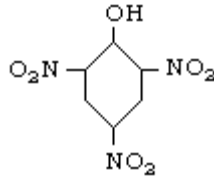
Dinitrofenol připravený z chlordinitrobenzenu a určený k nitraci na kyselinu pikrovou musí vyhovovat těmto požadavkům (podle Lebeděva):

bod tuhnutí	min. 109 °C
minerální látky (popel)	max. 0,2 %
v popelu : železo	stopy
olovo	nesmí být přítomno
dinitrofenoláty a pikráty	nesmějí být přítomny
acidita	max. 0,1 %
kovové chloridy	max. 0,5 %
chlordinitrobenzen.	max. 0,5 %
dinitrofenol	min 96 %

Trinitroderiváty fenolu

Kyselina pikrová

Kyselina pikrová je nejdůležitějším trinitroderivátem fenolu. Technickým produktem, používaným pro vojenské účely, je velmi čistý **2,4,6 - trinitrofenol**:



Ve výbušinářské technice je znám pod mnoha názvy: melinit (SSSR), mélinite (Francie), lyddite (Anglie), Granatfüllung 1888 - zkratka Grf 88 (do munice), Sprengkörper 88 (do ženijních náloží (Německo)), ekrasit (Rakousko), pertite (Itálie), picrinit (Španělsko), šimose (Japonsko). V Československu buď kyselina pikrová nebo ekrasit.

Fyzikální vlastnosti

Kyselina pikrová krystaluje v bezbarvých nebo nažloutlých jehlicích nebo destičkách rhombo-bipyramidální soustavy. Bod tání kyseliny pikrové je 122,5 °C, bod tuhnutí (podle Kasta), 121,3 °C. Zahřátím nad bod tání začíná kyselina sublimovat.

Jednotlivé státy kladou rozdílné požadavky na čistotu technické kyseliny pikrové. Nikde však nesmí být bod tuhnutí nižší než 120 °C.

Rozpustnost. Doliňski (1905) uvádí tyto údaje o rozpustnosti kyseliny pikrové ve vodě v závislosti na teplotě (tab. 45).

Rozpustnost kyseliny pikrové ve vodě

Teplota, °C	Množství kyseliny pikrové, g	
	ve 100 g roztoku	ve 100 g vody
0	0,67	0,68
10	0,80	0,81
20	1,10	1,11
30	1,38	1,40
40	1,75	1,78
50	2,15	2,19
60	2,77	2,81
70	3,35	3,47
80	4,22	4,41
90	5,44	5,72
100	6,75	7,24

Kyselina pikrová se rozpouští v koncentrované kyselině sírové; nejmenší rozpustnost má v 18- 20 %ní kyselině sírové. V tabulce 46 jsou uvedeny hodnoty rozpustnosti kyseliny pikrové v různě koncentrované kyselině sírové za různých teplot.

Rozpustnost kyseliny pikrové v H₂SO₄

Koncentrace H ₂ SO ₄ , %	Množství kyseliny pikrové ve 100 g roztoku, g		
	18 °C	50 °C	80 °C
0	1,184	2,389	4,541
2,3	0,230	0,692	1,940
4,7	0,142	0,368	1,251
10,0	0,091	0,265	0,727
18,0	0,079	0,214	0,561
25,5	0,092	0,230	0,587
50,5	0,429	0,645	1,104
69,7	0,928	1,424	2,203
87,9	2,461	5,826	7,610
97,4	7,532	11,785	24,020
100,0	10,180	16,230	25,860

V tabulce 47 je uvedena rozpustnost kyseliny pikrové v kyselině dusičné při teplotě 25 °C:

Tabulka 47

Rozpustnost kyseliny pikrové v HNO₃
(podle Druckera, 1929)

Koncentrace HNO ₃ , mol/l	koncentrace kyseliny pikrové, mol/l
0,00000	0,05327
0,00635	0,05095
0,02564	0,04281
0,05166	0,03493
0,08720	0,02604

V organických rozpouštědlech se kyselina pikrová rozpouští lépe než ve vodě. Příslušné hodnoty jsou sestaveny v tab.48.

Tabulka 48

Rozpustnost kyseliny pikrové v organických rozpouštědlech

Rozpouštědlo	Teplota, °C	Množství rozpouštědla	Množství kyseliny pikrové
Ethylalkohol	25	100 dílů	7,452 dílu
Ethylether	13	100 dílů	1,08 dílu
Ethylether (nasyčený vodou)	13	100 dílů	4,00 dílu
Benzen	6	100 dílů	3,50 dílu
Benzen	15	100 dílů	5,9 dílu
Toluen	20	100 ml roztoku	12,0 g
Amylalkohol	20	100 ml roztoku	1,755 g

Byla zjištěna také rozpustnost kyseliny pikrové ve vodných roztocích těchto rozpouštědel: methyl-, ethyl-, isopropyl- a *n*-propylalkoholu a v acetonu (Duff a Bills, 1931).

Údaje jsou shrnuty v tab. 49.

Tabulka 49

**Rozpustnost kyseliny pikrové ve vodných roztocích organických
rozpuštědel**

Obsah organické složky, %	Množství kyseliny pikrové ve 100 g rozpouštědla při teplotě 25 °C, g		
	methylalkohol	ethylalkohol	aceton
0	1,3	1,3	1,3
30	2,4	3,1	9,5
60	7,1	10,5	46,7
80	-	13,8	87,8
81	-	13,8	-
85	-	13,2	-
90	16,0	12,3	-
100	21,1	8,0	43

Sisley určil (1902) rozdělovací koeficient pro kyselinu pikrovou mezi dvěma kapalnými fázemi: vodou - toluenem a vodou - etherem (tab. 50).

Tabulka 50

Rozdělovací koeficient kyseliny pikrové mezi dvěma kapalnými fázemi

Koncentrace kyseliny pikrové, g/l roztoku	Objemy roztoků voda - toluen, ml	Množství kyseliny pikrové (ve 100 ml roztoku), g		Rozdělovací koeficient
		ve vodě	v toluenu	
10	100 - 100	0,275	0,725	1 : 2,63
3		0,125	0,125	1 : 1,24
1		0,062	0,038	1 : 0,63
0,1		0,010	-	-
-	voda - ether	ve vodě	v etheru	-
10	106 - 96	0,374	0,670	1 : 1,79
1		0,085	0,011	1 : 0,129
0,1		0,0105	0,00011	1 : 0,010
0,01		0,000952	-	-

Obdobné hodnoty získal Sisley pro soustavu amylalkohol - voda. Jak z uvedených údajů vyplývá, lze kyselinu pikrovou, obsaženou v roztoku ve vysoké koncentraci, extrahovat organickým rozpouštědlem. Ve zředěných roztocích však kyselina pikrová přechází do vodné fáze.

Hygroskopičnost. Kyselina pikrová je málo hygroskopická. Čistá adsorbuje v atmosféře nasycené vlhkostí (podle Marsche, 1922) při teplotě 32 °C za 48 hodin 0,37 % vody. Obsahuje-li 0,05 % SO₃ ve formě síranu nebo kyseliny sírové adsorbuje za stejných podmínek 1,9 % a při obsahu 0,16 % SO₃ asi 5 % vody.

Hustota. Specifická váha kyseliny pikrové je 1,813 g/cm³. Roztavená má při teplotě 124 °C spec. váhu 1,589 a při 170 °C pouze 1,513 g/cm³. Sypná váha krystalické látky je 0,9 - 1,0 g/cm³.

Lisováním se dosáhne této hustoty (Dautriche, 1910) :

Tlak, kg/cm ²	Průměrná hustota
275	1,315
685	1,480
1375	1,614
2060	1,672
2750	1,714
3435	1,731
4125	1,740

Podle Kasta se při tlaku 4000 kg/cm² dosáhne hustoty 1,63 a při 4500 kg/cm² hustoty 1,74. V praxi se však z bezpečnostních důvodů nepoužívá vyššího tlaku než 2000 kg/cm².

Roztavená kyselina pikrová tuhne při pomalém chladnutí ve hmotu průměrné hustoty 1,66 (Kast, 1921). Náhlým ochlazením lze dosáhnout hustoty 1,70 (Kast, 1921).

Thermochemické vlastnosti.

Specifické teplo kyseliny pikrové podle C. A. Taylora a Rinckenbacha (1924):

Teplota, °C	Spec. teplo, cal/g
0	0,234
20	0,250
40	0,266
60	0,282
80	0,300
100	0,318
120	0,337

Latentní teplo tuhnutí kyseliny pikrové podle Garnera a Abernethyho (1921) je 4,30 kcal/mol. Rinckenbach (1930) udává hodnotu 4,66 kcal/mol.

Spalné a slučovací teplo kyseliny pikrové a jiných nitrofenolů. Spalné teplo kyseliny pikrové je podle Garnera a Abernethyho (1921) 621,2 kcal/mol za stálého objemu (s opravou na vznikající kyselinu dusičnou) a slučovací teplo je 63,3 kcal/mol čili 276,4 kcal/kg. Údaje jiných autorů pro slučovací teplo kyseliny pikrové kolísají mezi 46,8 - 50,9 kcal/mol.

Garner a Abernethy uvádějí tyto hodnoty slučovacích tepel jiných nitroderivátů fenolu:

<i>o</i> -nitrofenol	+ 63,4 kcal/mol
<i>p</i> -nitrofenol	+ 66,3 kcal/mol
2,4-dinitrofenol	+ 69,9 kcal/mol

Reakční teplo nitrace. Reakční teplo přechodu od fenolu na kyselinu pikrovou bylo vypočteno na základě prve uvedených hodnot takto:

fenol \longrightarrow <i>o</i> - a <i>p</i> nitrofenol	+ 35,0 kcal/mol
<i>o</i> - a <i>p</i> nitrofenol \longrightarrow 2,4-dinitrofenol	+ 24,5 kcal/mol
2,4-dinitrofenol \longrightarrow kyselina pikrová	+ 12,9 kcal/mol

Výbuchové teplo bude uvedeno v kapitole o výbušinářských vlastnostech.

Chemické vlastnosti

Kyselina pikrová má kyselý charakter, tvoří snadno pikráty (o pikrátech bude pojednáno ve zvláštní kapitole na str. 268) a estery, které můžeme považovat za ethery fenolu, na př. trinitroanisol (str. 281) a trinitrofenetol (str. 284).

Kyselina pikrová tvoří podobně jako jiné aromatické polynitrosloučeniny velmi snadno adiční produkty s aromatickými uhlovodíky. Může též tvořit

adiční sloučeniny s fenoly, aromatickými ketony, kyselinami a dokonce i nitrosloučeninami.

Uvádíme některé ze sloučenin, v nichž je kyselina pikrová vázána s uvedenou látkou v molovém poměru 1 : 1.

Bod tání, °C

Anthracen.	asi 141 (bod tání neostrý)
Benzen.	84
Fluoren.	84
Naftalen.	150
Fenol	85
Resorcin.	100
Pyrokatechin	124
Guajakol.	88,6
<i>o</i> -Kresol.	89,8
<i>p</i> -Kresol.	kolem 65,6 (bod tání neostrý)
Thymol.	96,8
β -Naftol	145,8
Trifenyلكarbinol.	138,5
Acetofenon	kolem 50 (bod tání neostrý)
Benzofenon	27 (snadno disociuje)
Kyselina skořicová	106,5

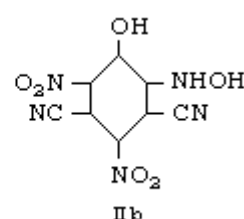
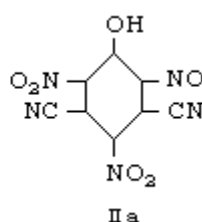
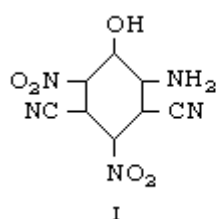
S *m*-kresolem tvoří kyselina pikrová adiční sloučeninu s bodem tání 61,6 °C, s poměrem kyseliny pikrové k *m*-kresolu 1 : 2. S aldehydem salicylovým vznikají dvě sloučeniny s neostrým bodem tání - v poměru 1 : 1 (bod tání kolem 55 °C) a 1 : 2 (bod tání kolem 35 °C). S aldehydem *m*-hydroxybenzeovým vzniká řada sloučenin v poměru od 1 : 1 do 1 : 5, jež během tání disociují při teplotě 90 °C.

Jefremov (1919) dokázal thermickou analysou existenci těchto látek :

Složky	Molový poměr	Bod tání, °C
Kyselina pikrová - α -benzyl-naftalen	1:1	97,0
Kyselina pikrová - α -chlornaftalen	1:1	125,7
Kyselina pikrová - α -bromnaftalen	1:1	35,0
Kyselina pikrová - α -nitronaftalen	1:1	kolem 50 (bod tání neostrý)
Kyselina pikrová - β -chlornaftalen	1:1	81,5
Kyselina pikrová - acenaften	1:1	160,8
Kyselina pikrová - fenanthren	1:1	132,8
Kyselina pikrová - reten	1:1	120,9

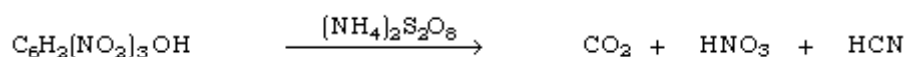
Kyselina pikrová tvoří s aminy pikráty. Některé z nich, jako na příklad pikrát chininu a pikrát chinolinu, jsou ve vodě nerozpustné, takže jich lze využít ke kvantitativnímu stanovení kyseliny pikrové.

Důkaz kyanidem draselným je charakteristickou kvalitativní reakcí kyseliny pikrové. Zahřátím ve vodním roztoku vznikne červeně zbarvená draselná sůl "kyseliny isopurpurové". Nietzki a Petri (1900) navrhují pro tuto látku vzorec I, Borsche a Böcker (1904) vzorec IIa nebo IIb :



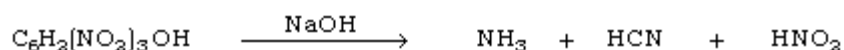
Lobry de Bruin (1904) zjistil, že "kyselina isopurpurová" je směsí sloučenin, v nichž jedna z nitroskupin se redukovala na azoxy, azo- nebo nitroskupinu a kyanové skupiny substituovaly v jádře vodík nebo též nitroskupinu.

Kyselina pikrová podléhá působení silných oxidačních činidel. Oxydaci kyselinou dusičnou při teplotě bodu varu HNO_3 se rozkládá na kyselinu šťavelovou. Zahřívání s persulfátem amonným vede k úplné oxydaci podle reakce



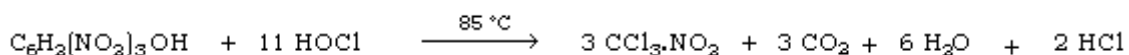
Při mírné redukci (na příklad siričkem sodným, hydrosiričitanem sodným nebo síranem železnatým) vzniká kyselina pikraminová, která je velmi důležitým barvářským polotovarem a výchozím materiálem k výrobě dinitrodiazofenolu, který je traskavinou (III. díl). Energická redukce může vést až k triaminofenolu.

Energické zahřívání kyseliny pikrové s koncentrovaným roztokem hydroxydu sodného může způsobit rozklad podle reakce

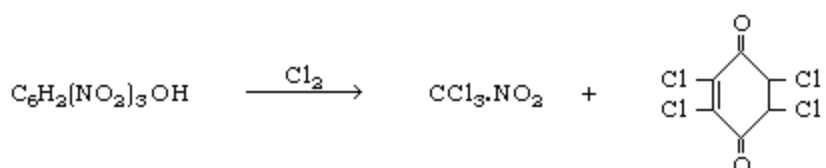


Působením chlornanů se kyselina pikrová rozkládá a chloruje za vzniku chlorpikrinu.

Reakce se provádí chlornanem vápenatým. Vznikající hydroxyd vápenatý neutralisuje během reakce vznikající kyselinu solnou (technická metoda přípravy chlorpikrinu) :



Z kyseliny pikrové vzniká chlorem, královskou lučavkou nebo chlornanem draselným v přítomnosti kyseliny solné vedle chlorpikrinu chloranil :



Přerušíme-li reakci v okamžiku, kdy se začíná tvořit chlorpikrin, můžeme též dokázat 6-chlor-2,4-dinitrofenol a 4-chlor-2,6-dinitrofenol.

Kyselina pikrová, zahřátá nad bod tání, reaguje se sírou; přídavek síry snižuje bod vzbuchu.

Zahřátím na 160 °C začíná mírný rozklad kyseliny pikrové (podle Kasta, 1921), spojený se slabým vývojem plynů. Při 200 - 210 °C se již plyny vyvíjejí intenzivněji a při zvýšení teploty na 260 °C nastává po 30 minutách vzbuch. Zahřeje-li se rychle malé množství kyseliny pikrové, dochází ke vzbuchu v rozmezí teplot od 300 do 310 °C.

Micewicz a Majkowski (1928) uvádějí, že teplota vzbuchu kyseliny pikrové při mírném zahřívání je 243 - 288 °C a 337 - 346 °C při rychlém zahřátí.

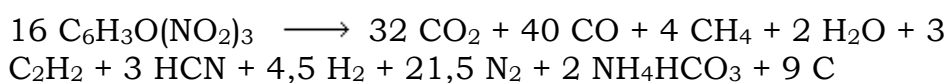
T. Urbański a Pillich (1938) potvrdili, že kyselina pikrová s příměsí 5% síry vzbuchuje při 251 °C a s přídavkem 10 % síry již při teplotě 247 °C, kdežto čistá kyselina pikrová má vzbuch za týchž podmínek zahřívání při 330 °C.

Zapálena taje a hoří čadivým plamenem. Latentní teplo tání snižuje teplotu vrstvy stýkající se s hořící vrstvou, takže látka může klidně hořet nebo i zhasnout. Hoření většího množství je málo intenzivní zejména tehdy, kdy je materiál volně rozsypán na větší ploše. K výbuchu může dojít při nakupení většího množství hořícího materiálu nebo při vzplanutí v uzavřeném prostoru. Nebezpečné je hoření kyseliny pikrové, která obsahuje kovové pikráty, protože může dojít k detonaci. Při hoření kyseliny pikrové ve styku s kovy hrozí stejné nebezpečí. Z roztavené kyseliny pikrové a kovu vznikají pikráty, které mohou iniciovat zbytek výbušiny. Záleží značně na druhu kovu. Olovo, železo a měď jsou zvláště nebezpečné.

Zajímavé je, že se kyselina pikrová **nerozkládá vlivem slunečních paprsků**. Ciamician a Silber (1901) potvrdili, že několikaměsíční osvětlování alkoholického roztoku kyseliny pikrové slunečními paprsky nezpůsobuje žádné změny jejich vlastností. Mírné žloutnutí kyseliny pikrové (podle domněnky Stěpanovovy, 1910) je způsobeno vznikem stop pikrátu amonného na osvětleném místě.

Výbušinářské vlastnosti

Rozklad kyseliny pikrové probíhá, (podle Kasta, 1921) podle této rovnice:

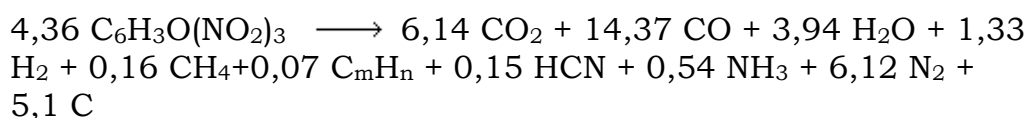


Výbuchové teplo je 1000 kcal/kg

Objem plynů $V_0 = 675 \text{ l/kg}$

Výbuchová teplota, $t = 3230 \text{ }^\circ\text{C}$

Schmidt (1936) uvádí řadu rovnic pro výbušný rozklad kyseliny pikrové za různých hutnot. Na př. při $\Delta = 1,39$ má rovnice počítaná pro 1000 g látky (což je 4,36 molu) tento tvar:



Výbuchové teplo je 950 kcal/kg; objem plynů $V_0 = 737 \text{ l/kg}$, $t = 3530 \text{ }^\circ\text{C}$. Podle R. Robertsona a Garnera (1923) je výbuchové teplo kyseliny pikrové 910 - 935 kcal/kg a objem plynů 725 l/kg.

Citlivost kyseliny pikrové k nárazu je větší než citlivost tritolu. V mnoha státech byla pro kyselinu pikrovou přijata hodnota 100 a citlivost jiných výbušin se udává v porovnání s citlivostí kyseliny pikrové. (Citlivost jiných výbušin je pak vyjádřena těmito čísly: tetryl = 70, tritol = 115 - 275.)

Citlivost kyseliny pikrové ke tření není velká, přesto však větší než citlivost tritolu.

Výduť v olověném bloku uváděná různými autory je 250 - 350 cm³.
Přijmeme-li pro tritol číslo 100, má kyselina pikrová hodnotu 102 - 120.

V balistickém moždíři vykazuje kyselina pikrová 110 -120 % výkonu tritolu a písková zkouška 104 % výkonu tritolu.

Detonační rychlost kyseliny pikrové (podle různých autorů) je uvedena (zaokrouhleně) v tab. 51.

Tabulka51

Detonační rychlost kyseliny pikrové (m/s)

Hustota	Podle Kasta ¹⁾ (1913)	Podle Friedricha ²⁾ (1933)	Podle Rotha ³⁾ (1933)
0,7	-	4020	-
0,9	-	4635	-
1,1	-	-	4560
1,23	-	-	5430
1,30	5980	6190	-
1,32	-	-	-
1,41	6465	-	6940
1,47	-	-	-
1,49	6885	-	-
1,50	7110	-	-
1,54	-	6930	-
1,56	-	-	7504

1) Pro nálože průměru 21 mm bez obalu, rozbuška 1 g.

2) V kovové trubce průměru 10 - 15 mm.

3) V bakelitové trubce průměru 4,5 - 8,2 mm.

Cybulski (1948) zjistil při hustotě 1,7 detonační rychlost 7260 m/s.

Za maximální detonační rychlost se považuje 7100 - 7500 m/s.

Jedovatost

Shodnými názory několika autorů bylo potvrzeno, že kyselina pikrová je toxicitější než nitroderiváty toluenu, xylyenu nebo naftalenu, avšak méně toxická než nitrosloučeniny benzenu.

Podle N. Lebeděva (1951) je jednorázová dávka 0,5 g na 1 kg živé váhy pro králíka smrtelná. Denní dávkování 0,05 - 0,2 g na 1 kg živé váhy způsobuje smrt po 9 dnech.

Saladini (1917) uvádí, že na lidský organismus kyselina pikrová v malých dávkách nepůsobí jedovatě.

Lebeděv popisuje některé symptomy lehké otravy kyselinou pikrovou: Nejdříve se objevuje žluté zbarvení pokožky na nekrytých částech těla, vlasů, nehtů, zubů, žluté zbarvení slin, hořkost v ústech, nechutenství, občas mdloby a křeče. Může však dojít i ke snížení kyselosti žaludečních šťáv, k zánětu spojivek a k podráždění horních dýchacích cest a středního ucha.

Jsou známy případy perforace nosní přepážky. V těžších případech se objevují silné bolesti hlavy, zvýšená teplota, závratě, křeče, poruchy zažívacího ústrojí, anemie, řídkěji podráždění ledvin. Ženy trpí menstruačními poruchami. Na kůži se mohou objevit ekzémy různé intensity.

Kyselina pikrová ve vzduchu (podle Navrockého a spolupracovníků, 1938) v koncentraci 1 - 17,5 mg/m³ může způsobit po šesti hodinách pobytu v takové atmosféře silné otravy.

Karplus potvrdil (1893), že kyselina pikrová se v lidském nebo zvířecím organismu částečně mění na kyselinu pikraminovou, která je mnohem jedovatější než kyselina pikrová :



Podle Ishiwary (1924) zabijí vodný roztok kyseliny pikrové v koncentraci 0,04 % (po 30 minutách) bakterie tyfu, staphylokoky, streptokoky a gonokoky.

Soli kyseliny pikrové

Kovové soli kyseliny pikrové vznikají působením této kyseliny na kovy, jejich kysličníky nebo uhličitany a některé soli. Jsou to krystalické látky, většinou značně citlivější ke tření, nárazu a zahřátí než kyselina pikrová. Pro citlivost k těmto impulsům byly dříve zpozorovány výbušinářské vlastnosti pikrátů než kyseliny pikrové.

Pikráty vyloučené z vodných roztoků obsahují krystalickou vodu, která může zmenšovat jejich citlivost. Na př. dekahydrát pikrátu železa je necitlivý ke tření, nárazu a nezapaluje se přímým plamenem. Bezvodý je však neobyčejně citlivý k těmto popudům.

Vlastnosti pikrátů studovalo mnoho autorů, na př. Czelcow (1886), Will (1906), Silberrad a Phillips (1908), Kast (1911), Krauz a Turek (1925), T. Tucholski (1932-1934), T. Urbański a M. Słoń (1933-1934¹).

Tucholski změřil teploty dehydratace hydrátů solí kyseliny pikrové, jejich body tání a body vzbuchu. T. Urbański a M. Słoń zjistili citlivost k nárazu a plameni.

Výsledky prací těchto autorů jsou sestaveny v tab. 53.

Tabulka 53

Vlastnosti solí a hydrátů solí kyseliny pikrové

Pikrát	Podle Tucholského				Podle T. Urbaňského a M. Sloňa ¹⁾		
	Obsah krystalové vody	Teplota dehydratace na nižší stupeň hydratace, °C	Bod tání, °C	Teplota vzbuchu, °C	Citlivost k nárazu (10 % výbuchů)		Citlivost k plameni (počet kyvů)
					2 kg	10 kg	
Na	1 H ₂ O bezv.	154	-	270	313	19 cm	18
Mg	9 H ₂ O	59					
	6 H ₂ O	82					
	4 H ₂ O	125					
	2 H ₂ O	208					
	bezv.	-	-	368		neexploduje	9
Al	16 H ₂ O	58					
	13 H ₂ O						
	3 H ₂ O	156					
	bezv.	bezv.	-	390 - 395			71
K	bezv.	-	250	331	21 cm	neexploduje	10,5
Ca	8 H ₂ O	74					
	6 H ₂ O	97					
	5 H ₂ O	122					
	1 H ₂ O	288,5	-	-	8 cm		10
	bezv.	-	316	323			
Cr	2 H ₂ O	74					
	bezv.	-	275,5	296,5	28 cm		53,5

Mn	8 H ₂ O	68,5					
	3 H ₂ O	130					
	bezv.	-	-	298		60 cm	14,5
Fe II	8 H ₂ O	75					
	4 H ₂ O	97					
	bezv.	-	275,5	296,5			
Fe III	10 H ₂ O	72,5					
	1 H ₂ O	100					
	bezv.	-	155	247	40 cm		1
Co	8 H ₂ O	40					
	6 H ₂ O	78					
	2 H ₂ O	168					
	bezv.	-	226	327,5			
Ni	6 H ₂ O	35,5					
	5 H ₂ O	48					
	4 H ₂ O	94,5					
	1 H ₂ O	173,5					
	bezv.	-	240 - 254	348		40 cm	5,5

Pokračování tabulky 53

Pikrát	Podle Tucholského				Podle T. Urbaňského a M. Sloňa ¹⁾		
	Obsah krystalové vody	Teplota dehydratace na nižší stupeň hydratace, °C	Bod tání, °C	Teplota vzbuchu, °C	Citlivost k nárazu (10 % výbuchů)		Citlivost k plameni (počet kyvů)
					2 kg	10 kg	
Cu	11 H ₂ O	30					
	8 H ₂ O	35					
	5 H ₂ O	72					

	3 H ₂ O	120,5					
	bezv.	-	-	290	30 cm		16
Zn	10 H ₂ O	51					
	8 H ₂ O	54,5					
	6 H ₂ O	101					
	2 H ₂ O	151					
	bezv.	-	-	303		neexploduje	35
Sr	5 H ₂ O	87					
	1 H ₂ O	216			17 cm		
	bezv.	-	290	341			
Ag	bezv.	-	296	332			
Cd	7 H ₂ O	44					
	4 H ₂ O	69					
	1 H ₂ O	144					
	bezv.	-	-	328			
Ba	6 H ₂ O	46,5					
	5 H ₂ O	63					
	2 H ₂ O	86					
	1 H ₂ O	195			2,5 cm		4
	bezv.	-	200	332			
Hg	4 H ₂ O	65					
	3 H ₂ O	asi 103					
	1 H ₂ O	asi 144	asi 290	333			
Tl	bezv.	-	-	301			
Pb	1 H ₂ O	130					
	bezv.	-			2 cm		10

1) Nепublikovaná práce.

2) Nitrocelulosa se zapaluje jedním kyvem, černý prach třemi.

Všechny tyto pikráty a zvláště pikráty olova, barya, vápníku, železa a niklu jsou látkami, jejichž přítomnost v kyselině pikrové není žádoucí. Byly příčinou mnoha katastrof. Prakticky se uplatnil pouze **pikrát draselný** v různých směsích trhavin a ve střelivnách dnes již nepoužívaných.

Jedinými pikráty, kterých se v dnešní době používá jako výbušin pro vojenské účely, jsou **pikrát amonný** a **pikrát olovnatý**. Pikrát olovnatý je třaskavina (III. díl).

Pikrát amonný

Pikrát amonný existuje ve dvou modifikacích, žluté a červené. Na tuto skutečnost upozornil Cahours (1849). Otázkou existence dvou barevných forem této látky se zabývali Anselmino (1908), Stěpanov (1910) a mnoho jiných autorů. Dehn a Bell (1917) vyslovili domněnku, že dvě barevné formy pikrátu amonného jsou chromoisomery ve smyslu Hantschových teorií. Žlutá modifikace má formu fenolovou, červená formu chinoidní. Barva pikrátu amonného (Hale, 1925-1926) je tím tmavší (červená), čím koncentrovanějším amoniakem byla neutralisována kyselina pikrová. Zahřátím na 150 °C přechází červená forma ve žlutou.

T. Urbański, Hackel a Galas zjistili (1934), že o barvě krystalů pikrátu amonného rozhoduje pH roztoku, v němž se neutralisuje kyselina pikrová. Čím vyšší je pH, tím snadněji vzniká červená modifikace. Neutralisací kyseliny pikrové roztokem uhličitanu amonného autoři vždy připravili žlutý produkt. Neutralisací 25 %ním roztokem amoniaku vznikal červený produkt. Podle jmenovaných autorů mají obě modifikace stejnou specifickou váhu 1,6715 g/cm³, avšak nepatrně rozdílnou hustotu při lisování. Při použití menšího tlaku jeví větší hustotu červená modifikace. Při vysokých tlacích dosahuje větší hustoty žlutá modifikace (tab. 54).

Rozdíly v hustotě se přičítají fyzikálním vlastnostem krystalického produktu. Při nízkém tlaku vyplňuje lépe prostor červená forma vlivem tvaru krystalového zrna. Za vyšších tlaků však má velký vliv menší mechanická odolnost krystalů žluté formy: krystalky se lámou a vyplnění prostoru je dokonalejší.

¹⁾ Nepublikovaná práce.

Hustota modifikací pikrátu amonného po lisování

Tlak, kg/cm ²	Hustota modifikace	
	žluté	červené
0 (volně sypaný)	0,897	1,045
110	1,244	1,299
330	1,396	1,392
660	1,490	1,490
1100	1,553	1,529
1540	1,593	1,562
1910	1,596	1,569
2540	1,616	1,582

Výbušinářské vlastnosti obou modifikací pikrátu amonného (tab. 55) dokonale prostudovali již uvedení autoři. Potvrdili, že ve výkonu obou modifikací není rozdílu. Červená forma se však přivádí k detonaci poněkud obtížněji než žlutá. Vysvětlují se tím rozdíly hodnot, charakterisující výbušinářské vlastnosti obou modifikací.

Detonační rychlost modifikací pikrátu amonného při různých hustotách**(v ocelové trubce 35/42 mm)**

Hustota	Detonační rychlost (m/s)	
	žluté	červené
0,86	4380	-
1,11	-	5155
1,34	5835	-
1,35	-	5835
1,49	6950	-
1,50	-	6960
1,55	6995	-
1,56	-	6995
1,58	-	6200
1,60	6030	-

Nejdůležitější jsou tyto údaje, zjištěné T. Urbańskim, Hacklem a Galasem:

Citlivost k nárazu

10 % výbuchů nárazem 10 kg z výšky asi 20 cm - shoduje se s údaji Kastovými (1911).

Citlivost k plameni

Žlutá modifikace vzplane po 8 kyvech, červená po 12,5 kyvech

Teplota vzbuchu (20 °C/min). 257 až 259 °C.

Síla f (stanovená experimentálně). 7200

Výduf v olověném bloku. 330-335 cm³

Pro obě modifikace byla za daných podmínek přijata maximální detonační rychlost 7000 m/s. pikrát amonný je třeba považovat za poněkud silnější výbušinu než tritol.

Thermochemické vlastnosti pikrátu amonného (bez uvedení barvy) studovali různí autoři. Sarrau a Vielle (1918) stanovili hodnotu spalného tepla : je mezi 693,2 a 708,9 kcal/mol.

T. Urbański a S. Soroka *) (1938) změřili spalná tepla obou modifikací a z nich vypočetli slučovací tepla.

Modifikace	Spalné teplo, kcal/mol	Slučovací teplo, kcal/mol
žlutá	687,3	83,7
červená	677,3	93,7

Z toho lze vyvodit závěr, že výbuchové teplo červené modifikace je poněkud menší než žluté.

Tyto výsledky se neshodují s údaji Halovými, jenž uvádí, že fragmentace třícoulových tělísek svědčí o větší brisantnosti červeného pikrátu amonného; citlivost k iniciaci rozbuškou je pro obě modifikace stejná.

Pikrát amonný byl jako trhavina použit nejdříve ve Spojených státech k plnění strel (navrhl Dunne) pod názvem Explosive D. V prvé světové válce bylo touto výbušinou plněno protipancéřové střelivo námořnictva USA.

Tvrdí se, že pikrát amonný je méně citlivý k nárazu a tření než tritol a že to byl důvod jeho použití. Citované výzkumy T. Urbańského a jeho spolupracovníků však nepotvrdily tento názor. Byla též dokázána snadná zápalnost pikrátu amonného, zvláště žlutého, přímým plamenem. Rovná se přibližně zápalnosti černého prachu.

Pikrát guanidinu

Pikrát guanidinu se připravuje za tepla působením vodného roztoku pikrátu amonného na vodný roztok dusičnanu guanidinu. Pikrát guanidinu se vylučuje jako žlutá krystalická látka s bodem tání 319 °C (za rozkladu).

Ve Spojených státech bylo navrženo zavedení pikrátu guanidinu jako trhaviny pro jeho neobyčejně malou citlivost ke tření a nárazu.

Bezpečnost

Nebezpečí výbuchu nehrozí ani při hoření větších množství kyseliny pikrové, pokud není znečištěna pikráty. Známe případ, kdy v USA shořelo 100 tun kyseliny pikrové celkem klidně, i když prudce. Plamen dosahoval výšky 10-15 m. Hoření bylo provázeno charakteristickým zvukem. Příčinou

ojedinělých malých výbuchů byly kusy střechy padající na hořící kyselinu pikrovou. Plyny vznikající v uzavřeném prostoru se uvolňovaly se zvukem připomínajícím výbuch. Podobný požár by mohl za přítomnosti pikrátů skončit nebezpečným výbuchem. Není však nutné, aby kyselina pikrová obsahovala pikráty.

*) Práce nebyla publikována.

Stačí (podle Sapožnikova, 1911), aby se roztavená kyselina pikrová dostala do styku s kovem a vytvoří se dostatečné podmínky pro vznik pikrátů.

Vznikem pikrátů se vysvětluje na př. velký výbuch kyseliny pikrové u Manchesteru (1887). Hořící roztavená kyselina pikrová stékala na lithopon, takže se vytvořil pikrát olovnatý a vznítil se. Protože pikrát olovnatý má vlastnosti iniciátoru, explodoval a způsobil detonaci kyseliny pikrové.

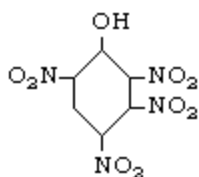
Výbuch pikrátu železa (pravděpodobně železnatého) byl příčinou požáru a následujícího výbuchu v Huddersfieldu (1900). Pikrát železa vznikl na povrchu parního potrubí vedoucího do sušáren kyseliny pikrové.

Neopatrný náraz údržbářova kladiva na potrubí způsobil vzplanutí pikrátu. Požár šířící se po parním potrubí zapálil kyselinu pikrovou v sušárně.

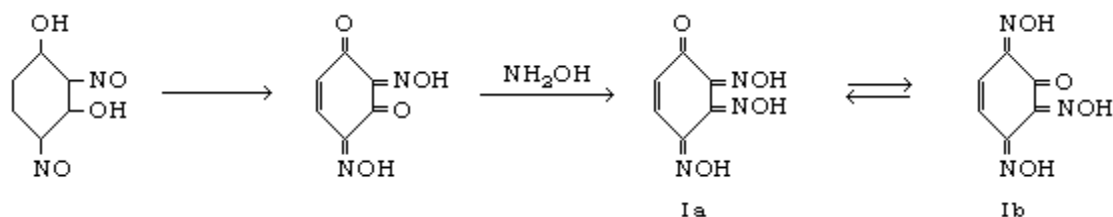
V jedné z francouzských továren na výrobu kyseliny pikrové se utvořily pruhy této látky podél úzkokolejné dráhy. Protože terén obsahoval vápník, vznikl pikrát vápenatý. Po vyschnutí v letním období se zapálil třením nebo nárazem. Požár se rozšířil po celé části továrny, kde byly pruhy pikrátu vápenatého.

Tetranitroderiváty a pentanitroderiváty fenolu

Tetranitrofenol



Tetranitrofenol (bod tání 140 °C) připravili již Nietzki a Burckhard (1897) z dichinoiltrioximu. Dichinoiltrioxim existuje ve dvou tautomerních formách - Ia a Ib. Vzniká působením hydroxylaminu na dinitrosoresorcin :



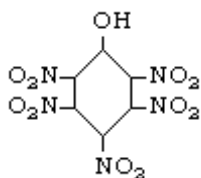
Tetranitrofenol vzniká působením 50 %ní a pak 63 %ní kyseliny dusičné na dichinoiltrioxim při teplotě nižší než normální. Neutralisací roztoku se vyloučí špatně rozpustná draselná sůl, ze které vzniká podvojným rozkladem ještě méně rozpustná sůl barnatá. Působením vypočteného množství kyseliny sírové na barnatou sůl se získá volný tetranitrofenol.

Blanksma (1902) připravil stejnou látku nitrací *m*-nitrofenolu nitrační směsí (kyselinou dusičnou specifické váhy 1,52 g/cm³ a koncentrovanou kyselinou sírovou). Tento produkt je čistší, než jaký připravil Nietzki. Je-li tato látka ve velmi čisté formě, má podle novějších výzkumů (van Duin a van Lennep, 1920), dostatečnou stabilitu proti zahřívání; vybuchuje teprve při 245-251 °C. V nečistém stavu se snadno rozkládá již při bodu tání (140 °C).

Nitroskupina tetranitrofenolu v poloze 3- je reaktivní. Zahříváním s vodou dává tetranitrofenol trinitroresorcin a s methylalkoholem reaguje za vzniku methyletheru trinitroresorcinu. Působením alkoholického roztoku amoniaku vzniká z tetranitrofenolu aminotrinitrofenol.

Tetranitrofenol je k nárazu citlivější než tetryl (van Duin a van Lennep, 1920).

Pentanitrofenol



Pentanitrofenol (bod tání 190 °C) připravil Blanksma nitrací 3,5-dinitrofenolu bezvodou směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové. Vyloučil se produkt, který lze rekrystalovat z chloroformu.

Obě skupiny v polohách meta jsou reaktivní. Vodou se pentanitrofenol mění v trinitrofluoroglucin a působením alkoholického roztoku amoniaku se tvoří diaminodinitrofenol.

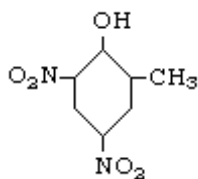
NITRODERIVÁTY KRESOLU

Ze tří isomerních forem kresolu, ortho, meta a para, má pouze *m*-kresol význam jako výchozí látka pro přípravu trinitroderivátu s nitroskupinami v poloze 2,4,6-; *o*- i *p*-kresoly dávají stále nitroderiváty s nejvýše dvěma nitroskupinami. Za podmínek, při nichž probíhá nitrace *m*-kresolu na trinitroderivát, se isomery ortho a para oxydují na kyselinu šťavelovou.

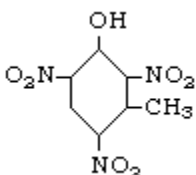
Kresol k nitraci musí mít velký obsah isomeru meta. Technický "metakresol" obsahuje obvykle asi 60 % isomeru meta a asi 40 % *p*-kresolu. Lze však vyrábět mnohem jakostnější surovinu, obsahující 90 % *m*-kresolu. Výtěžek trinitro-*m*-kresolu samozřejmě závisí na obsahu *m*-kresolu ve výchozí surovině.

Methylová skupina v aromatickém jádře usnadňuje zavádění nitroskupin. Proto se *m*-kresol nitruje snadněji než fenol. Methylová skupina však též podporuje oxydační procesy, takže výtěžky trinitrokresolu jsou menší než výtěžky kyseliny pikrové. Trinitrokresol podobně jako kyselina pikrová snadno tvoří s kovy soli citlivé k nárazu.

Všechny tyto okolnosti způsobují, že trinitrokresol nenalezl širší použití. Pouze ve Francii je zaveden pod názvem crésilite (kresylit). Většinou se ho používá ve směsích s jinými nitrosloučeninami ke snížení jejich bodu tání (III. díl). Z nitroderivátů kresolu má jistý význam dinitro-*o*-kresol (bod tání 86,5 °C), nikoli však ve výbušinářské technice, nýbrž jako rozšířený prostředek k ničení plevele :



2,4,6-Trinitro-*m*-kresol



Fyzikální vlastnosti

2,4,6-Trinitro-*m*-kresol (bod tání 107-107,5 °C) se ve vodě rozpouští obtížněji než kyselina pikrová. Rozpustnost ve 100g vody :

Při teplotě	6 °C	0,15 g
	15 °C	0,2 g
	100 °C	1,83 g

V benzenu se rozpouští snadněji než kyselina pikrová. Rozpustnost ve 100 g benzenu :

Při teplotě	6 °C	9,2 g
	15 °C	13,0 g

Snadno se rozpouští v alkoholu, v etheru a v acetonu.

Trinitro-*m*-kresol lze oddělit od kyseliny pikrové v podobě draselné soli. Pikrát draselný se ve vodě rozpouští obtížněji než trinitro-*m*-kresolát draselný. Srovnáme rozpustnost obou sloučenin ve 100 ml vody :

Při teplotě	6 °C	15 °C	100 °C
Pikrát draselný	3,3 g	4,5 g	14,55 g
Trinitrokresolát draselný	1,4 g	3,4 g	přes 50 g

Trinitrokresoláty organických zásad se rozpouštějí obtížněji než příslušné pikráty. Srovnáme rozpustnost ve 100 ml vody:

	Při teplotě	20 °C	100 °C
Pikrát pyridinu		0,36 g	12,6 g
Trinitrokresolát pyridinu		0,12 g	1,5 g

Trinitro-*m*-kresol má specifickou váhu 1,64 g/cm³. Tlakem 1500 kg/cm² se dosáhne hustoty 1,55 a tlakem 2950 kg/cm² až 1,63.

Chemické vlastnosti

2,4,6-Trinitro-*m*-kresol tvoří adiční sloučeniny s aromatickými uhlovodíky v molovém poměru 1 : 1, na př.

s naftalenem	(b.t. 124,5 °C)
s acenaftenem	(b.t. 118 °C)
s fenanthrenem	(b.t. 113 °C)
s fluorenem	(b.t. 107 °C)
s retenem	(b.t. 118 °C)

Ostatními vlastnostmi se trinitro-*m*-kresol podobá kyselině pikrové. **Trinitrokresoláty** mají rovněž podobné vlastnosti jako pikráty. Na př. pikráty a trinitrokresoláty olova mají vlastnosti téměř shodné. Trinitrokresolátu amonného se v Rakousku používalo jako trhavy k plnění granátů.

Výbušinářské a thermochemické vlastnosti

Zahřátím se trinitro-*m*-kresol rozkládá při teplotě asi 200 °C a vzbuchuje při 275 °C. Citlivost k nárazu je obdobná kyselině citlivosti pikrové. K detonaci je třeba silnější iniciace. Trinitro-*m*-kresol lisovaný na hustotu 1,63 vyžaduje silnou rozbušku (nejméně 2 g třaskavé rtuti, kdežto kyselina pikrová při téže hustotě je iniciována již 0,6 g třaskavé rtuti).

Kast uvádí (1921) tyto hodnoty, charakterisující výbušinářské vlastnosti trinitro-*m*-kresolu :

Výbuchové teplo	925 kcal/kg
Objem plynů, V_0	675 l/kg
Výbuchová teplota, t	2700 °C
Detonační rychlost	6850 m/s
Síla, f	7595
Výduť v olověném bloku	275 cm ³ (čili 90 % hodnoty
kyseliny pikrové)	

Slučovací teplo, trinitro-*m*-kresolu (podle Koehlera) je + 54,1 kcal/mol.

Výroba trinitro-*m*-kresolu

Průmyslově se trinitro-*m*-kresol připravuje **nitrací kresolu**. Výrobní postup je podobný jako u kyseliny pikrové. Probíhá ve dvou stupních (sulfonace a nitrace). Snadná oxydace však způsobuje, že ze 100 dílů čistého *m*-kresolu se vyrobí pouze 150-160 dílů trinitro-*m*-kresolu, takže theoretický výtěžek nepřevyšuje 67-73 %.

Ze 100 dílů technického “*m*-kresolu”, obsahujícího pouze 60 % isomeru meta a 40 % isomeru para, lze připravit pouze 100 dílů trinitro-*m*-kresolu. *p*-Kresol se úplně oxyduje na kyselinu šťavelovou, která vykristaluje v odpadní kyselině.

Pokusy izolovat čistý *m*-kresol byly příliš nákladné, protože body varu isomerů meta a para jsou velmi blízké:

m-Kresol b.v. 201 °C

p-Kresol b.v. 202 °C, b.t. 36 °C

o-Kresol b.v. 185 °C, b. t. 31 °C

Byly konány pokusy o oddělení *m*-kresolu od *p*-kresolu sulfonací. Sulfonovaný *m*-kresol je kapalný, *p*-kresol je krystalický. Isomery se dělily na

odstředivce. Čistota produktu však nebyla dostatečná a použití této metody se nevyplácelo.

Pro nedostatek jiných měřítek se s každou dávkou “*m*-kresolu”, určenou k nitraci, musí provést v laboratoři pokusná nitrace.

Jinak se nitrace fenolu od nitrace kresolu ničím neliší. Ve Francii, kde se vyrábělo nejvíce kresylitu, se kresol nitroval v kameninových pojízdných aparátech (turilech) nebo ve stabilní aparatuře. Byly již popsány na str. 253 a 255.

Nitrace *m*-kresolu ve stabilních aparátech se podle metody používané ve francouzských továrnách provádí v nitrátorech pro nitraci sulfofenolu na kyselinu pikrovou.

Do nitrátoru se předloží 1860 kg 52 %ní kyseliny dusičné. Potom se poměrně rychle napustí sulfokresol (připravuje se sulfonací 200 kg technického *m*-kresolu 600 kg kyseliny sírové spec. váhy 1,84 g/cm³ podle návodu uvedeného při popisu výroby kyseliny pikrové). Když teplota v nitrátoru dosáhne 45 °C (což trvá asi 45 min), přeruší se přívod sulfokresolu.

Teplota pak stoupá samovolně. Po dosažení 85 °C se pokračuje v přidávání sulfokresolu tak, aby celková doba jeho nátoku nebyla delší než 2 hodiny.

Ke konci se teplota zvýší na 100-103 °C. Obsah nitrátoru se pak nechá 30 minut v klidu, načež se zvolna míchá asi 20 minut stlačeným vzduchem, až teplota klesne na 90 °C. Pak se energicky míchá vzduchem asi 1 hodinu, čímž se teplota sníží na 70 °C. V této fázi začíná trinitrokresol (kresylit) granulovat. Granulace závisí na rychlosti ochlazování a na intenzitě míchání vzduchem.

Po dokončení granulace se obsah nechá 12-15 hodin v klidu. Odpadní kyseliny se bez zředění vypouštějí hliníkovým sifonem. Filtrují se přes asbestovou vložku, aby se zachytily stržené granulky kresylitu.

Produkt má podobu žlutohnědých granulek bodu tání 101-103 °C.

NITRODERIVÁTY VÍCEMOCNÝCH FENOLŮ

Z fenolů s větším počtem hydroxylových skupin mají značnější praktický význam pouze **nitroderiváty resorcinu**. Do určité míry se mohou uplatnit též **nitroderiváty floroglucinu**. Jsou to tedy fenoly, jejichž hydroxylové skupiny jsou umístěny v poloze meta, což umožňuje substituci tří nitroskupin. Z dinitroderivátů mají použití **deriváty pyrokatechinu**.

Větší počet hydroxylových skupin v jádře značně zvyšuje reaktivitu, a proto se tyto látky snadno nitrují. Obvyklou methodou nitrace, t.j. sulfonací a následující nitrací, se do jádra vpraví tři nitroskupiny. Chceme-li připravit na př. nitroderivát resorcinu s menším počtem nitroskupin než třemi, musíme použít speciálních method; tyto metody lze rozdělit na tři skupiny:

1. Zavedou se nejdříve nitroskupiny, a ty se pak oxydují na nitroskupiny. Každé hydroxyskupině přísluší jedna nitroskupina zavedená do jádra. Tato metoda se tedy hodí k přípravě takových nitroderivátů několikamocných fenolů, v nichž se počet nitroskupin rovná počtu hydroxyskupin (na př. dinitroresorcinu). Dá-li se vícemocný fenol snadno nitrovat (jako na př. floroglucin), lze této metody rovněž použít, protože přímá nitrace probíhá příliš energicky. Rozdělení procesu na dva stupně - nitrosaci a oxydaci nitroskupin - umožňuje klidnější průběh nitrace.

2. Nitruje se látka, která vedle hydroxylových skupin obsahuje též skupinu brzdící vstup nitroskupin. Po nitraci se tato skupina stává dostatečně reaktivní, aby se později mohla odstranit. Tyto vlastnosti má karboxylová skupina. Na př. nitrací resorcylové kyseliny lze připravit dinitroresorcin (podrobněji viz str. 278).

3. Nitrují se chlorderiváty fenolu nebo polychlorderiváty benzenu. Znitrovaný chlorderivát (nebo chlorderiváty) je reaktivní a podléhá snadno hydrolyse. Tato metoda (používaná pouze k přípravě dinitrofenolu) nemá praktický význam pro obtížnost přípravy výchozích látek (derivátů chloru).

Nitroderiváty resorcinu

Z několika existujících nitroderivátů resorcinu mají praktický význam pouze dva: **dinitroresorcin** a **trinitroresorcin**. Obou látek se používá ve formě olovnatých solí jako iniciátorů (III. díl). Jistý význam má též olovnatá sůl dinitroresorcinu.

Uvádíme údaje charakterisující tyto látky.

Dinitroresorcin

Známe dva isomery dinitroresorcinu : 2,4- (čili 2,6-) s bodem tání 148 °C a 4,6-dinitroresorcin s bodem tání 212,5 °C :

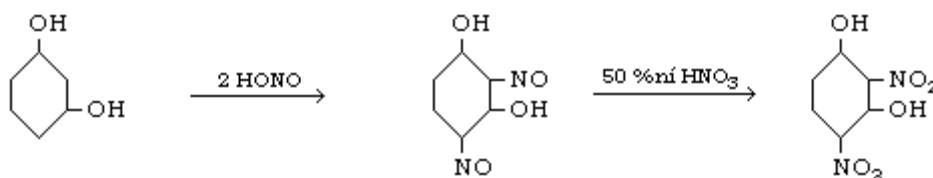


Jsou to žluté látky, které (podobně jako jiné nitroderiváty fenolu) silně barví živočišné vlákno a kůži. Snadno se rozpouštějí v teplé vodě.

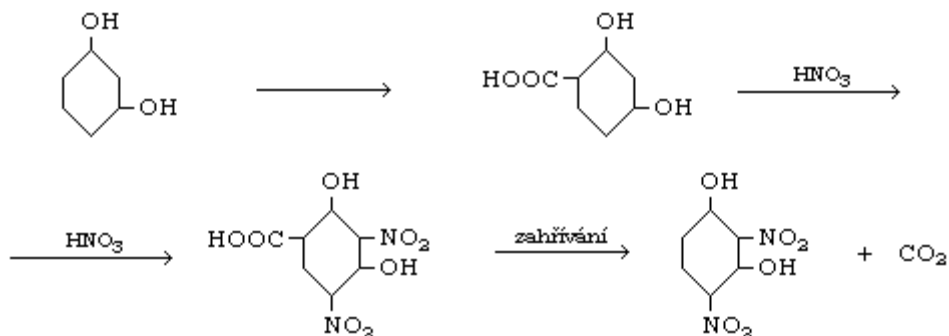
Praktický význam má pouze isomer 2,4- pro svou dostupnost. Isomer 4,6- nelze připravit přímou metodou (vzniká nitrací diacetylresorcinu).

Nitrace resorcinu způsobem obvyklým u fenolů (sulfonace a následující působení kyseliny dusičné) dává trinitroderivát. Dinitroresorcin se může připravovat dvojím způsobem - oxidací dinitrosoresorcinu nebo nitrací kyseliny resorcylové s následující dekarboxylací.

Podle Kostaneckého a Feinsteina (1888) probíhá reakce podle první metody takto:



Nitrace kyseliny resorcylové a její dekarboxylace (podle Hemmelmayera, 1905) probíhá podle tohoto schématu :



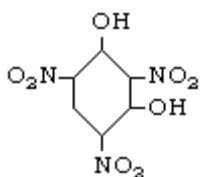
V praxi se používá první metody, protože dává větší výtěžky. **Nitrosace** se provádí známou metodou. Silně zředěný (2,75 %ní) vodný roztok 1 molu resorcinu se okyselí 2 moly kyseliny sírové. Roztok se ochladí na $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zvolna se k němu přilévá 10 %ní vodný roztok 2 molů NaNO_2 , při čemž teplota nesmí překročit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vyloučí se (v kvantitativním výtěžku) žlutá krystalická sedlina 2,4-dinitrosoresorcinu. Po promytí vodou a odstředění nebo odsátí na vakuovém filtru se produkt oxyduje. Dinitrosoresorcinu se též používá k výrobě olovnaté soli, která má vlastnosti iniciátoru.

Dinitrosoresorcin se oxyduje 50 %ní kyselinou dusičnou při teplotě pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. V reaktoru je předložena kyselina dusičná ochlazená, na $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přidává se vlhký, čerstvě připravený dinitrosoresorcin. Při výpočtu koncentrace kyseliny dusičné se uvažuje množství vody v dinitrosoresorcinu. Současně s dinitrosoresorcinem se do reaktoru přidává koncentrovaná kyselina dusičná tak, aby se v aparátu nezměnila koncentrace kyseliny dusičné. Po ukončení reakce se obsah vypustí do vody s ledem (několikrát více ledové tříště než produktu).

Vyloučená sraženina dinitrosoresorcinu se oddělí na vakuovém filtru a promyje se malým množstvím studené vody (kolem $0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Surový produkt obsahuje jisté množství trinitrosoresorcinu. Krystalisací z teplé vody se připraví látka, jejíž bod tání nesmí být nižší než $147\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výtěžek reakce (počítáno na resorcin) dosahuje 30 % theorie.

Ke zpracování na olovnatou sůl se použije vlhkého produktu s přesně stanoveným obsahem vody.

Trinitrosoresorcin



Trinitrosoresorcin (bod tání $175,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), známý též jako kyselina styfnová, je žlutá krystalická látka, silně barvící živočišné vlákno. Ve 100 ml vody se při $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozpouští 0,641 g a při $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ jen 1,136 g této látky.

Knox a Richards uvádějí (1919) tyto hodnoty rozpustnosti kyseliny styfnové v kyselině dusičné při teplotě 25 °C:

normalita kyseliny dusičné:								
0	1,785	4,171	6,234	8,368	10,31	11,97	13,97	15,57
Počet molů kyseliny styfnové rozpuštěné v 1 litru kyseliny dusičné:								
0,02179	0,001403	0,002180	0,003274	0,005108	0,007944	0,01298	0,02742	0,05611

Kyselina styfnová se snadno rozpouští v glykoldiacetátu: ve 100 g tohoto rozpouštědla se při teplotě 20-25 °C rozpustí asi 13 g látky.

Trinitroresorcin tvoří podobně jako jiné sloučeniny tohoto typu adiční produkty s aromatickými uhlovodíky.

Jefremov (1018) zjistil, že trinitroresorcin dává v molovém poměru 1:1 tyto sloučeniny :

s naftalenem	(bod tání 165,5 °C)
s acenaftenem	(bod tání 156,0 °C)
s anthracenem	(bod tání 176,3 °C)
s fenanthrenem	(bod tání 132,7 °C)
s retenem	(bod tání 135,7 °C)

Kromě toho tvoří s chlornaftaleny a bromnaftaleny sloučeniny s neostrým bodem tání.

Výkon trinitroresorcinu a jeho citlivost k nápichu je obdobná jako u kyseliny pikrové. Jako výbušniny se ho v praxi nepoužívá, protože je mnohem dražší než kyselina pikrová. Jako třaskavina má průmyslový význam pouze trinitroresorcinát olovnatý (III. díl). Vlastnosti soli trinitroresorcinu jsou také podobné vlastnostem soli kyseliny pikrové.

Trinitroresorcin se nejčastěji **připravuje methodou**, podle níž se nejdříve resorcin sulfonuje na kyselinu disulfonovou a ta se pak nitruje.

Výrobní postup : 1 díl resorcinu se rozpustí v 5 dílech kyseliny sírové za stálé teploty (asi 40 °C). Po smíchání výchozích látek se směs ohřeje na 90 °C. Protože houstne, musíme volit vhodnou konstrukci míchadla, aby se zajistilo dostatečné míchání. Směs se ochladí na 0 °C a přidá se 65 %ní kyselina dusičná při teplotě nepřevyšující + 2 °C. Postupně se přidávají dávky koncentrovanější kyseliny dusičné - na začátku 75 %ní a ke konci 95 %ní. Používá se přebytku 30-40 % kyseliny dusičné. Ke konci vystoupí teplota v aparátu na 30 °C. Operace končí po několika hodinách, když teplota už nestoupá. Obsah nitrátoru se vypustí do reaktoru s 1,5-

2násobným objemem ledu a vody. Vyloučený produkt se odsaje a promyje malým množstvím vody. Výtěžky dosahují asi 90 % theoretického množství.

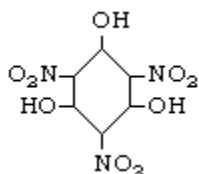
Před použitím k výrobě olovnaté soli se trinitroresorcin musí rekrystalisovat z vody.

Patentová literatura popisuje též jinou metodu výroby trinitroresorcinu : Resorcin se nejdříve nitruje kyselinou dusičnou a teprve pak se působí kyselinou sírovou.

Podle této metody se 1 díl resorcinu rozpustí v 1 dílu teplé vody. Roztok se ochladí na 50 °C, přidá se 5 dílů 77 %ní kyseliny dusičné při udržování teploty na 35-40 °C. Pak se obsah vypustí do 20 dílů chladné (asi 15 °C) kyseliny sírové (spec. váhy 1,84 g/cm³), při čemž se teplota udržuje pod 60 °C. Po 30 minutách se suspence ochladí na 0 °C a vykrystalovaný produkt se odsaje.

Nitroderiváty floroglucinu

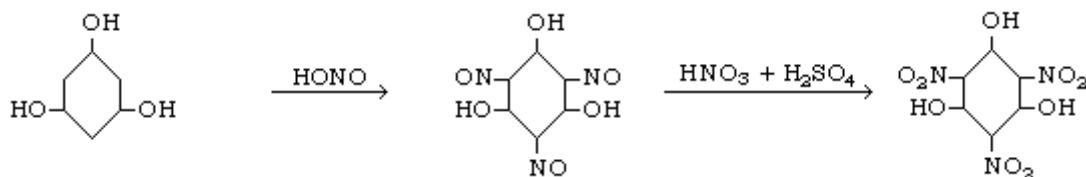
Trinitrofloroglucin



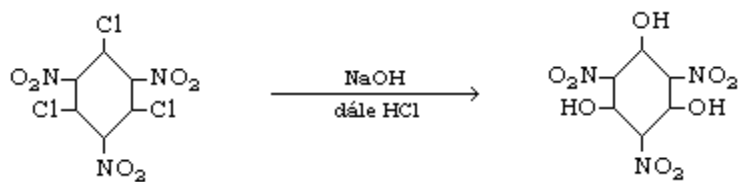
Trinitrofloroglucinu (bod tání 167 °C) se v praxi nepoužívá. Použití soli trinitrofloroglucinu a zejména olovnaté soli do iniciátorů navrhovalo několik autorů, na př. Friedrich (1921), Rathsburg (1921), Šorm a Drápalová (1937), T. Urbański a Kruszyńska (1937). *)

Trinitrofloroglucin lze připravit několikerým způsobem :

Z floroglucinu nitrosací a oxydací kyselinou dusičnou (Benedikt, 1878):



Z trichlortrinitrobenzenu zahříváním s roztokem hydroxydu sodného (Šorm a Drápalová) :



*) Nepublikovaná práce.

ETHERY KYSELINY PIKROVÉ

Základním nedostatkem kyseliny pikrové je její kyselý charakter a snadné tvoření pikrátů. Pokusem o odstranění tohoto nedostatku je návrh na používání látek, v nichž by byl vodík kyseliny substituován alifatickým nebo aromatickým radikálem. Těmito látkami **jsou ethery kyseliny pikrové**. K substituci vodíku aromatickým radikálem se použije radikálu obsahujícího nitroskupiny.

První návrh na výbušinářské použití methyletheru, tedy **trinitroanisolu**, podal Maxim (1904-1905) a du Pont (1910).

Látky tohoto typu byly dosti rozšířeny za první světové války. Zjistilo se však, že některé z nich mohou podléhat hydrolyse za vzniku kyseliny pikrové. Tím ovšem zaniká účel použití této kategorie výbušin. Většina těchto látek má silně toxické vlastnosti. Za druhé světové války se látky tohoto typu uplatňovaly již jen výjimečně.

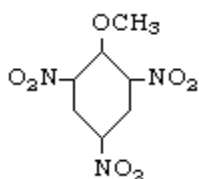
Trinitroanisol se za války v letech 1914-1918 vyráběl v Německu pod názvy nitrolit, trinol, AN. Plnily se jím granáty a námořní i pozemní miny. Používalo se ho buď čistého, nebo ve směsi s dusičnanem amonným, hexylem nebo s hexanitrodifenylsulfidem. Měl částečně nahradit tritol.

Ve Francii byl trinitroanisol vyráběn pouze v poloprovozním měřítku. Směsí s kyselinou pikrovou nebo dusičnanem amonným nebo sodným se plnily letecké miny. Japonsko vyrábělo za druhé světové války trinitroanisol pro plnění protipancéřových granátů.

První pokus o přípravu trinitroanisolu přímou nitrací anisolu provedl Cahours. Nitrace však probíhá velmi rychle, protože přítomnost methoxylové skupiny usnadňuje substituci nitroskupin. Vhodnou methodou je tedy výroba této látky přes chlordinitrobenzen (str. 283).

Podobně i trinitrofenetol byl nejdříve připraven přímou nitrací fenetolu. Ani tato metoda se však prakticky neosvědčila. Vychází se obvykle z chlordinitrobenzenu. Trinitrofenetol má menší význam než trinitroanisol. Byl vyráběn pouze v poloprovozní aparatuře. Jiné ethery kyseliny pikrové, na př. nitroderiváty fenyletheru, nenalezly praktické použití.

Trinitroanisol

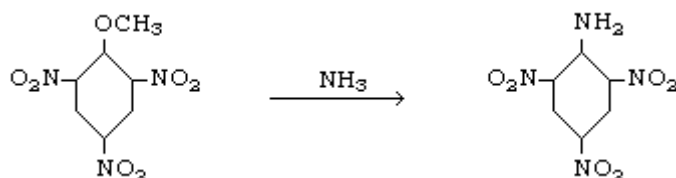


2,4,6-Trinitroanisol (bod tání 67 °C) krystaluje ve tvaru bílých jehlic (spec. váha 1,408 g/cm³), špatně rozpustných ve vodě. Ve 100 ml vody při teplotě 15 °C se ho rozpouští pouze 0,02 g, a při teplotě 50 °C 0,137 g. Částečně je rozpustný v sirouhlíku a tetrachlormethanu, poměrně snadno v alkoholu a ještě snadněji v etheru, benzenu, chloroformu a ethylacetátu.

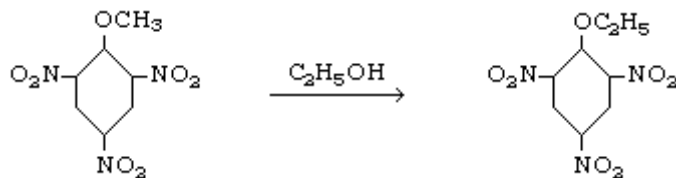
Chemické vlastnosti.

Alkálie hydrolysuji trinitroanisol za studena zvolna, rychleji za tepla, při čemž vznikají příslušné pikráty (Salkowski, 1874). Vodou se též zvolna hydrolysuji za vzniku kyseliny pikrové. Hydrolysa může probíhat již působením atmosférické vlhkosti. Proto mohou časem vznikat z trinitroanisolu pikráty.

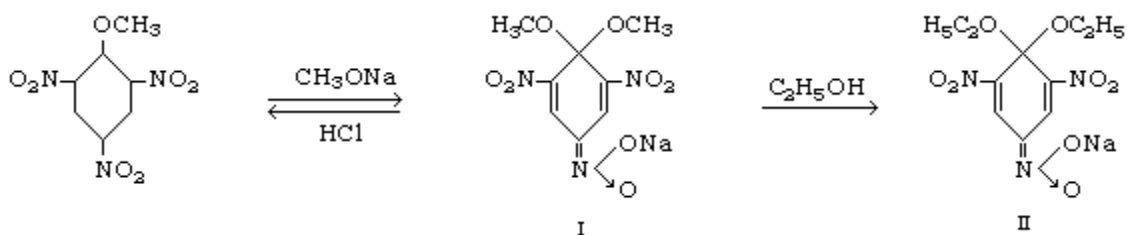
Methoxylová skupina je poměrně reaktivní a může podlehnout substituci. Na př. zahříváním s amoniakem vzniká trinitroanilin:



Zahřívání trinitroanisolu s ethylalkoholem vede k trinitrofenetolu:



Vhodným rozpouštědlem k rekrystalisaci trinitroanisolu je methylalkohol. Trinitroanisol reaguje s methylátem sodným nebo draselným podobně jako *sym*-trinitrobenzen nebo α -trinitrotoluen. S alkoholátem sodným dává červený adiční produkt (I):



Produktu se připisuje chinoidní forma (str. 87 a 122). Kyselinou se opět regeneruje trinitroanisol.

Adiční produkt přechází zahřátím s ethylalkoholem v identický derivát fenetolu a ethylátu sodného (II).

Trinitroanisol je silně jedovatý. Podle Ilzhöfera (1918) se otrava touto látkou projevuje bolestmi hlavy, slabostí, nechutenstvím, žaludečními potížemi a podrážděním sliznic horních dýchacích cest. Poměrně silně působí na pokožku; způsobuje zčervenání kůže a loupání. V těžších případech se objevují puchýřky, které praskají a mohou tvořit těžko hojitelné rány. Citlivost jednotlivých osob je velmi rozdílná. Je nutné chránit se před vdechováním rozprášeného produktu. Dělníci pracující s trinitroanisolem musí nosit ochranný oděv a denně se po práci koupat. Nekryté části těla se mají chránit neutrální mastí, třeba i slabě se vstřebávající, na př. vaselinou (podle Lazareva, 1951).

Výbušinářské vlastnosti

Suchý trinitroanisol je stabilní. Ani 24hodinové zahřívání při 95 °C nezpůsobuje žádné změny. Citlivost k nárazu je mnohem menší než kyseliny pikrové. Práce padacího kladiva odpovídá 124-129 % práce potřebné k vyvolání výbuchu kyseliny pikrové. Desvergues (1922) publikoval srovnávací hodnoty z měření v manometrické bombě při náplňové hustotě $\Delta = 0,20$ a $0,25$:

$\Delta = 0,20$ trinitroanisol 2145 - 2222 kg/cm²

0,25 trinitroanisol 2850 kg/cm²

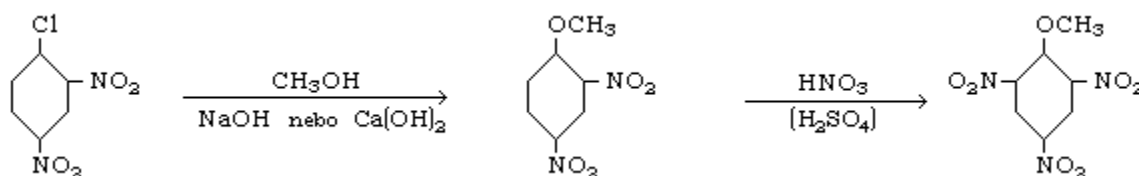
0,20 kyselina pikrová 2210 - 2310 kg/cm²

0,25 kyselina pikrová 3230 kg/cm²

Detonační rychlost při hustotě 1,60 je 7640 m/s

Výroba trinitroanisolu

Technicky používaná metoda probíhá podle tohoto schématu:



V japonské továrně v Maizuru se k výrobě trinitroanisolu používalo dvoustupňové metody. Prvním stupněm je alkoholysa 1,2,4-chlordinitrobenzenu na 2,4-dinitroanisol, druhým stupněm je nitrace dinitroanisolu na trinitroanisol.

Alkoholysa 1,2,4-chlordinitrobenzenu na 2,4-dinitroanisol. Do reaktoru se předloží 800 kg methylalkoholu. V 10 stejných dávkách se přidá 196 kg hydroxydu sodného a 600 kg chlordinitrobenzenu. Střídavě se dávkuje hydroxyd sodný a chlordinitrobenzen, při čemž se udržuje teplota 40-45 °C. Dávkování trvá 7 hodin. Po naplnění aparátu se teplota zvýší na 50 °C zahříváním pláště reaktoru a na této hodnotě se udržuje 30 minut. Obsah se pak ochladí na 35 °C (což trvá 3 hodiny). Vykrytalovaný produkt se odsaje na vakuovém filtru. Po oddělení matečného louhu se produkt čtyřikrát promyje vodou. Dinitroanisol se zbavuje vody v odstředivce a dopraví se k nitraci.

Výtěžky dinitroanisolu dosahují 550 kg čili 95% theorie.

Nitrace dinitroanisolu na trinitroanisol. Nitrátor obvyklé konstrukce je bez hadů s pláštěm na chlazení nebo zahřívání. Předloží se do něho 3200 kg směsi kyselin tohoto složení:

HNO₃ 17 %

H₂SO₄ 77 %

H₂O 6 %

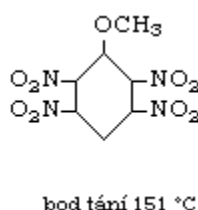
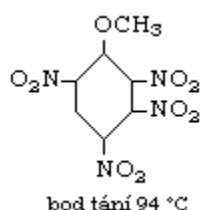
Směs se připravuje oživením odpadní kyseliny.

Do nitrátoru se ručně vnese 550 kg dinitroanisolu. Teplota se zvolna nechá vystoupit na 50-55 °C a při ní se přidává dinitroanisol. Pak se obsah nitrátoru zahřeje na 60-68 °C, a udržuje se na této teplotě 30 minut. Následuje ochlazení na 35 °C, které trvá 4 hodiny. Obsah nitrátoru se vpustí na filtr a kyselina se odstraní z trinitroanisolu. Odpadní kyselina se ožíví kyselinou dusičnou (spec. váha 1,50 g cm³) a použije se jí opět k nitraci.

Produkt se pětikrát promyje vodou a odstředí. Získá se 615-620 kg trinitroanisolu, t.j. 93 % theorie.

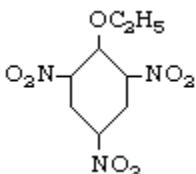
Rafinace trinitroanisolu. Trinitroanisol se nejprve čistí rozpuštěním v methylalkoholu. Produkt se vyloučí vlitím zfiltrovaného roztoku do vody. Podle jednoduššího způsobu se promíchá trinitroanisol s teplou vodou, tato voda se dekantuje a do roztaveného produktu se za míchání nalévá studená voda. Tak se připraví zrna trinitroanisolu, která se zbaví vody na filtru nebo v odstředivce.

Tetranitroanisol



Směs těchto isomerů lze připravit podle Claessena (1916) nitrací *m*-nitroanisolu. Nejsou to příliš stálé látky, protože skupiny v poloze meta snadno podléhají hydrolyse a substituci (van Duin a van Lennep, 1920). Jejich citlivost k nárazu se blíží citlivosti tritolu. V olověném bloku dávají výduť velikosti asi 138 % z hodnoty pro tritol.

Trinitrofenetol



Trinitrofenetol (bod tání 78 °C) má fyzikální a chemické vlastnosti podobné trinitroanisolu. Podléhá stejným reakcím jako trinitroanisol. Dlouhodobým působením vody se hydrolysuje, skupina -OC₂H₅ může být snadno substituována aminoskupinou a pod.

Krystalisací z methylalkoholu přechází trinitrofenetol v trinitroanisol a s molekulou alkoholátu sodného nebo draselného tvoří intenzivně zabarvenou sůl.

Trinitrofenetol nárazem exploduje. Práce odpovídá 120 % práce potřebné k vyvolání exploze kyseliny pikrové. Síla trinitrofenetolu je poněkud menší než síla trinitroanisolu. Podle Desvergnese (1922) v manometrické bombě při hutnotě

$\Delta = 0,20$ dává tlak 1774 kg/cm²

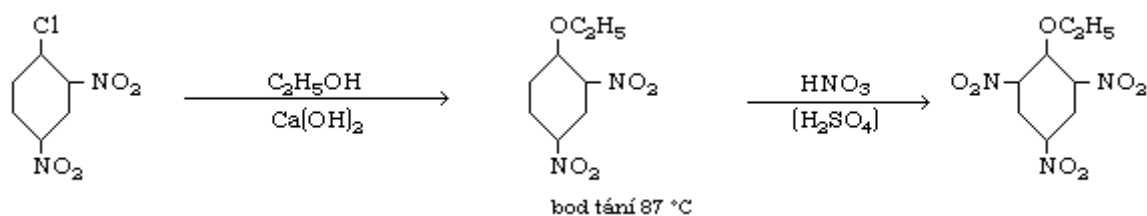
0,25. 2490 kg/cm²

0,3 3318 kg/cm²

(viz str. 283).

V olověném bloku dává výduť rovnající se 84 % výduť vyvolané výbuchem kyseliny pikrové. Detonační rychlost je poměrně značná : maximálně 6880 m/s.

Trinitrofenetol se připravuje v podstatě stejně jako trinitroanisol:



Nejobtížnější je nitrace dinitrofenetolu na trinitrofenetol. Nitrace musí probíhat v úzkém rozmezí teplot, protože příliš vysoká teplota může způsobit rozklad produktu a nízká teplota je příčinou nedonitrování. Nejlepších výtěžků se dosáhne nitrací při teplotě 60 °C.

POLYNITRODERIVÁTY DIFENYLETHERU

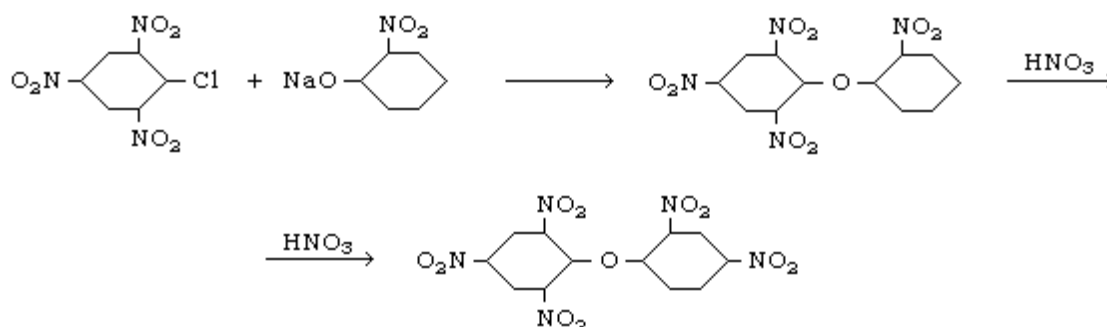
Přímá nitrace difenyletheru nevede k nitrosloučenině s větším počtem nitroskupin (na příklad hexanitroderivátu). Proto byla snaha připravovat výše nitrované sloučeniny (počínaje pentanitroderivátem) nepřímou cestou.

Pentanitrodifenylether

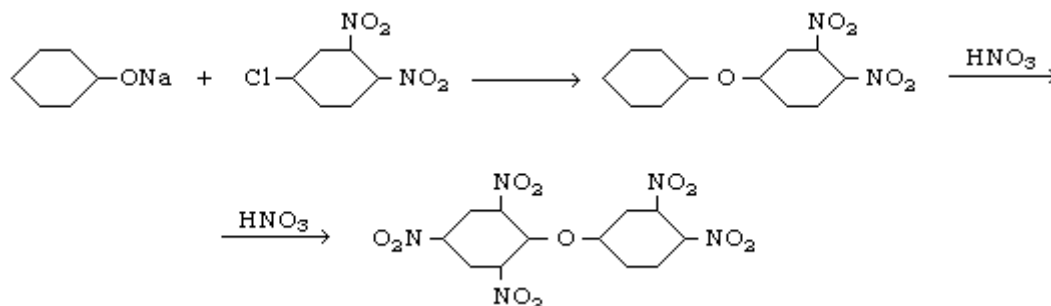
Známe dva isomery pentanitrodifenyletheru :



Isomer I (2,4,6,2',4'-, bod tání 210 °C) připravil Desvergnés (1926) nitrací produktu kondensace pikrylchloridu a *o*-nitrofenolátu sodného :



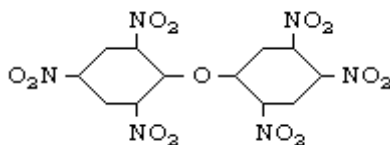
Isomer II (2,4,6,3',4'-, bod tání 200 °C), se připravuje podle Westfälisch Anhaltische Sprengstoffe A.G. (1915) takto :



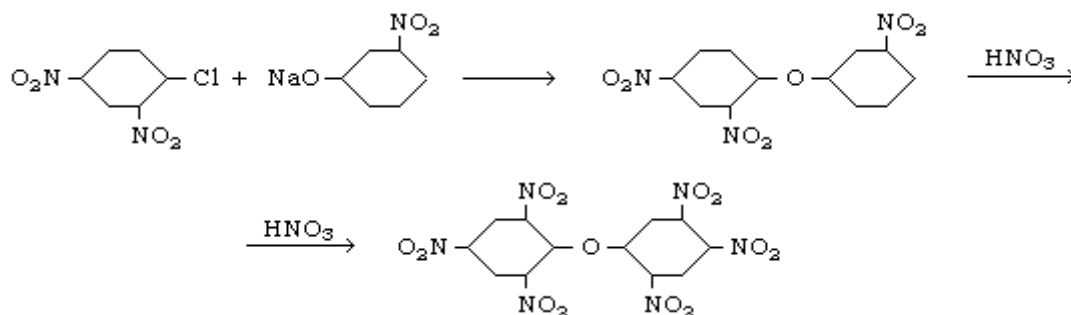
Obě látky nejsou příliš výkonnými výbušninami, takže jejich poměrně nákladná výroba není odůvodněná.

Hexanitrodifenylether

Známe pouze asymetrický 2,4,6,3',4',6'-hexanitrodifenylether s bodem tání 278 °C (269 °C):



Způsob výroby popisuje patent Westfälisch Anhaltische Sprengstoffe (1915):



Autoři uvádějí, že látka je méně citlivou a výkonnější výbušinou než kyselina pikrová.

Van Duin a van Lennep (1920) nepotvrdili jejich názor. Zjistili, že citlivost hexanitrodifenyletheru je větší než citlivost tetrylu.

Jako teplotu vzbuchu stanovili 318 °C. Stabilita však není vyhovující, protože po 8 hodinách zahřívání při 95 °C se začínají uvolňovat kyslíčnky dusíku.

NITRODERIVÁTY ANILINU

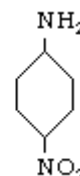
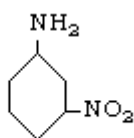
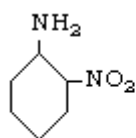
Kromě tetrylu, o němž je hovořeno v kapitole o nitraminech (III. díl), je jediným výbušinářsky důležitým nitroderivátem anilinu **hexanitrodifenylamin** čili hexyl. Ostatních nitroderivátů se používalo jen přechodně (tetranitroanilinu) a mají většinou jen theoretický, význam.

Zavedení nitroskupin do sloučeniny obsahující aminoskupinu je obtížné, protože tato skupina je velmi reaktivní a látka se snadno oxyduje. Proto lze nitroskupinu zavádět do anilinu a jeho homologů (nesubstituovaných na dusíku) teprve po chránění aminoskupiny acylováním (na př. převedením na acetanilid).

Při nejnovějším způsobu přípravy nitroderivátů anilinu se jako výchozí látky používá chlordinitrobenzenu. Atom chloru v této sloučenině je reaktivní a dá se substituovat aminoskupinou.

Mononitroderiváty anilinu

Jsou známy tři isomerní formy nitranilinu - ortho (bod tání 71,5 °C), meta (bod tání 114 °C) a para (bod tání 148 °C) :



p-Nitranilin připravil A. W. Hofmann (1860) nitrací acetanilidu. Vzniklý *p*-nitroacetanilid hydrolysoval roztokem hydroxydu sodného.

Körner (1874) potvrdil, že nitrace acetanilidu vede též ke vzniku *o*-nitroacetanilidu, který dává hydrolysou *o*-nitranilin. Nitrací acetanilidu se dlouho průmyslově vyráběl *o*- a *p*-nitranilin a studiem tohoto procesu se zabýval mnoho autorů (Beilstein a Kurbatow, 1879, Holleman). K mononitraci acetanilidu stačí 80 %ní kyselina dusičná.

Walker a Zincke (1872) zjistili, že *o*- a *p*-nitranilin lze připravit zahříváním příslušného bromnitroderivátu benzenu pod tlakem. Reaktivita atomu bromu zvýšená přítomností nitroskupiny, zajišťuje velké výtěžky. Tato reakce se stala základní průmyslovou methodou výroby *o*- a *p*-nitranilinu. Vychází se obvykle z *o*- nebo *p*-chlornitrobenzenu.

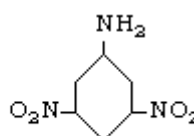
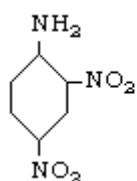
m-Nitranilin připravil Muspratt a A. W. Hofmann (1846) redukcí *m*-dinitrobenzenu siřníkem amonným. Průmyslově se touto methodou běžně vyrábí *m*-nitranilin, jako redukčního činidla se však používá siřníku sodného.

Přímá nitrace anilinu (Bruns, 1895) je možná pouze za určitých podmínek: nejdříve se připraví roztok anilinsulfátu v kyselině sírové a ten se potom opatrně nalévá do směsi kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové. Podmínkou zřadu této reakce je přísné dodržování teploty, která nesmí překročit 0 °C.

Pro výbušinářskou technologii má ze tří isomerů nitranilinu praktický význam pouze *m*-nitranilin jako výchozí látka pro výrobu tetranitroanilinu.

Dinitroderiváty anilinu

Z řady známých isomerů dinitroanilinu se jako výbušiny uplatňují pouze isomery 2,4- (bod tání 187 °C) a 3,5- (bod tání 161 °C):



2,4-Dinitranilin krystaluje ve formě žlutých jehlic, za studena špatně rozpustných v alkoholu. Připravil jej Rudněv (1871) energickou nitrací acetanilidu na 2,4-dinitroacetanilid téměř bezvodou nitrační směsí a pak hydrolysou vzniklého produktu.

Dnes se 2,4-dinitroanilin většinou připravuje působením amoniaku na chlórdinitrobenzen. Nejdříve tuto methodu popsali Engelhardt a Łaczinow (1870). 2,4-Dinitroanilinu lze použít k přípravě 2,4,6-trinitroanilinu (pikramidu) další nitrací.

3,5-Dinitroanilin se připravuje z 1,3,5-trinitrobenzenu redukcí nitroskupiny kyselým siřníkem sodným. 3,5-Dinitroanilin může být výchozí látkou k přípravě pentanitroanilinu.

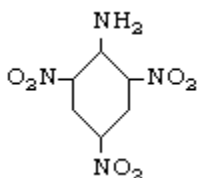
2,4-Dinitroanilin má slabší výbušinářské vlastnosti, podobné *m*-dinitrobenzenu. Citlivost k nárazu (podle Wöhlera a Wenzelberga, 1933) je však větší než u dinitrobenzenu a blíží se citlivosti tritolu.

Technologický postup přípravy 2,4-dinitroanilinu, (podle metody používané v Höchstu): Do 1700 litrů vody se za míchání přidá 600 kg

chlordinitrobenzenu (bod tání nesmí být nižší než 50 °C). Dále se přidá 530 litrů (480 kg) 26,5 %ního čpavku a reakční směs se 2 hodiny udržuje při teplotě 70 °C. Po zahájení reakce se přeruší přívod páry. Reakčním teplem stoupne samovolně teplota na 115-120 °C a tlak v reaktoru dosáhne 2 at. Po ustálení teploty se opět po 4 hodiny přivádí pára k zahřívání obsahu reaktoru. Během této doby nesmí teplota vystoupit nad 130 °C.

Obsah aparátu se pak za stálého míchání ochladí. Vyloučený produkt se odsaje na kameninovém filtru a promyje se vodou do neutrální reakce. Produkt se suší 12-16 hodin v komorové sušárně při teplotě 50 °C. Výtěžky tohoto procesu jsou téměř kvantitativní.

Trinitroanilin (pikramid)



Pikramid čili 2,4,6-trinitroanilin (bod tání 190 °C) se vyskytuje ve tvaru tmavožlutých krystalků, obtížně rozpustných v alkoholu a etheru. Za tepla se snadno rozpouští v acetonu, benzenu a ethylacetátu.

Pikramid byl připraven působením amoniaku na pikrylchlorid (Pisani, 1854 nebo na trinitroanisol (Salkowski, 1871). Později jej připravili Witt a Witt (1908) nitrací *o*- nebo *p*-nitroacetanilidu rozpuštěného v oleu. Autoři použili k nitraci roztoku KNO₃ v koncentrované kyselině sírové.

Jako většina aromatických nitrosloučenin s větším počtem nitroskupin tvoří i pikramid adiční produkty s aromatickými uhlovodíky, které mají kondensovaná jádra. Molový poměr složek v těchto sloučeninách je 1 : 1:

s naftalenem - oranžové krystalky. (bod tání 168-169 °C)

s anthracenem - červené krystalky. (bod tání 165-170 °C)

s anilinem - tmavočervené krystalky. (bod tání 123-125 °C)

s dimethylanilinem - tmavomodré (bod tání 139-141 °C)

Jefremov (1919) dokázal thermickou analysou, že pikramid tvoří molekulární sloučeniny v molovém poměru 1 : 1 též

s acenaftenem (bod tání 195,4 °C)

s fenanthrenem. (bod tání 160,2 °C)

s retenem (bod tání 125,1 °C)

s fluorenem (tající neostře).

Pikramid tvoří mimo to eutektika (podle Jefremova)

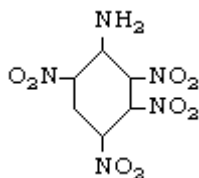
s 11,5 % kyseliny pikrové (bod tání 113,5 °C)

s 15,9 % tetrylu. (bod tání 110,8 °C)

s 76,5 % trinitroxylenu (bod tání 110,8 °C)

Pikramid může sloužit k přípravě tetranitrobenzenu (str. 103). Zahříváním s roztokem hydroxydu sodného se pikramid hydrolysuje za vzniku kyseliny pikrové a amoniaku, což je dáno působením nitroskupin na aminoskupinu (str. 85).

Tetranitroanilin

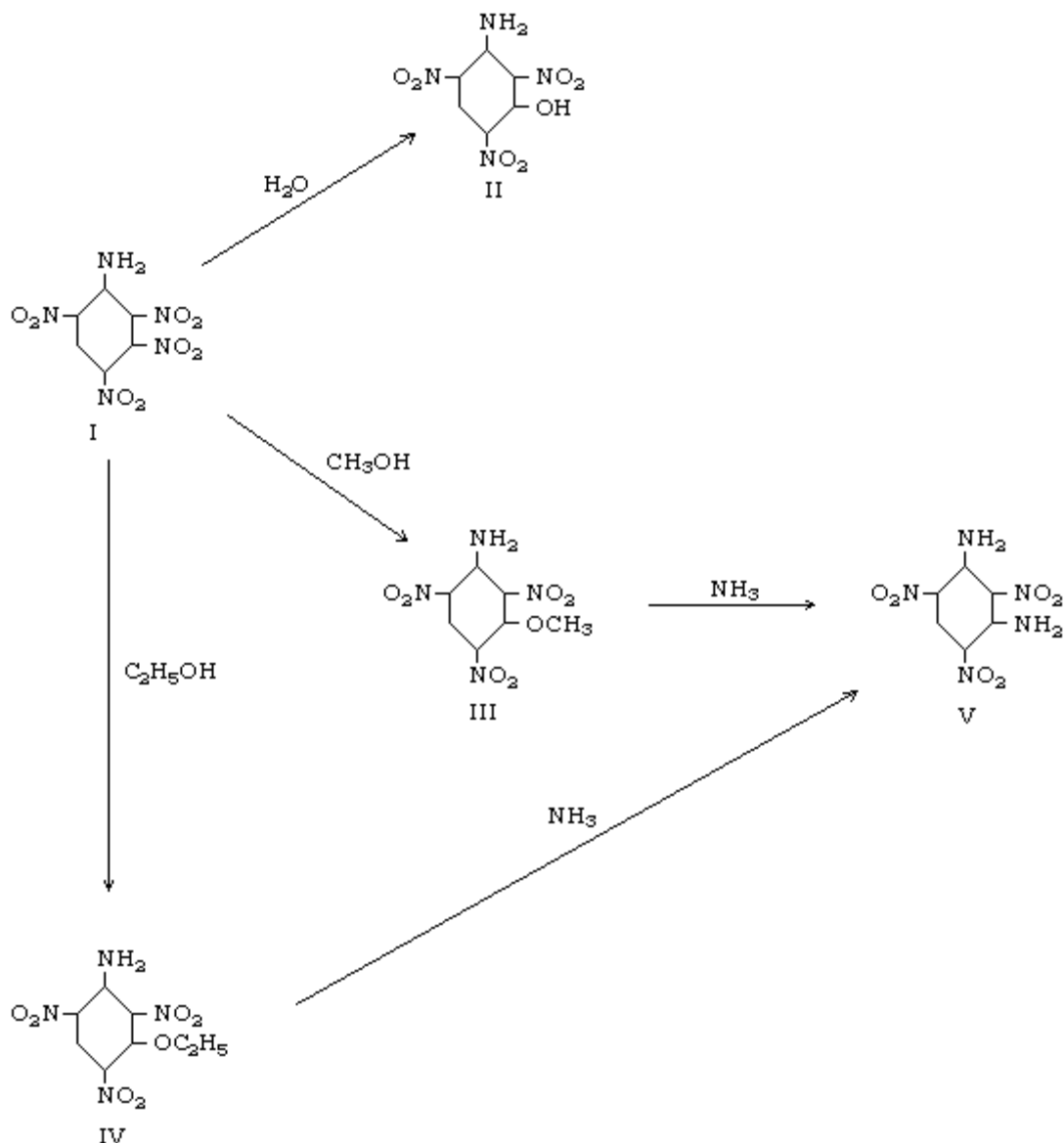


2,3,4,6-Tetranitroanilin (bod tání 215 °C za rozkladu) je krystalickou látkou žluté barvy. Špatně se rozpouští ve většině organických rozpouštědel, ale je rozpustný v acetonu (17 dílů za varu) a v *o*-nitrotoluenu (kolem 33 dílů při teplotě 140 °C).

Tetranitroanilin připravil Flürscheim a navrhl (1910) jeho použití jako výbušiny s vlastnostmi podobnými tetrylu. Flürscheim připravil tetranitroanilin nitrací *m*-nitranilinu směsí koncentrovaných kyselin při 70-80 °C s výtěžkem 64 - 69 % (ze 100 kg *m*-nitranilinu získal 130-140 kg produktu místo theoretického výtěžku 204 kg).

Tetranitroanilin nemá dostatečnou stabilitu. Při zahřívání ve vodě podléhá nitroskupina v poloze meta hydrolyse na fenolovou skupinu (II) a s methylalkoholem nebo ethylalkoholem tvoří deriváty anisolu (III) nebo

fenetolu (IV) z nichž může vzniknout působením amoniaku trinitro-*m*-fenylendiamin (V)

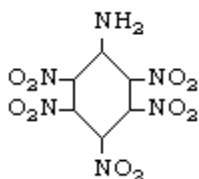


Podle Flürscheima je tetranitroanilin chemicky poměrně stálý, avšak nejčistší produkt nedává negativní Abelův test. Dlouhodobým zahříváním 75 °C se odštěpí jedna nitroskupina. Rozklad při 120 °C probíhá podobně jako u tetrylu. Teplota vzbuchu je 231-233 °C, specifická váha 1,867 g/cm³. Lisováním lze dosáhnout hustoty 1,68.

Výkonností a citlivostí k nárazu se neliší od tetrylu. Nevyhovující stabilita byla překážkou praktického použití tetranitroanilinu.

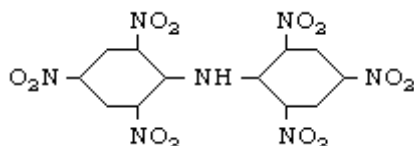
Tetranitroanilin může být výchozí látkou k přípravě stabilních sloučenin II, III a V. Žádná z těchto látek však nemá praktický význam, protože jejich vlastnosti nevyváží velké výrobní náklady.

Pentanitroanilin



Flürscheim a Holmes (1928) připravili pentanitroanilin (bod tání 238 °C za rozkladu) nitrací 3,5-dinitroanilinu (str. 289). Je to velmi výkonná výbušina typu pentritu nebo hexogenu. Nitroskupiny v polohách 3 a 5 se však snadno odštěpují nebo podléhají substituci. Pro nevyhovující stabilitu se této látky v praxi nepoužívá.

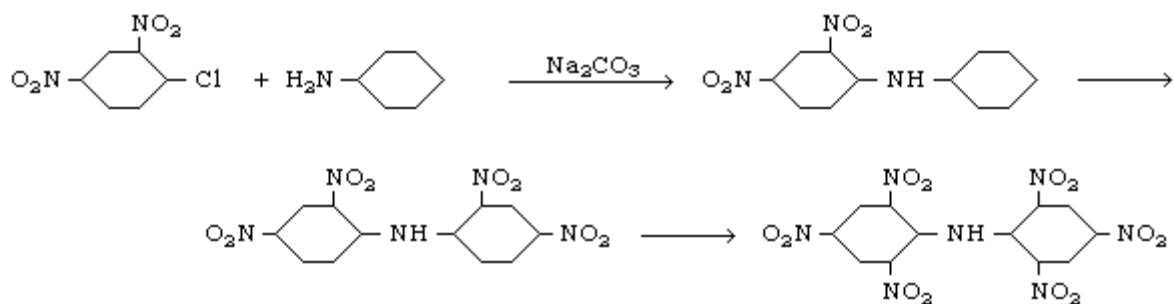
Hexanitrodifenylamin (hexyl)



2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodifenylamin (bod tání 243-246 °C) je v chemické literatuře znám od roku 1876. Häussermann upozornil již roku 1891 na jeho výbušnářské vlastnosti. Tato látka je známa pod názvy dipikrylamin, hexyl, hexil, hexanite, hexamin a jinými.

Hexylu se začalo používat jako výbušiny kolem roku 1910. V obou světových válkách se uplatňoval v Německu většinou ve formě tavenin s tritolem a dusičnanem amonným nebo pouze ve směsi s tritolem. Plnily se jím torpéda, námořní miny a letecké pumy; používalo se ho všude tam, kde se žádala vysoce výkonná výbušina. Za druhé světové války se do směsí s hexylem přidával i hliník (III. díl).

Gnehm (1876) připravil hexanitrodifenylamin nitrací difenylaminu kyselinou dusičnou. Mertens (1878) použil k nitraci směs bezvodé kyseliny dusičné s koncentrovanou kyselinou sírovou. Již roku 1910 se této metody používalo v průmyslovém měřítku. Výtěžky (asi 60 %) nebyly uspokojivé. Za první světové války se také uplatnila metoda, při níž se vycházelo z chlordinitrobenzenu a anilinu. Byla patentována roku 1895 továrnou v Griesheimu. Vyrobený dinitrodifenylamin (bod tání 156-167 °C) se nitruje ve dvou stupních: Nejprve vzniká tetranitrodifenylamin (bod tání 199 °C) a pak hexyl:



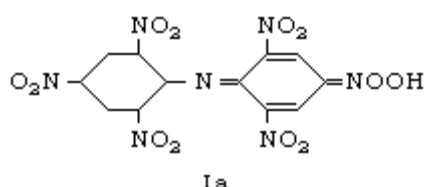
Fysikální a chemické vlastnosti

2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodifenylamin tvoří žluté jehlice tající za rozkladu. Obtížně se rozpouští v koncentrované kyselině sírové a ve většině organických rozpouštědel. Za tepla je poměrně dobře rozpustný v kyselině octové, nitrobenzenu a acetonu. Snadněji se v acetonu rozpouští sůl hexylu s pyridinem:

Hexyl je za normální teploty mírně hygroskopický. V atmosféře nasycené vodní parou pohlcuje 0,09 % vody. Krystalky hexylu mají specifickou váhu 1,663. Hexyl se lisuje poměrně obtížně, ale s přidavkem 1 % kyseliny stearové lze umožnit vhodné slisování a homogenitu materiálu. Dosáhne se těchto hustot :

tlakem 330 kg/cm ²	hustoty 1,43
tlakem 660 kg/cm ²	hustoty 1,56
tlakem 1000 kg/cm ²	hustoty 1,59
tlakem 1330 kg/cm ²	hustoty 1,60

Z chemických vlastností hexylu je nejdůležitější jeho kyselost, na niž upozornil nejdříve Alexandrov, který připravil (1907) amonnou sůl hexylu. Dalším zkoumáním se zabývali Hantzsch a Opolski (1908), kteří připravili O-methylether *aci*-formy hexylu. Hexyl je pseudokyselinou (podle Hantschovy theorie). Může existovat v *aci*-formě (Ia) dávající soli a O-ethery (čili estery). *Ac*i-forma je intensivněji zabarvena, protože má chinoidní strukturu.



Amonné soli hexylu se již dlouho používalo jako žlutého barviva aurantia k barvení hedvábí a vlny.

Hexyl silně napadá pokožku. Z počátku ji barví na žluto, později způsobuje ekzémy a často puchýře podobné puchýřům po opaření. Rozprášený ve vzduchu velmi dráždí sliznice a dýchací orgány. Při práci s větším množstvím hexylu je nutno chránit dělníky před vdechováním prášku hexylu a před jeho stykem s kůží. Nezbytné je dokonalé větrání místností a použití ochranných masek a obleků.

Výbušinářské vlastnosti

Hexyl je chemicky stálou látkou. Van Duin a van Lennep zjistili, že třicetidenní zahřívání na teplotu 95 °C nezpůsobuje žádné změny. Teplota vzbuchu je 250 °C při zahřívání 5 °C/min.

K nárazu je hexyl méně citlivý než tetryl, avšak je citlivější než kyselina pikrová. Kast uvádí, že nárazem padacího kladiva o váze 2 kg z výšky

60 cm vybuchuje kyselina pikrová a

40 cm vybuchuje tetryl nebo hexyl.

Po dopadu závaží vážícího 10 kg dochází k výbuchu z výšky

20 cm pro kyselinu pikrovou,

10 cm pro hexyl,

8 cm pro tetryl.

Soli hexylu, zejména soli těžkých kovů, jsou citlivější k nárazu a tření než hexyl. Jsou hořlavé a plamenem se snadno zapalují. Nejméně citlivá je amonná sůl, která podobně jako hexyl se plamenem nevznítí.

Häussermann (1891) upozornil, že hexyl je silnější výbušinou než tritol. Dalším studiem byly zjištěny některé výbušinářské vlastnosti této látky (Kast, 1921):

Výbuchové teplo 1035 kcal/kg

Specifický objem plynů, V_0 675 l/kg

Výbuchová teplota, t 3450 °C

Síla, f 9545

Slučovací teplo je podle Kasta negativní : - 4,6 kcal/kg.

Detonační rychlost:

při hustotě 1,58 6900 m/s (J. Marshall, 1920)

při hustotě 1,64 7100 m/s (Kast, 1921)

při hustotě 1,67 7150 m/s (J. Marshall)

Výduš v olověném bloku dosahuje 325 - 350 cm³ a je tedy větší, než jakou vytvoří kyselina pikrová.

Hexyl lze přivádět k detonaci právě tak snadno jako tetryl nebo ještě snadněji. J. Marshall uvádí jako váhu směsi třaskavé rtuti s chlorečnanem draselným (90 : 10), nutnou k iniciaci, tyto hodnoty:

hexyl. 0,18 g

tetryl. 0,20 g

tritol. 0,20 g

Výroba hexylu

Příprava dinitrodifenylaminu (podle metody používané v Ludwigshafenu). Do reaktoru se předloží asi 1600 l vodného roztoku 230 kg uhličitanu sodného a 1 kg nekalu (emulgátor) a po přidání 380 kg anilinu se vytvoří emulze, která se zahřeje na 60 °C.

Pak se napustí 800 kg roztaveného 2,4-chlordinitrobenzenu, načež se reakční směs zahřeje na 90 °C. Při reakci postupně vzniká tuhý dinitrodifenylamin.

Po vyloučení produktu se obsah reaktoru ochladí na 50 °C a dinitrodifenylamin se odstředí. Nejdříve se promyje zředěnou kyselinou (odpadní z nitrace) do odstranění anilinu, pak dokonale vodou. Suší se při 100 °C a mele na prášek. Výtěžky jsou téměř theoretické: 95 - 98 %.

2,4-Dinitrodifenylamin dává krystalky oranžové barvy. Bod tání (po krystalisaci) je 156 -157 °C.

Nitrace dinitrodifenylaminu na tetranitrodifenylamin (podle J. Marshalla, 1920). Do nitrátoru se předloží 350 - 400 dílů nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 30 - 45 %

H₂SO₄ 40 - 50 %

H₂O 15 - 20 %

Přisype se 100 dílů suchého dinitrodifenylaminu, při čemž se stále udržuje teplota 70 °C. Po přidání veškerého dinitrodifenylaminu se teplota zvýší na 80 - 90 °C a udržuje se na této výši, dokud nepřestane unikat kysličník dusičitý, což trvá asi 2 hodiny.

Obsah nitrátoru se chladí a produkt hnědožluté barvy se filtrací zbaví odpadní kyseliny.

Odpadní kyselina z jedné série pokusů měla přibližně toto složení:

HNO₃ 14 %

H₂SO₄ 51 %

kyselina nitrosylsírová 7,5 %

H₂O 26 %

organické látky 1 %

Nitrace tetranitrodifenylaminu na hexyl (podle Marshalla). Kyselý, čerstvě připravený tetranitrodifenylamin (představující 100 dílů sušiny) se přidává do 375 dílů nitrační směsi tohoto složení:

HNO₃ 60 %

H₂SO₄ 40 %

Směsi chudší na kyselinu dusičnou, na příklad 25 % HNO₃ a 75 % H₂SO₄, dávají produkt ve formě drobných krystalků, které se obtížně odsávají.

Při reakci se udržuje teplota 70 °C. Po vsypání celého množství tetranitrodifenylaminu se obsah nitrátoru zahřeje na 90 °C a tato teplota se hodinu udržuje. Pak se obsah ochladí na normální teplotu a odsaje se na vakuovém filtru. Produkt je žlutý, zřetelně krystalický a snadno se odsává. Odpadní kyselina má přibližně toto složení:

HNO ₃	34%
H ₂ SO ₄	40 %
kyselina nitrosylsírová	11%
H ₂ O	14%
organické látky	1 %

Produkt se na filtru důkladně promyje vodou. Potom se přenese do promývací kádě a tam se několikrát rozmíchá s teplou vodou. Po každém promytí se voda dekantuje. Zbytek vody se odstraní na vakuovém filtru (J. Marshall doporučuje použít odstředivky, ale ta zbytečně zvyšuje nebezpečí). Vlhký produkt se suší při 80 °C. Jeho čistotu charakterisuje vysoký bod tání (238,5 až 239,5 °C).

Výtěžky nitrace dinitrodifenylaminu na hexyl odpovídají 86 % theorie.

Princip výroby hexanitrodifenylaminu z dinitrodifenylaminu (podle japonské metody používané v Maizuru). Nitrátor z kyselinovzdorné oceli se naplní 80 %ní kyselinou dusičnou a přidává se dinitrodifenylamin. Teplota 45 - 55 °C se udržuje po dobu 4 hodin, pak se během 1,5 hodiny zvýší na 90 - 95 °C a na této výši se udržuje další 1,5 hodiny, načež se obsah ochladí na 45 °C a hexanitrodifenylamin se odsaje na vakuovém filtru.

Hexyl se v promývací kádi rozmíchá ve studené vodě, pak třikrát v teplé a opět v chladné. Po promytí se odstředí a dopraví se do sušárny.

Odpadní kyselina dusičná se oživí 98 %ní kyselinou dusičnou.

NITRODERIVÁTY KARBAZOLU

Nitraci karbazolu studovali Graebe (1880), Ciamician a Silber (1882), Votoček (1896), Escales (1904) a Raudnitz (1927).

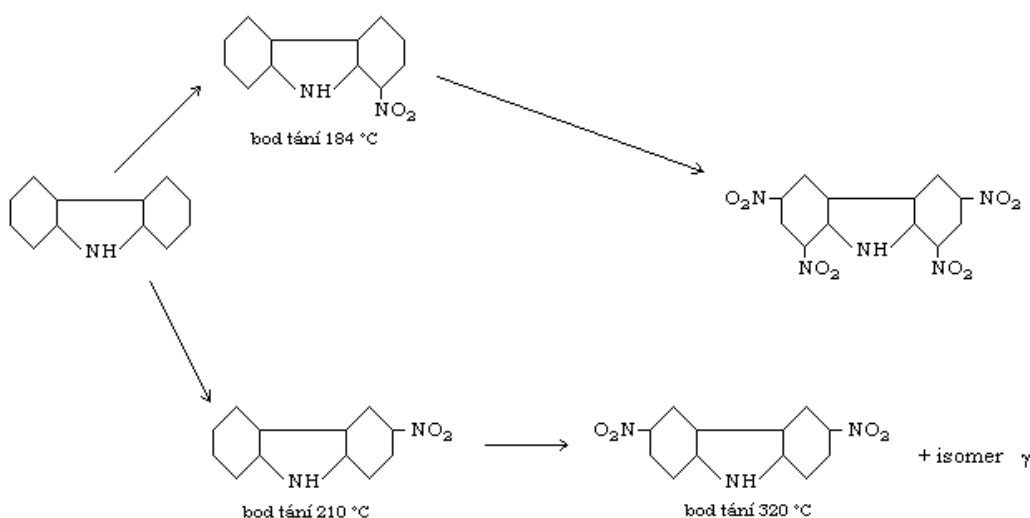
Byly připraveny mono-, di- a tetranitroderiváty karbazolu. S praktického hlediska má význam pouze tetranitrokarbazol. V Německu se ho pod názvem nitrosan používalo jako prostředku k ničení hmyzu. Za druhé světové války byl přidáván jako složka do zápalnicových směsí.

Tetranitrokarbazol

Známe dvě isomerní formy tetranitrokarbazolu - 1,3,6,8- (bod tání 296 °C) a 1,2,6,8 (bod tání 153 -154 °C) :

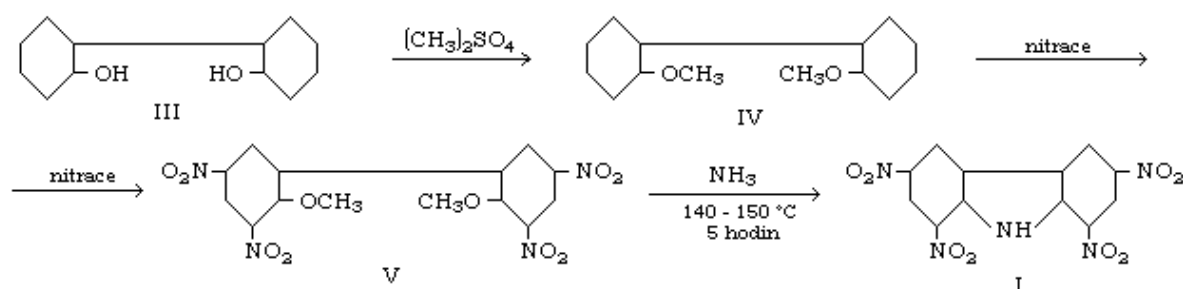


Připravují se přímou nitrací karbazolu směsí kyseliny dusičné a sírové nebo kyseliny dusičné a octové. Podle nejvýhodnějšího výrobního postupu se karbazol nejdříve sulfonuje a pak nitruje koncentrovanou kyselinou dusičnou. Hlavním produktem je 1,3,6,8-tetranitrokarbazol (I). Byly izolovány tyto přechodné sloučeniny, vznikající při nitraci:



Vedle isomeru 1,3,6,8- vzniká další produkt. Ciamician a Silber jej označují jako isomer γ , který podle novějších zpráv je isomerem 1,2,6,8-. Čistou sloučeninu I je možno izolovat z produktů reakce extrakcí toluenem a krystalisací z kyseliny octové. Čistou látku I lze též připravit rafinací surového produktu roztokem siřičitanu sodného. Podle Murphyho, Schwartze, Picarda a Kaufmana (1953) se tímto způsobem zvýší bod tání z 278 na 296 °C za ztráty 10 % produktu. Jmenovaní autoři zjistili, že vedle hlavního produktu vzniká při nitraci isomer 1,2,6,8- (II). Obsah tohoto isomeru se zvýší, jestliže se karbazol nejdříve sulfonuje oleem a pak nitruje.

Strukturu tetranitrokarbazolu (I) určil Borsche a Scholten (1917). Využili reakcí, v jejichž poslední fázi vzniká tetranitrokarbazol s příměsí 3,3',5,5'-tetranitro-2,2'-dimethoxydifenylu (V):



Výroba 1,3,6,8-tetranitrokarbazolu

Podle metody používané v Höchstu se do sulfonátoru předloží 1896 kg 96 %ní kyseliny sírové a přisypává se 950 kg karbazolu (technický produkt 88 - 95 %ní). Obsah se nejdříve míchá 50 minut při normální teplotě. Pak se teplota zvýší na 95 °C a míchá se tak dlouho, až se vzorek odebraný z aparátu dokonale rozpouští ve vodě. Produktem této výrobní fáze je disulfonová kyselina. Obsah sulfonátoru se ochladí na 70 °C a přidá se zbytek, t.j. 1561 kg kyseliny sírové (celkem 3430 kg). Sulfonace pokračuje a vzniká kyselina 1,3,6- trisulfonová.

Popsaný dvoustupňový způsob zabraňuje příliš energické sulfonaci, a to vstupu skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$ do polohy 7-. Sulfoskupina v poloze 7- by totiž podlehla substituci nitroskupinou, takže produkt nitrace by byl rozpustný ve vodě.

Nitruje se ve dvou stupních. Sulfonovaným produktem se nejdříve plní nitrátor I, do něhož se přidává polovina nitrační směsi, a pak se polovina obsahu nitrátoru I uvede do nitrátoru II a přidá se druhá polovina objemu kyseliny. Produkt ze sulfonátoru přitéká do nitrátoru I, kde zůstala polovina náplně z předešlé nitrace. Proběhne opět první stupeň nitrace, načez polovinou obsahu se naplní nitrátor II a postup se stále opakuje.

Nitrátor I, s poloviční náplní předešlé nitrace, se doplní obsahem sulfonátoru a nitrační směsí. Nitrační směs má toto složení: 870 kg koncentrované kyseliny dusičné a 4350 kg 20 %ního olea. Za přívodu nitrační směsi do nitrátoru I se teplota ustálí na 40 °C (nutné je energické chlazení). Tato fáze nitrace s přívodem ze sulfonátoru trvá asi 8 hodin.

Polovinou náplně nitrátoru I se plní nitrátor II. Přidá se polovina nitrační směsi, t.j. 870 kg koncentrované kyseliny dusičné a 4350 kg 20 %ního olea. Při nátoku se udržuje teplota 50 °C. Obsah se zahřeje na 60 °C a dále již teplota stoupá samovolně. Teplota nesmí překročit 95 °C a udržuje se na této výši chlazením. Při překročení teploty 95 °C klesají výtěžky. Reakce v nitrátoru II i s nátokem z nitrátoru I trvá 8 hodin.

Pak se polovina obsahu, nitrátoru II vypustí do kádě obsahující 6000 l vody; při čemž teplota nesmí přestoupit 50 °C. Tato operace trvá 4 - 6 hodin. Po vyprázdnění kádě se podobně zpracuje i druhá, polovina.

Vyloučený produkt se odsaje a promyje vodou teplou 50 °C. Filtrace a promývání je obtížnější, protože vlhký tetranitrokarbazol je tyxotropní. Vlhký produkt se přenesse do kádě, ve které se rozmíchá s koncentrovaným roztokem 20 kg uhličitanu sodného do ztráty kyselosti. Pak se filtruje a suší.

Tak se vyrobí 1700 kg produktu, což je 86 % z theoretického výtěžku.

Produkt má tyto vlastnosti:

Bod tání. 281 - 290 °C

Obsah síry 0,8 - 1,3 %

Obsah vlhkosti 1 - 2 %

Obsah dusíku 18,5 - 19,5 %
(theoreticky 20,2 %)

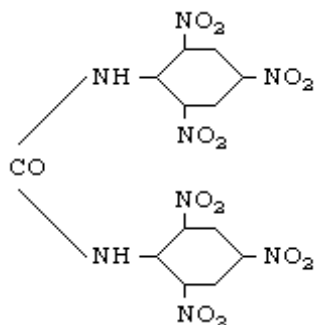
Výroba 1,2,6,8-tetranitrokarbazolu

Podle Murphyho, Schwartzeho, Picarda a Kaufmana se rozpustí 50 dílů karbazolu v 300 dílech 30%ního olea při teplotě 40-50 °C. Směs se 2 hodiny zahřívá při teplotě 90 - 100 °C. Po této době musí být odebraný vzorek dokonale rozpustný ve vodě. Směs se ochladí a přidá se 160 dílů 93 %ní kyseliny dusičné za stálé teploty 40 - 60 °C. Vyloučí se 1,2,6,8-tetranitrokarbazol, který se překrystaluje z nitrobenzenu. Isomer 1,3,6,8-zůstává v nitrobenzenu a vyloučí se isomer 1,2,6,8-

AMIDY, DERIVÁTY TRINITROANILINU

Zkoušelo se také použít ve výbušinářství jednoduchých amidů kyselin. Neosvědčily se však, protože snadno podléhají hydrolyse.

Hexanitrodifenylmočovina



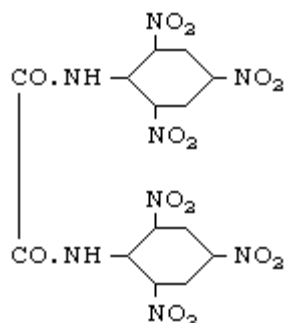
Hexanitrodifenylmočovina (hexanitrokarbanilid, *sym*-dipikrylmočovina) je slabě žlutou krystalickou látkou s bodem tání 208 - 209 °C (za rozkladu). Připravil ji Perkin (1901) a Roudler (1914). Davis (1926) navrhl použít ji jako výbušiny. Hexanitrodifenylmočovina se vyrábí nitrací *sym*-difenylmočoviny, kterou lze připravit působením fosgenu na anilin. Jednodušeji se difenylmočovina připraví zahříváním anilinu s močovinou při 160 - 165 °C. Difenylmočovina se podle Davise nitruje ve dvou stupních. Nejdříve na tetranitrodifenylmočovinu a pak na hexanitrodifenylmočovinu.

Hexanitrodifenylmočovina se hydrolysuje při zahřívání se zředěnou kyselinou sírovou na kyselinu pikrovou. Působením amoniaku vzniká tmavě červená amonná sůl *aci*-formy. Zahříváním s vodným roztokem amoniaku probíhá hydrolysa za vzniku pikramidu.

Teplota vzbuchu této látky je vysoká (345 °C). Chemická stálost je však nedostatečná vlivem snadné hydrolysy. Hexanitrodifenylmočoviny se v praxi nepoužívá, i když je poněkud silnější výbušinou než tritol. Citlivostí k nárazu se podobá tetrylu.

Hexanitrooxanilid

Použití hexanitrooxanilidu (bod tání 295 - 300 °C) jako výbušiny navrhovala Sociéte Anonyme d' Explosives (1907) :



Látka se připravuje přímou nitrací oxanilidu (Mixer a Walther, 1887). Domański a Mieszkis (1939) zkoumali výbušinářské vlastnosti hexanitrooxanilidu. Naměřili u této látky lisované s přidavkem 2 % dinitrotoluenu, tyto detonační rychlosti:

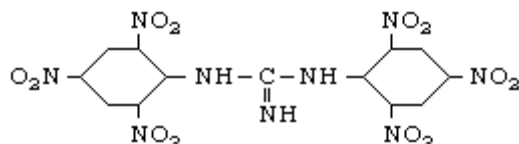
5100 m/s při hustotě 0,90

5500 m/s při hustotě 1,20

6800 m/s při hustotě 1,47

Podle těchto údajů je to výbušina stejně výkonná jako tritol. Jejímu praktickému použití brání okolnost, že podléhá hydrolyse za vzniku kyseliny pikrové a oxamidu.

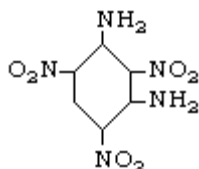
Hexanitrodifenyguanidin



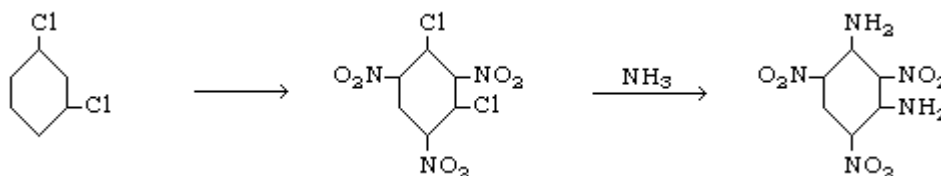
Tuto výbušinu navrhli Jackman a Olsen (1925); hexanitrodifenyguanidin připravili nitrací difenyguanidinu.

DERIVÁTY DIAMINŮ A AMINOFENOLŮ

Trinitro-*m*-fenylendiamin



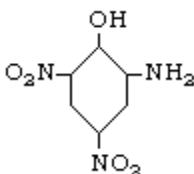
Výbušinu trinitro-*m*-fenylendiamin (bod tání 285 °C) připravil Körner a Contardi (1909) tímto postupem:



Van Duin a van Lennep (1920) jej připravili působením amoniaku na trinitroanisidin a prostudovali jeho výbušinářské vlastnosti.

Látka je stabilní. Nemění se ani při třicetidenním zahřívání na 95 °C, avšak varem se zředěným roztokem hydroxydu sodného se rozkládá na trinitroresorcín a amoniak. K nárazu je méně citlivá než tetryl, je však citlivější než kyselina pikrová. Teplota vzbuchu je 335 °C.

Kyselina pikraminová

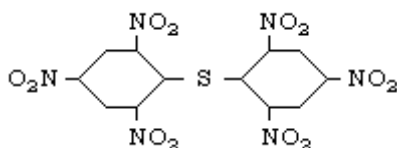


Kyselina pikraminová neboli 4,6-dinitro-2-aminofenol (bod tání 169 až 179 °C) tvoří tmavě červené krystaly. Snadno se rozpouští v benzenu a v kyselině octové, ale v jiných organických rozpouštědlech je špatně rozpustná.

Připravuje se působením sirníku sodného na kyselinu pikrovou (Girard, 1853). Je důležitou průmyslovou surovinou k výrobě azobarviv. Jako výbušina nemá význam, je však surovinou k výrobě třaskaviny **dinitrodiazofenolu** (III. díl).

THIOETHERY KYSELINY PIKROVÉ

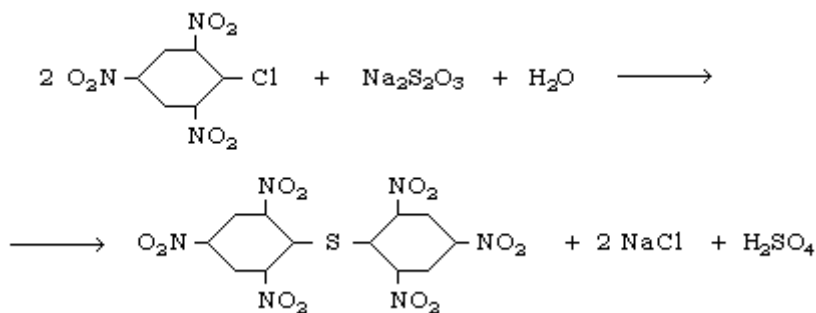
Z této skupiny sloučenin má praktické použití pouze **hexanitrodifenylsulfid** (pikrylsulfid, hexasulfid) s bodem tání 234 °C:



Sírník 2,2',4,4',6,6'- hexanitrodifenylu je krystalická látka zbarvená do zlatova, obtížně rozpustná ve většině organických rozpouštědel.

Byl připraven roku 1912 v Sprengstoff A. G. Carbonit z pikrylchloridu a sirnatanu sodného v alkoholickém roztoku. Reakce probíhá v přítomnosti uhličitanu hořečnatého, který váže vznikající kyselinu sírovou.

Reakce probíhá podle tohoto schématu:



Výtěžky jsou 90%ní. Podle Giua (1924) lze místo thiosíranu sodného použít thiomocoviny.

Látka nebarví kůži a podle německé literatury není ani jedovatá. Roch a Thomas (1923) však uvádějí, že její páry jsou silně dráždivé. Němci používali za první světové války pikrylsulfidu ve směsi s tritolem nebo s tritolem a dusičnanem amonným k plnění leteckých pum.

Při výbušném rozkladu pikrylsulfidu a jeho směsí je ve zplodinách obsažen SO₂. Proto bylo navrhováno používat střeliva plněného touto výbušinou proti uzavřeným objektům (na př. vnitřkům lodí, bunkrům a pod.) Při výbuchu by vznikly jedovaté plyny, obsahující SO₂.

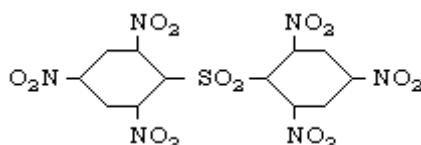
Pikrylsulfid je stabilní látka. Van Duin a van Lennep (1920) uvádějí teplotu vzbuchu 302 - 319 °C, podle rychlosti zvyšování teploty. Třicetidenní zahřívání na 95 °C nezpůsobuje žádné změny.

Citlivost k nárazu je poněkud menší než u tetrylu, avšak větší než citlivost hexylu a kyseliny pikrové.

Výduť v olověném bloku je stejná nebo podle některých autorů o něco větší než od kyseliny pikrové (325 - 350 cm³).

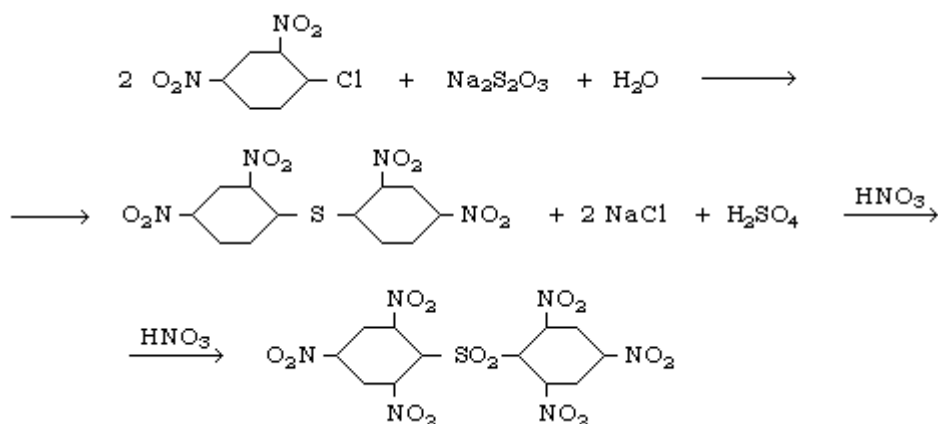
NITRODERIVÁTY DIFENYLSULFONU

Hexanitrodifenylsulfon



2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodifenylsulfon (bod tání 307 °C za rozkladu) tvoří žlutavé krystalky, špatně rozpustné ve většině organických rozpouštědel.

Sprengstoff A. G. Carbonit patentovala roku 1912 přípravu této výbušiny z kyseliny dusičné a hexanitrodifenylsulfidu. Pikrylchlorid, z kterého se připravuje pikrylsulfid, je však cennou surovinou, a proto byl vypracován jiný způsob výroby hexanitrodifenylsulfonu. Působením thiosíranu sodného chlordinitrobenzen se připraví **tetranitrodifenylsulfid**, který se dále nitruje kyselinou dusičnou a oxidyduje na hexanitrodifenylsulfon:



Za první světové války se v Německu plnily touto výbušinou letecké pumy. Jejich náplň byla směsí této sloučeniny s tritolem nebo s tritolem a ledkem amonným.

Hexanitrodifenylsulfon je stabilní. Podle van Duina a van Lennepa (1920) se nemění třicetidenním zahříváním při teplotě 95 °C. Teplota vzbuchu je 297 - 308 °C, podle rychlosti vzrůstu teploty.

Vlivem aktivnější kyslíkové bilance je silnější výbušinou než hexyl, pikrylsulfid nebo kyselina pikrová. K nárazu je právě tak citlivý jako tetryl.

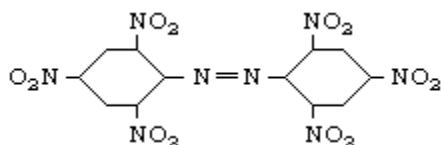
NITRODERIVÁTY AZOBENZENU A HYDRAZOBENZENU

Nitrací azosloučenin vzniká podle Wernera a Stiasného (1899) směs nitroderivátů azo- a azoxysloučenin.

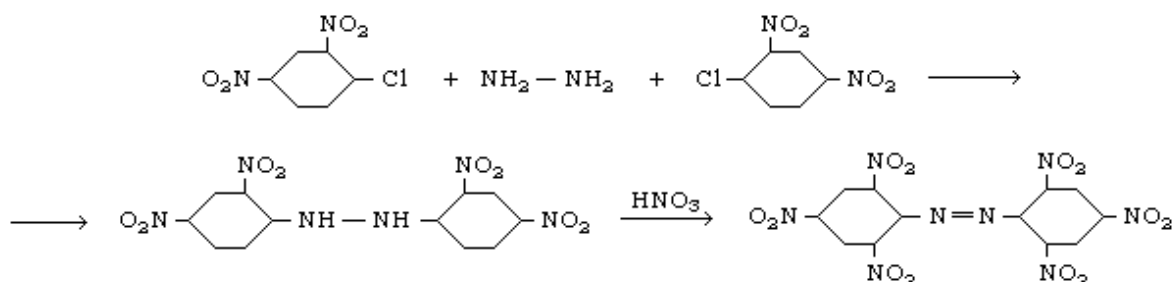
Autoři připravili nitrací azobenzenu 98 %ní kyselinou dusičnou při teplotách do +6 °C směs *p*-nitroazobenzenu, *p,p'*-dinitroazobenzenu a *p*-nitroazoxybenzeny.

Nitrací azobenzenu 98 %ní kyselinou dusičnou bez chlazení připravili směs isomerů trinitroazoxybenzeny.

Hexanitroazobenzen



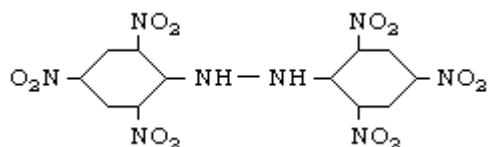
2,2',4,4',6,6'-Hexanitroazobenzen (bod tání 215 - 216 °C) krystaluje v oranžových jehlicích. Grandmougin a Leeman (1906 -1908) jej připravili působením hydrazinu na pikrylchlorid. Podle novější metody se hydrazinem působí na chlordinitrobenzen a připravený tetranitrohydrazobenzen se nitruje dále. Současné se oxidyje hydrazoskupina na azoskupinu :



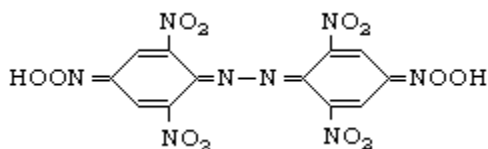
Reakce probíhá ve vodné suspensi za přítomnosti látek, které vážou vznikající chlorovodík.

Hexanitroazobenzen je výbušinou silnou asi jako tetryl, tedy silnější než hexyl. Také k nárazu má stejnou citlivost jako tetryl.

Hexanitrohydrazobenzen



Tuto látku (s bodem tání 201 - 202 °C) připravili Grandmougin a Leeman (1908) působením hydrazinu na pikrylchlorid. Vyznačuje se vyšší reaktivitou; na př. jeho aci-forma



snadno tvoří s kovy soli. Může se též oxydovat na hexanitroazobenzen a za přítomnosti anilinu dochází k vnitřní oxydaci za vzniku vazby fenazinu. Proto nebylo uvažováno o praktickém použití této sloučeniny jako výbušiny.

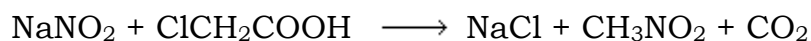
Praktický význam nemá ani **pentanitrohydrazobenzen** C₆H₃(NO₂)₂-NH-NH-C₆H₂(NO₂)₃. Připravuje se působením pikrylchloridu na dinitrofenylhydrazin.

C. ALIFATICKÉ NITROSLOUČENINY

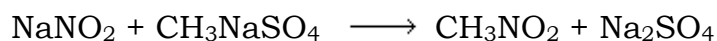
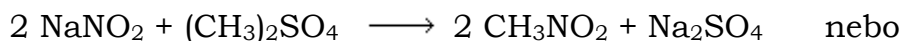
Soudilo se, že výbušinami jsou pouze výše nitrované parafiny, které mohou být složkami směsí výbušin. Teprve nedávno bylo dokázáno, že i nitromethan je silnou výbušinou, která však vyžaduje energické iniciace. Z ostatních nitrosloučenin je nutno upozornit zejména na tetranitromethan, který má vysokou kyslíkovou bilanci a je nositelem kyslíku.

Nitromethan

Nitromethan CH_3NO_2 je těkavá kapalina vroucí při teplotě $101\text{ }^\circ\text{C}$. Přípravuje se přímou nitrací parafinických uhlovodíků v plynné fázi parami kyseliny dusičné (Hass a jiní) nebo kyslíčnickem dusičitým (T. Urbaňski a Šlebodziński 1956). Dále se připravuje též působením dusitanu sodného nebo dusitanu draselného na kyselinu chloroctovou (Kolbeho metoda, 1872).



Vzniká též působením dimethylsulfátu nebo methylsírany sodného na dusitan sodný (Krausova metoda, 1916):



Příprava nitromethanu působením dusitanu stříbrného na methyljodid nebo methylbromid má pouze laboratorní použití.

Médard (1951) zjistil, že nitromethan lze přivést k výbuchu silnou počínovou náloží. Detonační rychlost je 6650 m/s . Výduť v oloveném bloku je stejná jako při detonaci kyseliny pikrové.

Nitromethanu jako pohonné hmoty s velkým obsahem kyslíku se používá buď čistého, nebo ve směsi jako paliva k pohonu kapalinových raketových motorů.

Velký zájem o nitromethan vedl k vyjasnění mnoha fyzikálních vlastností této sloučeniny.

Pitzer a Gwinn (1941) a později McCullough, Scott a jiní (1954) změřili výparné teplo nitromethanu:

$$\text{při } 45,3\text{ }^\circ\text{C} \dots\dots\dots 8883 \pm 1 \text{ cal/mol}$$

při 101,4 °C 8120 ±1 cal/mol

Z těchto údajů byl odvozen vzorec pro výparné teplo ΔH_v :

$$\Delta H_v = 11730 - 4,9977 \cdot T - 1,24 \cdot 10^{-2} T^2 \text{ cal/mol.}$$

Řada autorů stanovila tensi par nitromethanu (Hodge, 1940; W.M. Jones a Giaque, 1947). Podle nejnovějších údajů (McCullough; Scott a jiní, 1954) je tensi par při

55,71 °C	149,4 mm Hg
61,30 °C	187,6 mm Hg
72,06 °C	289,1 mm Hg
83,92 °C	433,6 mm Hg
95,41 °C	634,0 mm Hg
101,19 °C	760,0 mm Hg
112,83 °C	1074,6 mm Hg
124,56 °C	1489,1 mm Hg
136,40 °C	2026,0 mm Hg

Vzhledem k použití nitromethanu jako součásti kapalných paliv do raket, byl zkoumán jeho tepelný rozklad.

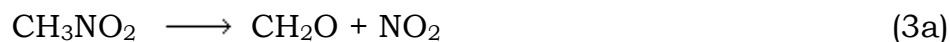
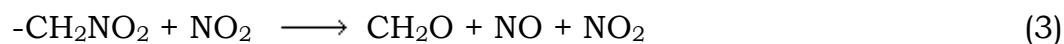
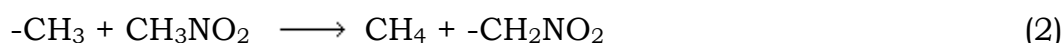
Cottrell, Graham a Reid (1951) zjistili, že rozklad nitromethanu v rozmezí 380 - 430 °C za tlaku 200 - 400 mm Hg je reakcí prvního řádu. Velikost konstanty reakční rychlosti lze vypočítat z rovnice:

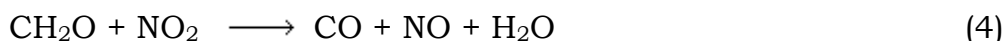
$$k = 10^{14,6} e^{-53600/RT} \text{ s}^{-1}$$

Reakce probíhá v prvním stadiu pravděpodobně podle rovnice



t.j. za vzniku volných radikálů. Vzniklé radikály reagují několika způsoby, nikoliv však řetězovitě; na př.:





Z kinetických údajů těchto reakcí určili autoři energii disociace vazby C-N přibližně 53 kcal.

Trinitromethan (nitroform)

Trinitromethan $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ má tvar bezbarvých krystalků (bod tání $15\text{ }^\circ\text{C}$)¹⁾, které se ve vodě rozpouštějí za vzniku intensivně žlutého roztoku.

¹⁾ Podle novějších údajů taje trinitromethan při $25,6\text{ }^\circ\text{C}$ a vře kolem $114\text{ }^\circ\text{C}$ za částečného rozkladu (BIOS 709 a nepublikovaná práce překladatele).

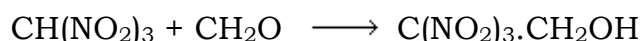
Protože obsahuje aktivní vodík v molekule, tvoří snadno soli. Šiškov jej připravil již roku 1857 ve formě amonné soli hydrolysou trinitroacetonitrilu vodou.

Trinitroacetonitril (bod tání $41,5\text{ }^\circ\text{C}$) připravil Šiškov působením směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové na sodnou sůl kyseliny fulminurové. Trinitroacetonitril je také výbušinou.

Baschieri (1900) dokázal, že nitroform vzniká působením bezvodé kyseliny dusičné (spec. váha $1,52\text{ g/cm}^3$) na acetylen. Nitroform vzniká též při hydrolyse tetranitromethanu. Hantsch a Rinkenberger (1899) připravili amonnou sůl nitroformu působením vodného roztoku amoniaku na tetranitromethan.

Této metody se nejčastěji používá pro laboratorní přípravu nitroformu.¹⁾ Šiškov upozornil na výbušinářské vlastnosti nitroformu. **Soli nitroformu** jsou rovněž výbušinami.

Reakcí trinitromethanu s formaldehydem vzniká **trinitroethylalkohol** (Hurd a Starke, 1941) :



Reakce je silně exothermní. Nesmí probíhat za teplot vyšších, než 70 až $80\text{ }^\circ\text{C}$. Trinitroethylalkohol je krystalická látka s bodem tání $36 - 37\text{ }^\circ\text{C}$ (Ficherouille a Gay-Lussac, 1952), nestabilní, s teplotou vzbuchu kolem $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Trinitroethylalkohol lze esterifikovat acetanhydridem na acetát, který je stabilnější než původní alkohol a nerozkládá se v rozmezí teplot od 120 do 140 °C. Alkohol i octan jsou dobrým rozpouštědlem nitrocelulosity. Esterifikací kyselinou dusičnou vzniká silná výbušina.

Tetranitromethan

Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ je těžká olejovitá kapalina (spec. váha 1,65 g/cm³), tuhne při teplotě + 3 °C. Vře bez rozkladu při 126 °C. Ve vodě je nerozpustný, ale snadno se rozpouští v alkoholu a v benzenu. Má velkou tensi par a charakteristický zápach, připomínající kysličníky dusíku.

Menzies (1919) a později Nicholson (1949) a Edwards (1952) zjišťovali tensi páry tetranitromethanu. Všichni dospěli ke stejným výsledkům.

Nicholson uvádí tyto hodnoty tense par v rozmezí od 0 do 40 °C :

0 °C	1,9 mm Hg
13,8 °C	5,7 mm Hg
20 °C	8,4 mm Hg
30 °C	14,9 mm Hg
40 °C	25,8 mm Hg

Změny tense páry tetranitromethanu v závislosti na teplotě je možno vyjádřit rovnicí prvního stupně:

$$\log_{10} p = 8,63 - 2260/T$$

¹⁾ Methoda Dr. Schimmelschmidta poskytuje nejčistší nitroform, viz tetranitromethan. (Pozn. překladatele.)

Nicholson vypočetl z těchto hodnot latentní výparné teplo 10,3 cal/mol. Edwards udává tyto hodnoty tense par pro teploty od 40 do 100 °C:

40 °C	2,65 cm Hg
50 °C	4,33 cm Hg
60 °C	6,80 cm Hg

70 °C	10,80 cm Hg
80 °C	16,4 cm Hg
90 °C	23,9 cm Hg
100 °C	33,9 cm Hg

Změny tense páry jako funkci teploty vyjadřuje Edwards vztahem

$$\log_{10} p = 7,23 - 2130/T$$

a pro výparné teplo udává hodnotu 9,7 kcal/mol.

Tetranitromethan je velmi jedovatý. Kiese (1049) zjistil, že pomalé vstříknutí 25 mg/kg tetranitromethanu do žíly způsobuje přechodnou methemoglobinemii, rozedmu plic, poruchy funkce jater, ledvin a ústřední nervové soustavy. Rychlejší injekce tetranitromethanu způsobují rozpad tkáně v okolí vstříku a mohou být i smrtelné.

Šiškov připravil tetranitromethan již roku 1857, ale teprve za druhé světové války se začalo v Německu ve větším měřítku zkoušet jeho použití ve směsi s palivy k pohonu kapalinových raketových motorů.

Šiškov postupoval tak, že působil směsí koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny sírové na nitroform. Pictet (1903 - 1907) dokázal, že tetranitromethan vzniká též působením kyseliny dusičné na kyselinu octovou nebo acetylnitrátu na acetanhydrid.

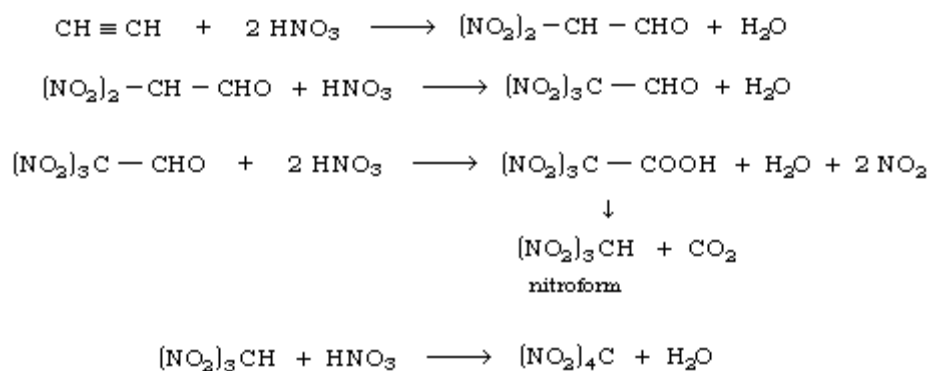
Laboratorně se nejčastěji připravuje methodou Chattawayovou (1910) působením koncentrované kyseliny dusičné na acetanhydrid při normální neb snížené teplotě. Po několika dnech se vylíje homogenní roztok do vody, při čemž se vyloučí olejovitý tetranitromethan.

Vzniká též při energické nitraci aromatických uhlovodíků (benzenu, toluenu a jiných) na trinitroderiváty.

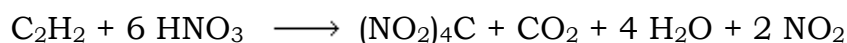
MacKie a Orton (1920) zjistili, že tetranitromethan lze připravit také za přítomnosti dusičnanu rtuťnatého působením bezvodé kyseliny dusičné na acetylen.

Za druhé světové války se touto methodou přizpůsobenou technologickým požadavkům (Schimmelschmidt), vyráběl tetranitromethan v poloprovozním měřítku v Německu.

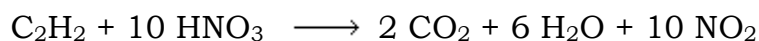
Reakce probíhá za teplot 45-50 °C (nejvýše 60 °C) v přítomnosti dusičnanu rtuťnatého jako katalysátoru:



Sumárně:

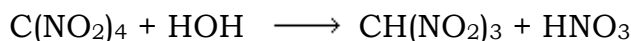


Zároveň však probíhá i vedlejší reakce

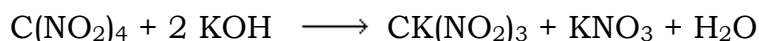


Chemické vlastnosti

I když tetranitromethan nemá aktivní vodík, probíhají některé reakce velmi snadno. S vodou reaguje zvolna za vzniku trinitromethanu čili nitroformu:



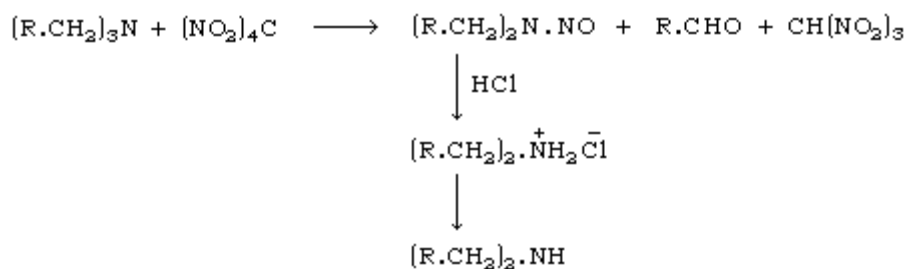
Působením hydroxydu draselného na tetranitromethan se snadno připraví draselná sůl nitroformu:



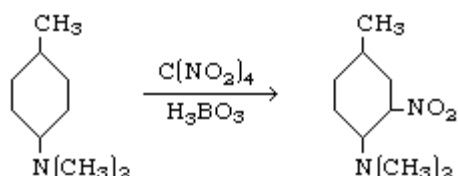
S mědí a niklem za přítomnosti amoniaku vznikají podvojně soli, mající vlastnosti třaskavin (III. díl).

Tetranitromethan reaguje se sloučeninami s dvojnou vazbou za vzniku hnědých nebo žlutě zbarvených produktů. Reakce je velmi citlivá a může se jí na příklad využít ke stanovení stop olefinů ve frakcích parafinických uhlovodíků (Werner, 1909).

Tetranitromethan reaguje s terciárními aminy a degraduje se za vzniku N-nitrosoderivátů sekundárních aminů. Tímto způsobem se mohou připravit z terciárních aminů sekundární (E. Schmidt a jiní, 1920-1921) :



Tetranitromethanem lze za přítomnosti kyseliny borité nitrovat. Tak je možno nitrovat dialkylanilin, na př. dimethyl-*p*-toluidin (E. Schmidt a H. Fischer, 1920) :



Výbušinářské vlastnosti

Směsi tetranitromethanu s palivy jsou velmi výkonné výbušiny (na př. směs s nitrobenzenem, toluenem a pod.).

Po neočekávaném výbuchu na universitě v Münsteru roku 1920 byly podrobně studovány výbušinářské vlastnosti těchto směsí. Naoum (1920) zjistil tyto výbušinářské charakteristiky tetranitromethanu a jeho směsí:

Samotný tetranitromethan dává v Trauzlově bloku výduť sotva 40 cm³, z čehož 8 cm³ připadá na rozbušku.

Směs 83,8 % tetranitromethanu, 4,9 % toluenu a 11,3 % vaty způsobuje výduť 435 cm³ - hodnota řádu nejvýkonnějších výbušin. Tato směs má 13 %ní přebytek kyslíku.

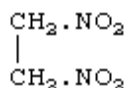
Stechiometrická směs (86,5 % tetranitromethanu a 13 % toluenu) s dokonalým využitím kyslíku dává výduť 465 cm³.

Tato směs má hustotu 1,45. Podle výzkumů Chemisch-Technische Reichanstalt (1926) má mimořádně velikou detonační rychlost:

ve skleněné trubce průměru 12 mm
7100 m/s

v ocelové trubce průměru 25 mm
8300-9300 m/s

Dinitroethan



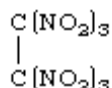
bod tání 39 °C

Tato sloučenina se připravuje působením kysličníku dusičitého na ethylen. Je výkonnou výbušinou, málo citlivou k nárazu, ale je vlivem značné reaktivnosti nestabilní.

sym-Tetranitroethan

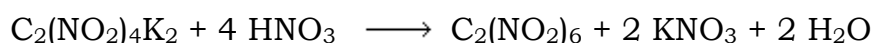
sym-Tetranitroethan, je znám ve formě draselné soli $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$. Jeho přípravu a použití k výrobě hexanitroethanu popíšeme dále:

Hexanitroethan

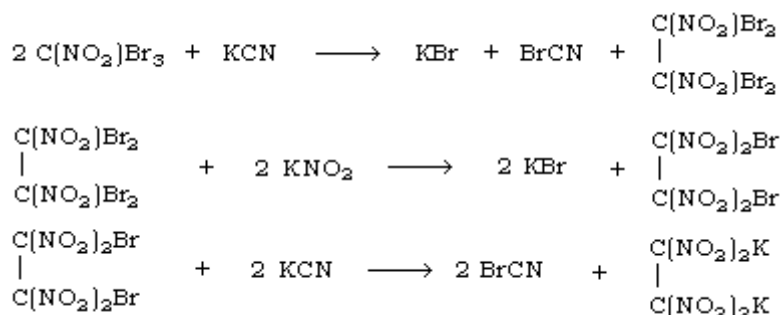


bod tání 142 °C

Hexanitroethan je výbušinou a má formu málo těkavé bezbarvé krystalické masy. Připravil jej Will (1914) působením kyseliny dusičné na draselnou sůl tetranitroethanu :



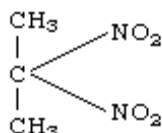
Will připravil draselnou sůl tetranitroethanu Schollovou methodou (1898): Působil na brompikrin kyanidem draselným a dusitanem draselným podle rovnice



Hexanitroethan dává v Trauzlově bloku výduť 180 cm³. Nárazem vybuchuje obtížněji než kyselina pikrová. S tritolem nebo tetrylem (v

stechiometrickém poměru) tvoří velmi výkonné směsi výbušin. Bylo zjištěno, že želatinuje nitrocelulosu. Prachárna v Kolíně-Rottweilu (1914) ho zkoušela použít jako složky bezdýmných prachů pro zvýšení jejich výkonnosti. Velké náklady při přípravě hexanitroethanu byly překážkou jeho praktického použití. Jeho chemická stabilita je pochybná, protože se začíná rozkládat již při teplotě 75 °C.

2,2-Dinitropropan



bod tání 51 - 52 °C

Známe jej ve formě bílých krystalků nerozpustných ve vodě. Přípravuje se v plynné fázi nitrací 2-nitropropanu parami kyseliny dusičné při teplotě kolem 200 °C. Může se připravovat (podle T. Urbaňského a Słona, 1936) rovněž v plynné fázi působením přebytku kysličníku dusičitého na propan v nebo 2-nitropropan (str. 48).

2,2-Dinitropropan je výkonnou výbušinou. Teplota vzbuchu při prodlevě 5 vteřin je 360 °C. Citlivost k nárazu je řádu tritolu. Síla f dinitropropanu je větší než u tritolu. Přijmeme-li pro tritol hodnotu 100, má dinitropropan 120.

Nedostatkem 2,2-dinitropropanu jako výbušiny je jeho velká těkavost. Při zahřívání po dobu 48 hodin na teplotu 75 °C ztrácí vzorek vytěkáním asi 2/3 svého objemu.

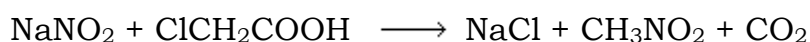
Bylo navrženo (Albright, Nelson a Raymond, 1949) přidávat tuto látku do paliv Dieselových motorů pro zvýšení cetanového čísla. Přídavkem 0,1 % dinitropropanu se cetanové číslo paliva zvýší z 44 na 51 a příměsí 0,5 % dinitropropanu na 53,5.

C. ALIFATICKÉ NITROSLOUČENINY

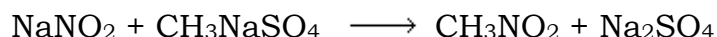
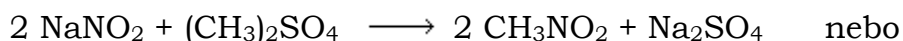
Soudilo se, že výbušinami jsou pouze výše nitrované parafiny, které mohou být složkami směsí výbušin. Teprve nedávno bylo dokázáno, že i nitromethan je silnou výbušinou, která však vyžaduje energické iniciace. Z ostatních nitrosloučenin je nutno upozornit zejména na tetranitromethan, který má vysokou kyslíkovou bilanci a je nositelem kyslíku.

Nitromethan

Nitromethan CH_3NO_2 je těkavá kapalina vroucí při teplotě $101\text{ }^\circ\text{C}$. Přípravuje se přímou nitrací parafinických uhlovodíků v plynné fázi parami kyseliny dusičné (Hass a jiní) nebo kysličníkem dusičitým (T. Urbaňski a Šlebodziński 1956). Dále se připravuje též působením dusitanu sodného nebo dusitanu draselného na kyselinu chloroctovou (Kolbeho metoda, 1872).



Vzniká též působením dimethylsulfátu nebo methylsíranu sodného na dusitan sodný (Krausova metoda, 1916):



Příprava nitromethanu působením dusitanu stříbrného na methyljodid nebo methylbromid má pouze laboratorní použití.

Médard (1951) zjistil, že nitromethan lze přivést k výbuchu silnou počínovou náloží. Detonační rychlost je 6650 m/s . Výduť v olověném bloku je stejná jako při detonaci kyseliny pikrové.

Nitromethanu jako pohonné hmoty s velkým obsahem kyslíku se používá buď čistého, nebo ve směsi jako paliva k pohonu kapalinových raketových motorů.

Velký zájem o nitromethan vedl k vyjasnění mnoha fyzikálních vlastností této sloučeniny.

Pitzer a Gwinn (1941) a později McCullough, Scott a jiní (1954) změřili výparné teplo nitromethanu:

při 45,3 °C 8883 ±1 cal/mol

při 101,4 °C 8120 ±1 cal/mol

Z těchto údajů byl odvozen vzorec pro výparné teplo ΔH_v :

$$\Delta H_v = 11730 - 4,9977 \cdot T - 1,24 \cdot 10^{-2} T^2 \text{ cal/mol.}$$

Řada autorů stanovila tensi par nitromethanu (Hodge, 1940; W.M. Jones a Giaque, 1947). Podle nejnovějších údajů (McCullough; Scott a jiní, 1954) je tensi par při

55,71 °C	149,4 mm Hg
61,30 °C	187,6 mm Hg
72,06 °C	289,1 mm Hg
83,92 °C	433,6 mm Hg
95,41 °C	634,0 mm Hg
101,19 °C	760,0 mm Hg
112,83 °C	1074,6 mm Hg
124,56 °C	1489,1 mm Hg
136,40 °C	2026,0 mm Hg

Vzhledem k použití nitromethanu jako součásti kapalných paliv do raket, byl zkoumán jeho tepelný rozklad.

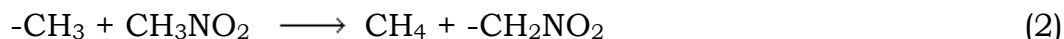
Cottrell, Graham a Reid (1951) zjistili, že rozklad nitromethanu v rozmezí 380 - 430 °C za tlaku 200 - 400 mm Hg je reakcí prvního řádu. Velikost konstanty reakční rychlosti lze vypočítat z rovnice:

$$k = 10^{14,6} e^{-53600/RT} \text{ s}^{-1}$$

Reakce probíhá v prvním stadiu pravděpodobně podle rovnice



t.j. za vzniku volných radikálů. Vzniklé radikály reagují několika způsoby, nikoliv však řetězovitě; na př.:





Z kinetických údajů těchto reakcí určili autoři energii disociace vazby C-N přibližně 53 kcal.

Trinitromethan (nitroform)

Trinitromethan $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ má tvar bezbarvých krystalků (bod tání 15 °C) ¹⁾, které se ve vodě rozpouštějí za vzniku intenzivně žlutého roztoku.

¹⁾ Podle novějších údajů taje trinitromethan při 25,6 °C a vře kolem 114 °C za částečného rozkladu (BIOS 709 a nepublikovaná práce překladatele).

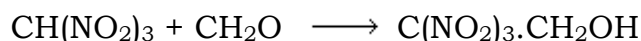
Protože obsahuje aktivní vodík v molekule, tvoří snadno soli. Šiškov jej připravil již roku 1857 ve formě amonné soli hydrolysou trinitroacetonitrilu vodou.

Trinitroacetonitril (bod tání 41,5 °C) připravil Šiškov působením směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové na sodnou sůl kyseliny fulminurové. Trinitroacetonitril je také výbušinou.

Baschieri (1900) dokázal, že nitroform vzniká působením bezvodé kyseliny dusičné (spec. váha 1,52 g/cm³) na acetylen. Nitroform vzniká též při hydrolyse tetranitromethanu. Hantsch a Rinckenberger (1899) připravili amonnou sůl nitroformu působením vodného roztoku amoniaku na tetranitromethan.

Této metody se nejčastěji používá pro laboratorní přípravu nitroformu.¹⁾ Šiškov upozornil na výbušinářské vlastnosti nitroformu. **Soli nitroformu** jsou rovněž výbušinami.

Reakcí trinitromethanu s formaldehydem vzniká **trinitroethylalkohol** (Hurd a Starke, 1941) :



Reakce je silně exothermní. Nesmí probíhat za teplot vyšších, než 70 až 80 °C. Trinitroethylalkohol je krystalická látka s bodem tání 36 - 37 °C (Ficherouille a Gay-Lussac, 1952), nestabilní, s teplotou vzbuchu kolem 120 °C.

Trinitroethylalkohol lze esterifikovat acetanhydridem na acetát, který je stabilnější než původní alkohol a nerozkládá se v rozmezí teplot od 120 do 140 °C. Alkohol i octan jsou dobrým rozpouštědlem nitrocelulosity. Esterifikací kyselinou dusičnou vzniká silná výbušina.

Tetranitromethan

Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ je těžká olejovitá kapalina (spec. váha 1,65 g/cm³), tuhne při teplotě + 3 °C. Vře bez rozkladu při 126 °C. Ve vodě je nerozpustný, ale snadno se rozpouští v alkoholu a v benzenu. Má velkou tensi par a charakteristický zápach, připomínající kysličníky dusíku.

Menzies (1919) a později Nicholson (1949) a Edwards (1952) zjišťovali tensi páry tetranitromethanu. Všichni dospěli ke stejným výsledkům.

Nicholson uvádí tyto hodnoty tense par v rozmezí od 0 do 40 °C :

0 °C	1,9 mm Hg
13,8 °C	5,7 mm Hg
20 °C	8,4 mm Hg
30 °C	14,9 mm Hg
40 °C	25,8 mm Hg

Změny tense páry tetranitromethanu v závislosti na teplotě je možno vyjádřit rovnicí prvního stupně:

$$\log_{10} p = 8,63 - 2260/T$$

¹⁾ Methoda Dr. Schimmelschmidta poskytuje nejčistší nitroform, viz tetranitromethan. (Pozn. překladatele.)

Nicholson vypočetl z těchto hodnot latentní výparné teplo 10,3 cal/mol. Edwards udává tyto hodnoty tense par pro teploty od 40 do 100 °C:

40 °C	2,65 cm Hg
50 °C	4,33 cm Hg
60 °C	6,80 cm Hg

70 °C	10,80 cm Hg
80 °C	16,4 cm Hg
90 °C	23,9 cm Hg
100 °C	33,9 cm Hg

Změny tense páry jako funkci teploty vyjadřuje Edwards vztahem

$$\log_{10} p = 7,23 - 2130/T$$

a pro výparné teplo udává hodnotu 9,7 kcal/mol.

Tetranitromethan je velmi jedovatý. Kiese (1049) zjistil, že pomalé vstříknutí 25 mg/kg tetranitromethanu do žíly způsobuje přechodnou methemoglobinemii, rozedmu plic, poruchy funkce jater, ledvin a ústřední nervové soustavy. Rychlejší injekce tetranitromethanu způsobují rozpad tkáně v okolí vstříku a mohou být i smrtelné.

Šiškov připravil tetranitromethan již roku 1857, ale teprve za druhé světové války se začalo v Německu ve větším měřítku zkoušet jeho použití ve směsi s palivy k pohonu kapalinových raketových motorů.

Šiškov postupoval tak, že působil směsí koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny sírové na nitroform. Pictet (1903 - 1907) dokázal, že tetranitromethan vzniká též působením kyseliny dusičné na kyselinu octovou nebo acetylnitrátu na acetanhydrid.

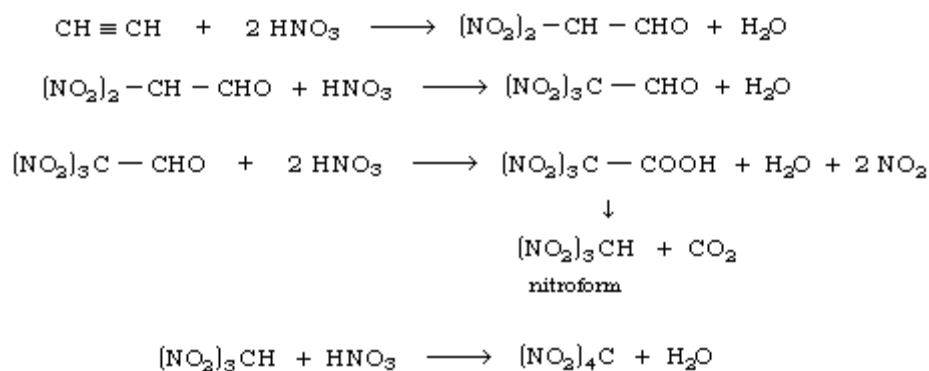
Laboratorně se nejčastěji připravuje methodou Chattawayovou (1910) působením koncentrované kyseliny dusičné na acetanhydrid při normální neb snížené teplotě. Po několika dnech se vylíje homogenní roztok do vody, při čemž se vyloučí olejovitý tetranitromethan.

Vzniká též při energické nitraci aromatických uhlovodíků (benzenu, toluenu a jiných) na trinitroderiváty.

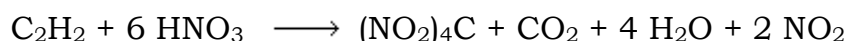
MacKie a Orton (1920) zjistili, že tetranitromethan lze připravit také za přítomnosti dusičnanu rtuťnatého působením bezvodé kyseliny dusičné na acetylen.

Za druhé světové války se touto methodou přizpůsobenou technologickým požadavkům (Schimmelschmidt), vyráběl tetranitromethan v poloprovozním měřítku v Německu.

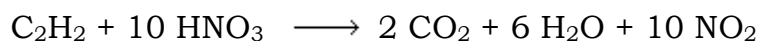
Reakce probíhá za teplot 45-50 °C (nejvýše 60 °C) v přítomnosti dusičnanu rtuťnatého jako katalysátoru:



Sumárně:

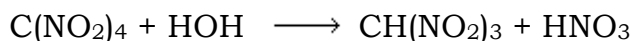


Zároveň však probíhá i vedlejší reakce

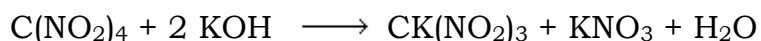


Chemické vlastnosti

I když tetranitromethan nemá aktivní vodík, probíhají některé reakce velmi snadno. S vodou reaguje zvolna za vzniku trinitromethanu čili nitroformu:



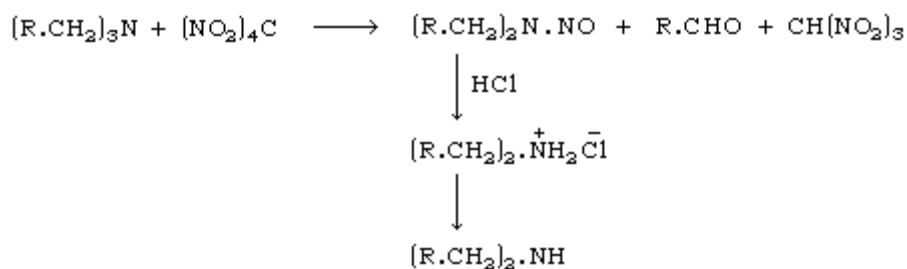
Působením hydroxydu draselného na tetranitromethan se snadno připraví draselná sůl nitroformu:



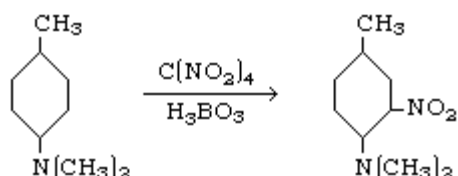
S mědí a niklem za přítomnosti amoniaku vznikají podvojně soli, mající vlastnosti třaskavin (III. díl).

Tetranitromethan reaguje se sloučeninami s dvojnou vazbou za vzniku hnědých nebo žlutě zbarvených produktů. Reakce je velmi citlivá a může se jí na příklad využít ke stanovení stop olefinů ve frakcích parafinických uhlovodíků (Werner, 1909).

Tetranitromethan reaguje s terciárními aminy a degraduje se za vzniku N-nitrosoderivátů sekundárních aminů. Tímto způsobem se mohou připravit z terciárních aminů sekundární (E. Schmidt a jiní, 1920-1921) :



Tetranitromethanem lze za přítomnosti kyseliny borité nitrovat. Tak je možno nitrovat dialkylanilin, na př. dimethyl-*p*-toluidin (E. Schmidt a H. Fischer, 1920) :



Výbušinářské vlastnosti

Směsi tetranitromethanu s palivy jsou velmi výkonné výbušiny (na př. směs s nitrobenzenem, toluenem a pod.).

Po neočekávaném výbuchu na universitě v Münsteru roku 1920 byly podrobně studovány výbušinářské vlastnosti těchto směsí. Naoum (1920) zjistil tyto výbušinářské charakteristiky tetranitromethanu a jeho směsí:

Samotný tetranitromethan dává v Trauzlově bloku výduť sotva 40 cm³, z čehož 8 cm³ připadá na rozbušku.

Směs 83,8 % tetranitromethanu, 4,9 % toluenu a 11,3 % vaty způsobuje výduť 435 cm³ - hodnota řádu nejvýkonnějších výbušin. Tato směs má 13 %ní přebytek kyslíku.

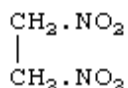
Stechiometrická směs (86,5 % tetranitromethanu a 13 % toluenu) s dokonalým využitím kyslíku dává výduť 465 cm³.

Tato směs má hustotu 1,45. Podle výzkumů Chemisch-Technische Reichanstalt (1926) má mimořádně velikou detonační rychlost:

ve skleněné trubce průměru 12 mm 7100 m/s

v ocelové trubce průměru 25 mm 8300-9300 m/s

Dinitroethan



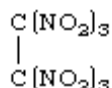
bod tání 39 °C

Tato sloučenina se připravuje působením kysličníku dusičitého na ethylen. Je výkonnou výbušinou, málo citlivou k nárazu, ale je vlivem značné reaktivnosti nestabilní.

sym-Tetranitroethan

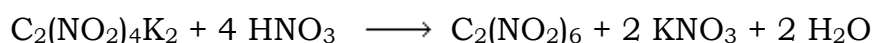
sym-Tetranitroethan, je znám ve formě draselné soli $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$. Jeho přípravu a použití k výrobě hexanitroethanu popíšeme dále:

Hexanitroethan

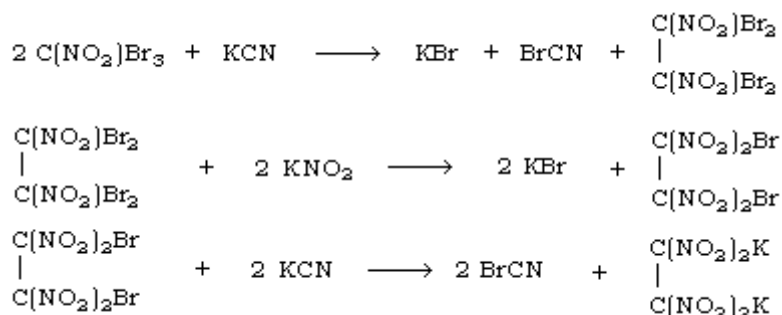


bod tání 142 °C

Hexanitroethan je výbušinou a má formu málo těkavé bezbarvé krystalické masy. Připravil jej Will (1914) působením kyseliny dusičné na draselnou sůl tetranitroethanu :



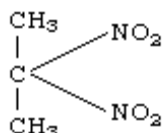
Will připravil draselnou sůl tetranitroethanu Schollovou methodou (1898): Působil na brompikrin kyanidem draselným a dusitanem draselným podle rovnice



Hexanitroethan dává v Trauzlově bloku výduť 180 cm³. Nárazem vybuchuje obtížněji než kyselina pikrová. S tritolem nebo tetrylem (v

stechiometrickém poměru) tvoří velmi výkonné směsi výbušin. Bylo zjištěno, že želatinuje nitrocelulosu. Prachárna v Kolíně-Rottweilu (1914) ho zkoušela použít jako složky bezdýmných prachů pro zvýšení jejich výkonnosti. Velké náklady při přípravě hexanitroethanu byly překážkou jeho praktického použití. Jeho chemická stabilita je pochybná, protože se začíná rozkládat již při teplotě 75 °C.

2,2-Dinitropropan



bod tání 51 - 52 °C

Známe jej ve formě bílých krystalků nerozpustných ve vodě. Připravuje se v plynné fázi nitrací 2-nitropropanu parami kyseliny dusičné při teplotě kolem 200 °C. Může se připravovat (podle T. Urbaňského a Słona, 1936) rovněž v plynné fázi působením přebytku kysličníku dusičitého na propan v nebo 2-nitropropan (str. 48).

2,2-Dinitropropan je výkonnou výbušinou. Teplota vzbuchu při prodlevě 5 vteřin je 360 °C. Citlivost k nárazu je řádu tritolu. Síla f dinitropropanu je větší než u tritolu. Přijmeme-li pro tritol hodnotu 100, má dinitropropan 120.

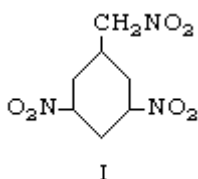
Nedostatkem 2,2-dinitropropanu jako výbušiny je jeho velká těkavost. Při zahřívání po dobu 48 hodin na teplotu 75 °C ztrácí vzorek vytěkáním asi 2/3 svého objemu.

Bylo navrženo (Albright, Nelson a Raymond, 1949) přidávat tuto látku do paliv Dieselových motorů pro zvýšení cetanového čísla. Přídavkem 0,1 % dinitropropanu se cetanové číslo paliva zvýší z 44 na 51 a příměsí 0,5 % dinitropropanu na 53,5.

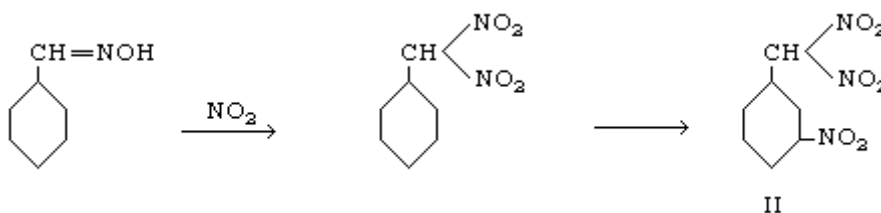
AROMATICKÉ NITRODERIVÁTY

MONO-, DI- A TRINITROMETHANU

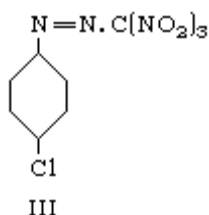
T. Urbański a Gedroyć (1938) připravili isomer trinitrotoluenu, dinitrofenylnitromethan (I) nitrací fenylnitromethanu. Tato sloučenina má podobné výbušnářské vlastnosti jako tritol:



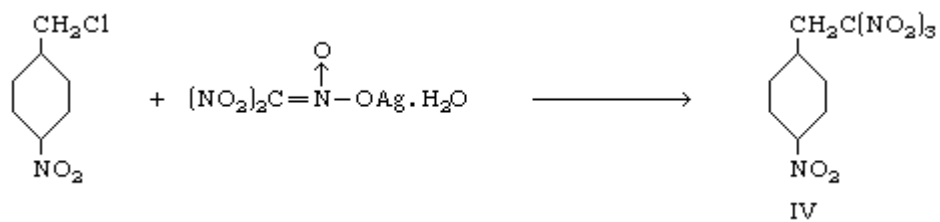
Milone a Massa (1940) pripravili jiný isomer trinitrotoluenu - nitrofenyldinitromethan (II), a to působením kysličníku dusičitého na benzaldoxim a pak nitrací tohoto meziprojektu:



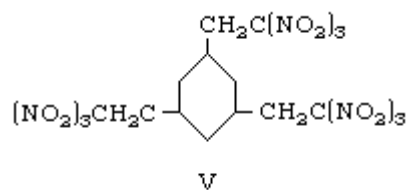
Ponzio (1932) pripravil aromatické azoderiváty trinitromethanu (typu sloučeniny III) působením amonné soli trinitromethanu na diazoniovou sůl. Vznikající sloučeniny nejsou stabilní.



Reich (1947) pripravil aromatické deriváty trinitromethanu (typu sloučeniny IV) působením stříbrné soli nitroformu na aralkylchlorid, na př. na *p*-nitrobenzylchlorid :



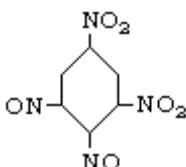
Podobně připravil z ω , ω' , ω'' -trijodmesitylenu sloučeninu V :



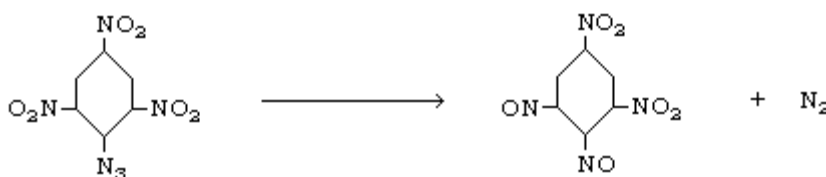
Sloučeniny tohoto typu jsou výkonnými výbušninami.

NITRONITROSOSLOUČENINY A NITROSOSLOUČENINY

Dinitrodinitrosobenzen

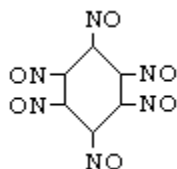


Způsob přípravy dinitrodinitrosobenzenu byl popsán již dříve (str. 104 a 221). Dinitrodinitrosobenzen vzniká též při rozkladu pikrylazidu zahříváním na 90 - 100 °C. Rozkladnou reakcí se tvoří elementární dusík (Rathsburg, 1921) :

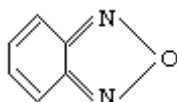


Dinitrodinitrosobenzen je výkonnou výbušinou. V olověném bloku dává výduť 360 cm³.

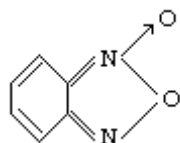
Hexanitrosobenzen



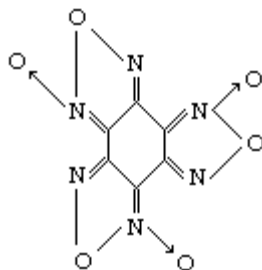
Novější výzkumy ukázaly že *o*-dinitrosoderiváty benzenu mají benzofurazanovou strukturu, kterou jako první navrhli Forster a Fierz (1907) :



o-Dinitrosoderiváty benzeny mají podle Hammicka, Edwardse a Steinera (1931) a Gaughrana, Picarda a Kaufmana (1954) strukturu benzofuroxanu:



Podle toho se přisuzuje "hexanitrosobenzenu" struktura benzotrifuroxanu :



Turek (1931) připravil sloučeninu, pro kterou navrhl strukturu hexanitrosobenzenu (bod tání 159 °C). Zahříval trinitrotriazidobenzen při teplotě 100 °C nebo vyšší (III. díl).

Hexanitrosobenzen je stálou, nehygroskopickou látkou. K nárazu je mnohem citlivější než tetryl. V Trauzlově bloku dává větší výduť než tetryl.

O nitrosoleních již bylo pojednáno v kapitole věnované nitrofenolům.

LITERATURA

NITRACE

- Arnall F., J. Chem. Soc. **125**, 811 (1924)
- Atanasiu T. A., Belcot C., Bull. Acad. Roum. **19**, 28 (1937)
- Atanasiu T. A., Bull. Chim. Soc. Romane **39**, 71 (1937-38); Chem. Abstr. **34**, 4673 (1940)
- Badger R. M., Bauer S. H., J. Chem. Phys. **4**, 711 (1936)
- Bacharach C., Ber. **64**, 2136 (1931); Rec. Trav. Chim. **50**, 732 (1931); **52**, 413 (1933)
- Bamberger E., Ber. **30**, 506 (1897); **51**, 634 (1918)
- Battegay M., Bull. Soc. Chim **43**, 109 (1928)
- Battegay M., Kern, Bull. Soc. Chim. **43**, 120 (1928)
- Bayer A., Villiger, Ber. **34**, 755 (1901)
- Bennett G. M., Brand J. C. D., Williams G., J. Chem. Soc. 869 (1946)
- Bennett G. M., Brand J. C. D., James D. M., Sanders T. J., Williams G., J. Chem. Soc. 474, 1185 (1947)
- Blechta F., Pátek K., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **22**, 314 (1927)
- Boedtker E., Bull. Soc. Chim. **3**, 726 (1908)
- Bogdanov M. D., Anilinokras. prom. **4**, 133 (1933)
- Brand J. C. D., J. Chem. Soc. 585, 880 (1946)
- Broders, Rapports de la Poudrerie St. Fons, (1919)
- Brönsted J. N., Rec. Trav. Chim. **42**, 718 (1923); Ber. **61**, 2049 (1928)
- Cohen R. H., Wibaut J. P., Rec. Trav. Chim. **54**, 409 (1935)
- Dalmon R., Compt. rend. **201**, 1123 (1935); **213**, 782 (1941); Mém. Serv. Chim. l'Etat **30**, 191 (1943); **31**, 55 (1944)
- Dalmon R., Freymann R., Compt. rend. **211**, 472 (1940); Mém. Serv. Chim. l'Etat **31**, 58 (1944)
- Davis T. L., Worrall D., Drake N., Nelmkampf R., Joung A., J. Am. Chem. Soc. **43**, 594 (1921)
- Davis T. L., J. Am. Chem. Soc. **44**, 868 (1922)
- Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, 384, New York (1943)

Děmjanov N. J., Ivanov A. D., Dokl. Ak. Nauk SSSR, 318 (1934), 1899 (disertace)

Děmjanov N. J., Sidorenko K., Ž. Rus. Chim. Obšč. **41**, 832 (1909)

Desvergnés L., Chim. et Ind. **22**, 451 (1929)

Fierz, David H. E. R., Sponagel R., Helv **26**, 98 (1943)

Friedlander P., Ann. **229**, 203 (1885)

Gelfman M. Sz., Ž. Prikl. Chim. **19**, 1358 (1946); **21**, 42, 1099, 1272 (1948); **23**, 913 (1950)

Georgievskij N. G., Trudy Vsjesojuznoj Promakademii im. Stalina, 27 (1940)

Giersbach J., Kessler A., Z. Phys. Chem. **2**, 276 (1888)

Gillespie R. J., J. Chem. Soc. 2493, 2516, 2537, 2542 (1950)

Gillespie R. J., Millen D. J., Quartely Reviews **2**, 277 (1948)

Gorislavec I. O., Ž. Fiz. Chim. **17**, 102 (1943)

Gorislavec I. O., N. A. Priležajeva, Izv. Ak. Nauk SSSR, serija fiz. **5**, 115 (1941)

Graebe C., Ber. **32**, 2876 (1899); Ann. **335**, 139 (1904)

Guthrie F., Ann. **116**, 248 (1860); **119**, 84 (1861)

Halban H., Eisenbrand J., Z. phys. Chem., **132**, 401 (1928)

Halfpenny E., Robinson P. L., J. Chem. Soc. 928, 938 (1952)

Hammett L. P., Chem. Rev. **16**, 67 (1935); Physical Org. Chem. 267, New York (1940)

Hantzsch A., Z. phys. Chem. **61**, 257 (1907); **62**, 178, 626 (1907); **65**, 41 (1908); **68**, 204 (1909); Ber. **58**, 941 (1925); Z. anorg. Chem. **204**, 193 (1932)

Hantzsch A., Berger K., Ber. **61**, 1398 (1928)

Hasenbach, J. prakt. Chem. **4**, 17 (1871)

Hass H. B., Hodge E. B., Vanderbilt B. M., Ind. Eng: Chem. **28**, 339 (1936)

Hass H. B., Hibshmann H. J., Pierson E. H., Ind. Eng. Chem. **32**, 427 (1940)

Hass H. B., Patterson, Ind. Eng. Chem. **30**, 67 (1938)

Hetherington J. A., Masson I., J. Chem. Soc. **105** (1933)

Holdermann H., Ber. **39**, 1250 (1906)

Holleman A. F., Die direkte Einführung von Substituenten, Lipsko (1910); Chem. Reviews **1**, 187 (1924/25)

Houben J., Die Methoden der org. Chem. **4**, 145, Lipsko (1941)

Chédin J., Compt. rend. **200**, 1937 (1935); **201**, 552 (1935); **202**, 220 (1936); Ann. Chim. **8**, 295 (1937)

Chédin J., Fénéant S., Compt. rend. **224**, 930, 1008 (1947)

Chédin J., Leclerc R., Vandoni R., Compt. rend. **225**, 734 (1947)

Cholevo N. A., Ejtingon, Ž. Prakt. Chim. **5**, 612 (1932)

Ingold C. K., Benford., J. Chem. Soc. 929 (1938)

Ingold, Bunton, Hughes, Jacobs, Jones, Minkoff, Reed, J. Chem. Soc. 2628 (1950)

Ingold C. K., Gillespie, Hughes, J. Chem. Soc. 2473 (1950)

Ingold C. K., Gillespie, Graham, Hughes, Peeling, J. Chem. Soc., 2504 (1950)

Ingold C. K., Gillespie, Hughes, J. Chem. Soc. 2552 (1950)

Ingold C. K., Gillespie, Hughes, Millen, Reed, Nature **163**, 599 (1949)

Ingold C. K., Glazer, Hughes, James, Jones, Roberts, J. Chem. Soc. 2657 (1950)

Ingold C. K., Gold, Hughes, Williams, J. Chem. Soc., 2452 (1950)

Ingold C. K., Gold, Hughes, J. Chem. Soc. 2467 (1950)

Ingold C. K., Halberstadt, Hughes, J. Chem. Soc., 2441 (1950)

Ingold C. K., Hughes, Reed, Nature **158**, 448 (1946); J. Chem. Soc. 2400 (1950)

Ingold C. K., Hughes, Goddard, J. Chem. Soc. 2559 (1950)

Ingold C. K., Millen, Poole, Nature **158**, 480 (1946); J. Chem. Soc. 2576 (1950)

Ingold C. K., Millen, J. Chem. Soc. 2612 (1950)

Jones R. N., Thorn G. D., Lyne M., Taylor E. G., Nature **159**, 163 (1947)

Kartašev A. V., Ž. Rus. Chim. Obšč. **59**, 819, 833 (1927); **62**, 2129 (1930)

Klemenc A., Schöller R., Z. anorg. Chem. **141**, 231 (1924)

Konovalov M. I., Ž. Russ. Chim. Obšč. **21**, 507 (1889); **25**, 389, 472 (1893); **26**, 68, 88 (1894); **31**, 255 (1899); **33**, 396 (1901); **36**, 232 (1904); **38**, 951 (1906); Compt. rend. **114**, 26 (1892); Ber. **28**, 1860 (1895)

Konovalov M. I., Gurevič Ch., Ž. Rus. Chim. Obšč. **37**, 537 (1905)

Kortüm G., Finckh B., Z. phys. Chem. (B) **48**, 32 (1941)

Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc. **64**, 1974 (1947)

Küster F., Münch S., Z. anorg. Chem. **43**, 353 (1905)

Lantz R., Bull. Soc. Chim. **6**, 280, 289, 302 (1939)

Laptěv N. G., Naučn. archiv NIOPIK (1944), Podle Titova a Laptěva Ž. Obšč. Chim. **19**, 267 (1949)

Lauer K., Oda R., J. prakt. Chem. **144**, 176 (1936); Ber. 69, 1061 (1936)

Leeds A. R., Ber. 13, 1993 (1880); **14**, 482 (1881)

Liebermann C., Lindemann L., Ber. **13**, 1584 (1880)

Markovnikov V., Ann. **302**, 15 (1898); Ber. **32**, 1441 (1899); **33**; 1907 (1900)

Martinsen H., Z. phys. Chem. **50**, 385 (1905); **59**, 605 (1907)

McKee R. H., Wilhelm R., Ind. Eng. Chem. **36**, 662 (1936)

McKie P., Soc. Chem. Ind. **46**, 261. (1927)

McKinley C., Brown G. G., Chem. Met. Eng. **49**, 142 (1942)

Médard L., Compt. rend. **197**, 833 (1933)

Meisenheimer J., Ber. **33**, 3547 (1900); Ann. **330**, 147 (1904)

Meisenheimer J., Connerade E., Ann. **330**, 133 (1904)

Menke J., Rec. Trav. Chim. **44**, 141 (1925)

Meyer L., Spindler, Ann. **224**, 283 (1883)

Meyer L., Giersbach, Kessler, Z. phys. Chem. **2**, 676 (1888)

Meyer V. a spoluprac., Ann. **171**, 1 (1874); **175**, 88 (1875); **180**, 111 (1876); Ber. **8**, 30 (1875); **20**, 531 (1887)

Michael A., Ber. **29**, 1795 (1896); **34**, 4030 (1901)

Michael A., Carlson G. H.; J. Am. Chem. Soc. **57**, 1268 (1935)

Millen D. J., J. Chem. Soc. 2589, 2600, 2606 (1950)

Nametkin S. S., Ž. Rus. Chim. Obšč. **40**, 184, 1570 (1908); **41**, 145 (1909); **42**, 581 (1910) Ber. **42**, 1372 (1909)

Nametkin S. S., K voprosu o dějstvii azotnoj kisloty na uglevodorody predělnogo charakteră, Moskva (1911)

Nametkin S. S., Zabrodina A. S., Ž. Rus. Chim. Obšč. **57**, 87 (1925); Doklady A. SSSR **81**, 55 (1951)

Něsmsjanov A. N., Ž. Obšč. Chim. **9**, 7 71 (1939)

Pascal P., Bull. **27**, 388 (1920)

Pascal P., Explosifs, Poudres, Gaz de Combat, Paris (1925)

Pausacker K. H., Scroggie J. G., Chem. and Ind. 1290 (1954)

Pausacker K. H., Scroggie J. G., J. Chem. Soc. 1897 (1955)

Pietet A., Khotinski E., Compt. rend. **144**, 210 (1907); Ber. 40,1163 (1907)

Pinck D. A., J. Am. Chem. Soc. **49**, 2536 (1927)

Raschig F., Angew. Chem. **17**, 1419 (1940); Ber. **40**, 4580 (1907)

Reddelien G., Ber. **45**, 2904 (1912); **48**, 1462 (1915); J. prakt. Chem. **91**; 213 (1915); Z. angew. Chem. **35**, 580 (1922)

Rhodes F. H., Nelson C. C., Ind. Eng. Chem. **30**, 648 (1938)

Sapožnikov A., Z. phys. Chem. **49**, 697 (1904); **51**, 609 (1905); **53**, 225 (1905); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **1**, 453 (1906); **4**, 441 (1909)

Seyewetz A., Poizat L., Compt. rend. **148**, 286 (1909)

Seyewetz A., Compt. rend. **148**, 1110 (1909)

Schaarschmidt Z. angew. Ch. **34**, 933 (1924); **36**, 1457 (1926)

Schaarschmidt A., Balcerkiewicz H., Gante J., Ber. **58**, 499 (1925)

Schaarschmidt A., Hoffmeier, Ber. **58**, 1047 (1925)

Schaffer K., Z. wiss. Phot. **8**, 312 (1910); **17**, 193 (1913); Z. anorg. Chem. **97**, 285 (1916); **98**, 70 (1916)

Schmidlin J., Massini P., Ber. **43**, 1170 (1910)

Schmidt E., Ber. **52**, 400 (1919); **53**, 1535 (1920); **55**, 1751 (1922)

Simons J. H., Passino, Acher, J. Am. Chem. Soc. **63**, 608 (1941)

Spasokukockij N. S., Usp. Chim. **17**, 55 (1948)

Spiegel L., Haymann H., Ber. **59**, 202 (1926)

Susz E., Briner B., Fravarger P., Helv. **18**, 375 (1935)

Šatenštein A. I., Teorija kislot i osnovanij, Moskva (1949)

Šilov E. A., Rybakov, Pal, Izv. Polit. Inst. Ivanovo-Vozněsensk **15**, 85 (1930); Chem. Zbl. 1931 II, 377

Šilov E. A., Stěpanova, Ž. Fiz. Chim. **24**, 820 (1950)

Šorygin P. P., Sokolova, Ž. Russ. Chim. Obšč. **62**, 673 (1930)

Šorygin P. P., Topčijev A. V., G. Obsč. Chim. **5**, 549 (1935); **7**, 193 (1937); **8**, 981 (1938); Ber. **67**, 1362 (1934)

Thiele J., Ann. **306**, 128 (1899)

Thomas R. J., Anzilloti, Hennion, Ind. Eng. Chem. **32**, 408 (1940)

Titov A. I., Ž. Obšč. Chim. **6**, 1855 (1936); **7**, 1695 (1937); **10**, 1878 (1940); **11**, 1125 (1941); **16**, 1896, 1902 (1946); **17**, 385 (1947); **18**, 455, 465, 473, 534, 1312 (1948); **19**, 258, 1460, 1472 (1949); **20**, 521 (1950); **22**, 1329 (1952); **24**, 78 (1954); Usp. Chim. **21**, 811 (1952)

Titov A. I., Baryšnikova, Ž. Obšč. Chim. **22**, 1335 (1952)

Titov A. I., Laptěv N. G., *Ž. Obšč. Chim.* **18**, 741 (1948); **19**, 267 (1949)

Titov A. I., Sčítov N. V., *Dokl. Ak. Nauk SSSR* **81**, 1085 (1951)

Topčijev A. V. *Nitrovanije uglevodorodov i drugih organičeskich sojediněnij*, Moskva (1949)

Trifonov I., *Z. anorg. Chem.* **124**, 123, 136 (1922)

Tronov B. V., *Izv. Tomsk. Těchnol. Inst.* 45 (1924); *Ž. Rus. Chim. Obšč.* **61**, 2388 (1929)

Tronov B. V., Kaznaj, Kovalenko, G. *Rus. Chim. Obšč.* **60**, 1013 (1928)

Tronov B. V., Sibgatullin, *Ž. Rus. Chim. Obšč.* **62**, 2267 (1930)

Tronov B. V., *Ber. Ž. Rus. Chim. Obšč.* **62**, 2337 (1930)

Tronov B. V., Ladygina, *Ukr. Chim. Žurn.* **7**, 55 (1932)

Urbański T., *Roczn. Chem.* **25**, 297 (1951)

Urbański T., Słoń M., *Roczn. Chem.* **16**, 466 (1936); **17**, 161 (1937); *Compt. rend.* **203**, 620 (1936); **204**, 870 (1937); *II-e Congres Mondial de Petrole 1937, Sec.11,163 (Paris)*; *X Congresso Intern. de Chimica Roma V*, 1055 (1938)

Urbański T., Słoń M., Wolnicki, nepublikováno (1939)

Usanovič M. I., *Acta Physicochim USSR* **2**, 239 (1935); **3**, 703 (1935); *Ž. Obšč. Chim.* **10**, 219 (1940)

Usanovič M. I., Abidov, *Ž. Obšč. Chim.* **10**, 233 (1940)

Usanovič M. I., Gluchov, *Ž. Obšč. Chim.* **10**, 237 (1940)

Usanovič M. I., Šuškjevič, *Ž. Obšč. Chim.* **10**, 230 (1940)

Varma P., Kulkarni D., *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 143 (1925)

Veibel S., *Ber.* **63**, 1577, 1582 (1930)

Veley H., Manley, *Phil. Trans. Roy. Soc. (A)*, **191**, 365 (1898)

Vorožcov N. N., *Osnovy sintěza promež. produktov i krasitšlej*, Moskva - Leningrad (1940-1950)

Walden P., *G. anorg. Ch.* **68**, 314 (1910); *Angew. Ch.* **37**, 390 (1924)

Wallach O., *Ann.* **241**, 288 (1887)

Weber R., *Chem. Z.*, **7**, 475 (1871)

Westheimer T. H., Kharasch M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 371 (1946)

Wieland H., *Ber.* **54**, 1776 (1921)

Wieland H., Blümich, *Ber.* **54**, (1921), *Ann.* **424**, **71** (1921)

Wieland H., Rahn. F. *Ber.* **54**, 1770 (1921)

Wieland H., Sakellarios E., Ber. **52**, 898 (1919); **53**, 201 (1920)

Wieland H., Stenzl H., Ann. **360**, 299 (1908)

Wolffenstein R., Böters O., Ber. **46**, 586 (1913)

Wolffenstein R., Paa W., Ber. **46**, 586 (1913)

Zacharov A. J., Ž. Chim. Prom. **8**, 31 (1931)

Zawidzki J., Roczn. Chem. **5**, 509 (1925)

NITROSLOUČENINY

Abel F., Chem. News, **24**, 127 (1871)

Aguiar, Ber. **2**, 220 (1869); **5**, 370 (1872)

Albright, Nelson, Raymond, Ind. Eng. Chem. **41**, 929 (1949)

Aleksandrov, Ž. Rus. Chim. Obšč. **39**, 1391 (1907)

Alfrey, Hendrichs, Hershey, Mark, India Rubber World **112**, 577, 738 (1945); **113**, 653 (1946)

Angeli A., Gazz. Chim. Ital. **27**, II, 366 (1897)

Anselmino O., Ber. **41**, 2996 (1908)

Archer E. M., Proc. Roy. Soc. (A) **188**, 51 (1946)

Artini E., Rend. Acc. Lincei, **26**, II, 168 (1915)

Auwers K., Ber. **17**, 2979 (1884); **18**, 2655 (1885) **30**, 755 (1897); Ann. **302**, 153 (1898)

Badoche M., Bull. (5), **4**, 549 (1937)

Bachmann G. B., a spoluprac., J. Org. Chem. **12**, 108 (1947)

Bamberger E., Hübner, Ber. **36**, 3805 (1903)

Bamberger E., Rüst E., Ber. **35**, 45 (1902)

Bantlin, Ber. **8**, 21 (1875); **11**, 2103 (1878)

Baschieri, Rend. Acad. Lincei (5), **9**, I, 392 (1900)

Batik B., Chim. et Ind. **29**, 960 (1933)

Beilstein F. K., Kuhlberg, Ann. **155**, 1 (1870); **156**, 81, 206 (1870); **158**, 348 (1871) ; **169**, 81 (1873); Ber. **3**, 202 (1870)

Beilstein F. K., Kurbatow, Ann. **176**, 43 (1875); **182**, 97 (1876); **196**, 223 (1879); **202**, 217 (1880)

Beilstein F. K., Luhmann, Ann. **144**, 274 (1867)

Belenkij M.S., Spravocnik po proizvodstvu vzryv. věščestv (Ušakov-Lebeděv) Moskva-Leningrad (1934)

Beljajev, Juzefovič, Dokl. Ak. Nauk. **27**, 133 (1940)

Bender, Schultz, Ber. **19**, 3237 (1886)

Benedikt, Ber. **11**, 1376 (1878)

Bennett G. M., a spoluprac., J. Chem. Soc. **474**, 1185 (1947)

Berthelot M., Matignon, An. Chim. (6), **27**, 307 (1892)

de Beule E., Bull. Soc. Chim. Belg. **42**, 27 (1933)

Bichel C. E., Testing Explosives, Londýn (1905)

Blanksma, Rec. trav. chim. **21**, 256, 336 (1902); **23**, 111 (1904); **24**, 40 (1905)

Blechner, Lopez, Distler, něm. pat. 212906 (1905); 214887 (1907)

Blechta F., Pátek K., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **22**, 314 (1927)

Blyth, Hofmann A. W., Ann. **53**, 314 (1845)

Bogojavlenskij A. D., Trudy vojenno-chim. komitěta pri rus. fiz.-chim. občč. **4** (1918)

Bogojavlenskij A. D., Jefremov N., Izv. inst. fiz. chim. analiza **3**, 299 (1926)

Borsche W., Ber. **56**, 1494 (1923); **63**, 1007 (1930)

Borsche W., Böcker, Ber. **37**, 4388 (1904)

Borsche W., Feske, Ber. **59**, 683, 816 (1926)

Borsche W., Rantschaff, Ann. **379** 161 (1911)

Borsche W., Scholten, Ber. **50**, 608 (1917)

Bölian W., Dissert. Erlangen (1911)

Braconnot, Azzn. chim. (1808)

Brand, Horning, Thornley, J. Chem. Soc. 1374 (1952)

Branslavljevič M., Archiv. Hig. Rada **4**, 213 (1953); Chem. Abstr. **48**, 4221 (1954)

Briegleb G., Ahrens' Sammlung **37**, Stuttgart (1937)

Briegleb G., Kambeitz J., Z. phys. Chem. (B) **27**, 11 (1934)

Brockway L. O., Beach J. Y., Pauling L., J. Am. Chem. Soc. **57**, 2705 (1935)

Brodery, Rapports de la Poudrerie Nationale de St. Fons (1919) Bronchard, dle L. Desvergnese, Chim. et Ind. **25**, 3, 291, (1931)

Brown E. L., Campbell N., J. Chem. Soc. 1699 (1937)

Brönsted J. N., Z. phys. Chem. **78**, 284. (1911)

Brugère, Compt. rend **69**, 716 (1869); Mém. poudres **2**, 15 (1884-89)

Bruns, Ber. **28**, 1954 (1895)

Brunswig H., Z. angew. Chem. **36**, 75 (1923)

Brzozowski T., Wiad. Techn. Uzbrojenia **26**, 399 (1934)

Busch, Kögel, Ber. **43**, 1549 (1910)

Busch, Pungs, J. prakt. Chem. (2), **79**, 546 (1909)

Bussenius, Eisenstück, Ann. **113**, 156 (1860)

Cahours, Ann. chim. (3), **25**, 40 (1849); Ann. **69**, 245 (1849)

Calvet E., Ann. fac. sci. Marseille **15**, 3 (1941); Chem. Abstr. **40**, 7632 (1946)

Caspar L., Klin. Mbl. Augenheilkunde **59**, 112 (1918)

Ciamician, Silber, Gazz. chim. ital. **12**, 277 (1882); **33**, I, 362 (1903); Ber. **34**, 2041 (1901)

Claesen, něm. pat., 288655, 289446 (1916)

Clemm, J. prakt. Chem. (2), **1**, 173 (1870)

Claus C., Becker H., Ber. **16**, 1596 (1883)

Clift G. D., Fedoroff B. T., A Manual for Explosives Laboratories, I-III, Philadelphia (1943-44)

Copisarow M., Chem. News **112**, 283 (1915); **118**, 13 (1918)

Cottrell, T. L., Graham, T. L. a Reid, T. L., Trans. Faraday Soc. **47**, 584 (1951)

Cox E. G., Jeffrey G. A., Truter M. R., Nature **162**, 259 (1948)

Crossley A. W., Renouf N., J. Chem. Soc. **95**, 201 (1909)

Curschmazz F., Vergiftung b. Arbeiten m. nitrierten Kohlenwasserstoffen. Merkbl. kgl. Gesundheitsamt, Berlin (1918) Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **13**, 245 (1918)

Cybulski W., Badania detonacji materiałów wybuchowych, Katowice (1948)

Czelcow, Compt. rend. **101**, 382 (1885)

Dahmen, něm. pat. 58682 (1890)

Dale H. H., Med. Res. Council, Spec. Rep. Ser. **58**, Londýn (1921)

Darmstädter, Wickelhaus, Ann. **152**, 301 (1899)

Dautriche, Mém. poudres **16**, 28 (1911-12)

Davies G. P., angl. pat. 621.515 (1932); amer. pat. 1975598 (1934) Davis T. L., amer. pat. 1568502 (1926)

Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, New York (1943)

Dehn, Bell., Z. angew. Chem. **39**, 1381 (1917)

Désignolle, dle Kasta, Spreng-Züindstoffe, **8**, Braunschweig (1921)

Desvergues L., Mém. poudres **19**, 217, 269 (1918-1922); Chim. et Ind. **22**, 451 (1929); **24**, 785, 1304 (1930); **25**, 3, 291, 507, 1271 (1931); **26**, 278, 527, 1038 (1932) Moniteur scientif. (5), **15**, 77 (1924); 16, 204 (1925)

Deville St. C., Ann. chim. (3), **3**, 151 (1841); Ann. 44, 304 (1842)

Doliński, Ber. **38**, 1836 (1905)

Domanski T., Mieszkis K., Wiad. Techn. Uzbr. **44**, 306 (1939)

Drucker, Monatsh **53-54**, 64 (1929)

Drumond, J. Soc. Chem. Ind. **41**, 338 (1922)

Duff J. C., Bills E. J., J. Chem. Soc. 1331 (1930)

van Duin C. F., Rec. trav. chim. **37**, 111 (1918); Chem. Weekblad **16**, 202 (1919) van Duin C. F., van Lennep B. C. R., Rec. trav. chim. **39**, 145 (1920)

Dumas J., Ann. chim. (2), **53**, 178 (1841); Ann. **39**, 350 (1841)

Dunn B. W., podle Golden H. P., Schlatter H., History of the Explosives Industry in America, New York (1927)

Du Pont, amer. pat. 976211 (1910)

Dupré, Ann. rep. insp. expl. **28**, 26 (1903)

Edwards G., Trans. Faraday. Soc. **46**, 423 (1950)

Engelhardt, Laczinow, Z. f. Chemie 233 (1870)

Escales R., Ber. **37**, 3596 (1904); Nitrosprengstoffe, Lipsko (1915)

Farmer, J. Chem. Soc. **79**, 863 (1901)

Fieser L. F., Clapp. R. C., Daudt W. H., J. Am. Chem. Soc. **64**, 2052 (1949)

Final Report of the Health of Munition Workers Committee, Londýn (1918)

Fischer O., Hepp, Ber. **26**, 223 (1893)

Fittig, Tollens, Ann. **131**, 310 (1864)

Flesch, Monatsh. **18**, 760 (1897)

Flürscheim, něm. pat. 243079; angl. pat. 3224, 4701, 9477, 11478 (1910) VIII. intern. Congress applied Chem., New York, 4, 31 (1912); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **8**, 185 (1913); J. Soc. Chem. Ind. **40**, 97 (1921)

Flürscheim, Holmes, J. Chem. Soc. 3041 (1928)

Flürscheim, Simon, J. Chem. Soc. **26**, 81 (1910)

Forster M. O., Fierz H. E., J. Chem. Soc. **91**, 1943 (1907)

Frank, Beitr. Augenheilkunde **31**, 93 (1898)

Frankland P. F., Garner F. H., J. Soc. chem. Ind. **39**, 259 (1920)

Friedländer, Ber. **32**, 3531 (1899)

Friedrich W., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **28** 2, 51, 80, 113 (1933)

Garner W. E., Abernethy C. L., Proc. Roy. Soc. **99**, 213 (1921)

Gaughhram R. J., Picard J. P., Kaufman J. V. R., J. Am. Chem. Soc. **76**, 2233 (1954)

Gibson W. H., J. Soc. Chem. Ind. **40**, 90 (1921)

Gibson W. H., Duckham IZ., Fairbairn R., J. Chem. Soc. **121**, 270 (1922)

Gillespie, J. Chem. Soc. 2542 (1950)

Gilman H., Fothergill, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2815 (1927); **50**, 867 (1928); Bull. (4), **45** 1132 (1929)

Girard, Compt. rend. **36**, 421 (1853); Ann. **88**, 281 (1853)

Giua M., Rend. Acc. Lincei **23**, II, 484 (1914)

Giua M., Gazz. chim. ital. **45**, I, 348, 557 (1915); **45**, II, 306, 351 (1915); **46**, II, 275 (1916); **52**, I, 186 (1922); Giorn. chim. ind. appl. **6**, 166 (1924)

Giua M., Chimica delle sostanze esplosive, Milán (1919)

Giua M., Franciscis, Ann. Chim. applic. **15**, 139 (1925)

Giua M., Reggiani D., Atti R., Acc. sci. Torino **62**, 333 (1927)

Gnehm R.; Ber. **7**, 1399 (1874); **9**, 1245, 1399 (1876)

Gorst A. G., Poroča i vzryvčatyje věščestva, Moskva (1949)

Graebe C., Ann. **202**, 26 (1880)

Grandmougin, Leeman, Ber **39**, 4385, (1906); **41**, 1297 (1908)

Green A. G., J. Chem. Soc. **85**, 1424, 1432 (1904); **91**, 2076 (1907); **93**, 1721 (1908)

Green A. G., Davis, Horsfall, J. Chem. Soc. **91**, 2078 (1907)

Grevingk, Ber. **17**, 2422 (1884)

Griesheim, Chemische Fabrik, něm. pat. 77353, 77559, 79477 (1893); 78309 (1894); 86295 (1895); 127325 (1901)

Groggins P. H., Unit Processes in Organic Synthesis, New York (1947)

Guebort M., Mayer A., Ann. Phys. Physicochim. biol. **8**, 117 (1932)

Hackel J., Roczniki Chemii **16**, 323 (1936)

Hale G. C., Army Ordnance, **6**, 39 (1925-26); Z. ges. Schieß-sprengstoffw. **21**, 87 (1926)

Hammick D. L., Edwards W. A. M., Steiner B. R., J. Am. Chem. Soc. **53**, 3308 (1931)

Hammick D. L., Andrews L. W., Hampson J., J. Chem. Soc: 171 (1932)

Hanke, Wiener klin Wochenschr. **12**, 275 (1899)

Hantzsch A., Ber. **29**, 700, 2194 (1896); **32**, 577, 628 (1899)

Hsntzsch A., Kissel, Ber. **32**, 3140 (1899)

Hantzsch A., Opolski, Ber. **41** (1908)

Hantzsch A., Picton N., Ber. **42**, 2119 (1909)

Hantzsch A., Schultze, Ber. **29**, 700 (1896)

Hausman, J. phys. **32**, 162 (1888)

Häussermann C., Z. angew. Chem. 661 (1891)

Häussermann C., Grell, Ber. **27**, 2209 (1894)

Heinke, Ber. **31**, 1399 (1898)

Hemmelmayer, Monatsh. **26**, 190 (1905)

Hepp P., Ann. **215**, 316 (1882)

Hertog H. J., Overhoff J., Rec. trav. chim. **69**, 468 (1950)

Hetherington, Masson, J. Chem. Soc. 105 (1933)

Hill, Torray, Ber. **28**, 2598 (1898)

Hirst E. L., Jones J. K. N., Minahan S., Ochyński F. W., Thomas A. T., Urbański T., J. Chem. Soc. 924 (1947)

Hodge E. B., Ind. Eng: Chem. **32**, 748 (1940)

Hofmann A. W., Ann. 71, 129 (1849); Jahresber. 350 (1860)

Holleman A. F., Rec. trav. chim. **14**, 1290 (1895); **15**, 356 (1896); **16**, 162 (1897); **39**, 441 (1920); **49**, 112, 501 (1930); Ber. **33**, 2913 (1900)

Holleman A. F., Arend, Rec. trav. chim. **28**, 408 (1909)

Holleman A. F., de Bruin L., Rec. Trav. chim. **19**, 95, 189 (1900)

Holleman A. F., Hartogs, Linden, Ber. **44**, 710 (1911)

Holleman A. F., Vermeulen, Moy, Rec. trav. chim. **33**, 1 (1911)

Holleman A. F., Wilhelmy, Rec. **21**, 439 (1902)

Hrynakowski K., Kapuściński Z., Roczniki Chemii **14**, 115 (1934)

Hübner, Schneider, Ann. **167**, 92 (1873)

Chajbašev O. K., Boguš O. F.; Naučno-issl. roboty chim. institutov Ak. nauk 1941 až 43, **78**, **79** (1945)

Channon H. J., Mills G. T., Williams R. T., Biochem. J. **38**, 70 (1944)

Chatt J., Wynne W. P., J. Chem. Soc. **33** (1943)

Chattaway, J. Chem. Soc. **97**, 2100 (1910)

Chemisch Technische Reichsanstalt, Jahresber. **6**, (1926)

Chevreur, Ann. chim. (1), **72**, 113 (1809)

Ilzhöfer H., Arch. f. Hyg. **87**, 213 (1918)

Ingold C. K., Lapworth, Rothstein, Ward, J. Chem. Soc. 1959 (1931)

Ipatěv V., Dolgov B., Volnov J., Ber. **63**, 3072 (1930)

Ishiwara F., Z. Immunitätsforsch. exper. Therapie **40**, 436 (1924)

Jackman D. M., Olsen F., amer. pat. 1547815 (1925)

Jackson, Wing, Am. Chem. J. **9**, 254 (1887)

Janovsky J. V., Ber. **24**, 971 (1891)

Janovsky J. V., Erb L., Ber. **19**, 2158 (1886)

Jefremov N. N., Dokl. Akad. Nauk (6), **21**, 21 (1916); Ž. Russ. Chim. Obšč. **50**, 421, 441 (1917); **51**, 353 (1918); **59**, 391 (1927); Izv. inst. fiz. chim. analiza **1**, 95, 145, 165 (1919)

Jeframov N. N., Boguš O. F., Naučno-issl. raboty chim. institutov Ak. nauk 1941-43, 75 (1945)

Jeframov N. N., Chajbašev O. K., Izv. sektora fiz. chim. analiza, Ak. nauk **17**, 130 (1949); Naučno-issl. roboty chim. institutov Ak. nauk 1941-43, 79 (1945)

Jefremov N. N., Frolova A. A., Naučno-issl. roboty Chim. institutov Ak. nauk (1941 až 1943), 75, 76 (1945)

Jefremov N. N., Tichomirova A., Izv. Inst. Fiz. chim. analiza **3**, 269 (1926); **4**, 65, 92 (1928)

Johnson K., Degering E. F., J. Org. Chem. **8**, 7 (1943)

Jones W. M., Gianque W. F., J. Am. Chem. Soc. **76**, 4791 (1954)

Jones W. W., Russel, J. Chem. Soc. 921 (1947)

Jungfleisch, Ann. chim. (4), **15**, 231 (1868)

Kane, J. prakt. Chem. (1), **15**, 131 (1838)

Kardaszewicz J., Markieiwicz S., Śmiśniewicz T., polský pat. 15917 (1932)

Karplus J. P., Z. klin. Med. **22**, 210 (1893)

Kast H., Jahresber. Mil. Vers.-Amts **12**, 24 (1907); **14**, 18 (1909)

Kast H., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **6**, 7, 31, 67 (1911); **8**, 135 (1913)

Kast H., Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig (1921)

Kendall, Carpenter, J. Am. Chem. Soc. **36**, 2510 (1914)

Kiese M., Arch. exp. Path. Pharmakol. **209** (1949)

Klinger H., Pitschke R., Ber. **18**, 2551 (1885)

Knox, Richards, J. Chem. Soc. 115, 522 (1919)

Koehler - podle Garnera W. E., Abernethy

Koelsch F., Zentralbl. Gewerbehyg. **5**, 60, 185 (1917); **6**, 15 (1918); Ärztliche Sachverst. Z. 171 (1918); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **12**, 109, 432 (1917); **13**, 266 (1918); **14**, 143 (1919); 15, 105 (1920)

Koerner, Z. f. Chem. 322 (1868); Gazz. chim. ital. **4**, 318, 354 (1874); Jahresber. 615 (1867); 324, 344 (1875)

Koerner, Contardi, Atti. r. acad. lincei Roma (5), **18**, I, 101 (1909); **23**, I, 633; II, 464 (1914); **24**, I, 888 (1915); **25**, II, 339 (1916); Gazz. chim. ital. **47**, I, 227 (1917); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **10**, 64 (1915)

Konovalov M. I., Ž. Russ. chim. Obšč. **25**, 509 (1893); **31**, 255 (1899)

Korczynski A., Anz. Akad. Wiss. Kraków 633 (1908); 610 (1909)

Kostanecki S., Feinsein, Ber. **21**, 3123 (1888)

Kovache A., Thibon H., Mém. Poudres **34**, 369 (1952)

Köln-Rottweil Pulverfabrik, něm. pat. 277594 (1914)

Kratz B., Vom Wasser **17**, 83 (1949)

Krauz C., Turek O., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **20**, 49 (1925)

Kravčinskij, Spravočnik po proizvodstvu vzryvč. veščestv (Ušakov-Lebeděv), Moskva-Leningrad (1934)

Kremann R., Monatsh. **25**, 1215, 1271 (1904); **26**, 143 (1905); **27**, 627 (1906)

Kremann R. a spoluprac., Monatsh. **27**, 125 (1906); **29**, 863 (1908); **31**, 201 (1910); **32**, 609 (1911); **37**, 723 (1916); **38**, 385 (1917); **39**, 505 (1918); **40**, 35, 189 (1919); **41**, 23, 43, 499, 543, 631 (1920); **42**, 117, 144, 147, 167, 181, 199 (1921); **43**, 269, 315, 321 (1922); **44**, 65, 151, 163, 176 (1923); **45**, 305, 345, 155 (1924); **46**, 177 (1925)

Kubierschky K., něm. pat. 287799 (1914)

Larionova T. A., Gigiena i sanit. 20 (1951)

Laubanheimer, Ber. **7**, 1765 (1874); **8**, 1623 (1875); **9**, 760 (1876)

Laurent A., Arm. chim. (2), 59, 376 (1835); (3), 3, 195 (1842); Ann. 41, 98 (1842); 43, 20 (1842)

Lautermann, Aguiar, Bull. 3, 261 (1865)

Lazarev N. V., Chimičeski vrednyje veščestva, Moskva-Leningrad (1951)

Lebeděv I. V., Proizvodstvo pikrinovoj kisloty, Moskva-Leningrad (1934)

Lebeděv I. V., Spravočnik po proizvodstvu vzryvč. veščestv (Ušakov-Lebeděv) Moskva-Leningrad (1934)

Leeds, Ber. 13, 1993 (1880); **14**, 482 (1881)

Legge T. M., Chem. Trade J. **65**, 385 (1919)

Lemberg R., J. P. Callaghan, Nature **154**, 768 (1944)

Lenze W., Jahresber. Mil. Vers.-Amts **2**, 7 (1895)

Liebermann, Ann. **183**, 274 (1876)

Limpricht, Ber. **18**, 1402 (1885)

Lobry de Bruin, Rec. trav. chim. **2**, 205 (1883); **9**, 198 (1890); **13**, 106, 149 (1894); **14**, 89, 151 (1895); **23**, 26, 47 (1904); Ber. **26**, 266 (1893)

Lobry de Bruin, Leent, Rec. trav. chim. **13**, 153 (1894)

Lodati D., Giorn. chim. ind. appl. **7**, 572 (1925)

Losanitsch, Ber. **4**, 405 (1871)

Mac Connel W. J., Flinn R. H., J. Ind. Hyg. Toxicol. **28**, 76 (1946)

MacCullough J. P., Scott D. W., Pennington R. E. Hossenlopp J. A., Waddington G., J. Am. Chem. Soc. **69**, 987 (1947)

MacKie, Orton, J. Chem. Soc., **117**, 295 (1920)

MacLeod, Pfund, Kilpartrick, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2262 (1922)

MacNab W., J. Soc. Chem. Ind. **41**, 353 (1922)

Marchand, J. prakt. Chem. (1), **23**, 363 (1841); **26**, 397 (1842); **32**, 35 (1844); **44**, 91 (1848)

Marqueyrol M., Koehler A., Jovinet P., Mém. Poudres **18**, 66 (1921); Bull. (4), **27**, 420 (1920)

Marqueyrol M., Loriette P., Note sur le dinitrophenol, Laboratoire Centrale des Poudres, Paříž (1915) podle Desvergnese, Chim. et Industrie **25**, 507, 1271 (1931); **26**, 278, 527 (1932)

Marqueyrol M., Loriette P., Bull. (4), **25**, 370, 376 (1919); **27**, 420 (1920); Mém. poudres **18**, 25, 46 (1921)

Marsh L. G., Ind. Eng. Chem. **14**, 321 (1922)

Marshall J., Ind. Eng. Chem. **12**, 336 (1920)

Martin, Sur l'impoisonnement par le dinitrophenol, Paříž (1917) podle L. Desvergnese Chim. et Industrie **26**, 527 (1932)

Maxim, amer. pat. 951445 (1904); 974900 (1905)

Mayer A., Sur l'impoisonnement par le dinitrophenol, Paříž (1917) podle L. Desvergnese Chim. et Ind. **26**, 527 (1932)

Médard L., Mém. poudres **33**, 125 (1951)

Meisenheimer J., Ann. **323**, 214, 241 (1902)

Meisenheimer J., Patzig, Ber. **39**, 2528, 3808 (1906)

Meisenheimer J., Witte, Ber. **36**, 4164 (1903)

Meissner J., něm. pat. 710826 (1941); 732742 (1943)

Meissner J., Wannschaff G., Othmer G. F., Ind. Eng. Chem. **46**, 718 (1954)

Meister, Lucius, Brüning (Höchst), něm. pat. 201623 (1906)

Menzies A. W. C., J. Am. Chem. Soc. **42**, 2218 (1920)

Mertens K. H., Ber. **11**, 843 (1878)

Meyer J., něm. pat. 234726 (1909)

Meyer K. H., Elbers, Ber. **54**, 337 (1921)

Meyer V., Ber. 5, 203 (1872); **8**, 29 (1875); **28**, 202 (1895); **29**, 848 (1896); Ann. **180**, 163 (1876)

Micewicz S., Majkowski K., Przemysl Chem. 12, 197 (1928); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **23**, 442 (1928)

Michael A., J. prakt. chem. (2) **37**, 507 (1888); Ber. **29**, 1794 (1896)

Milone, Massa, Gazz. chim. ital. **70**, 196 (1940)

Mitcherlich, Pogg, Ann. **31**, 625 (1834)

Mixer, Walter, J. Am. Chem. Soc. **9**, 356 (1887)

Molinari, M. Giua, podle Molinariho, Quartieri, Notizie sugli esplodenti, 157, Milán (1913)

Moore B., The causation and presentation of TNT poisoning, Med. Res. Committee, Spec. Rep. Series **11**, Londýn (1917)

Morgan G. T., Normian G. M., J. Chem. Soc. **81**, 1378 (1902)

Muraour H., Bull. **35**, 367 (1924)

Murphy D. B., Schwartz F. R., Picard J. P., Kaufman J. V. R., J. Am. Chem. Soc. **75**, 4289 (1953)

Muspratt J. S., Hofmann A. W., Ann. **57**, 201 (1846)

Müller, Z. phys. Chem. **86**, 223 (1914)

Nametkin S. S., Dissertacija, Moskva (1911); Dissertacija, Moskva (1916)

Naoum Ph., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **15**, 179 (1920)

Naoum Ph., Schieß-u. Sprengstoffe, 56, Drážďany-Lipsko (1927)

Navrockij, Fradkin, Ploskin, Kassilov, Raškovan, Abramson, Trudy i materialy Ukr. centr. inst. gigieny i profzabolevanij **16**, 53, Charkov (1938)

Nef J. U., Ann. **280**, 263 (1894)

Niederer K., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **27**, 217 (1932)

Nietzky R., Burckhard, Ber. **30**, 175 (1897)

Nietzky R., Dietschy Ber. **34**, 55 (1901)

Nietzky R., Petri, Ber. **33**, 1788 (1900)

Nicholson A. J. C., J. Chem. Soc. 1553

Noelting E., Collin, Ber. **17**, 268 (1884)

Noelting E., Forel S., Ber. **18**, 2670 (1885)

Noelting E., Geissmann, Ber. **19**, 145 (1886)

Noelting, Salis, Ber. **14**, 987 (1881); **15**, 1858 (1882)

Noelting E., Sommerhoff, Ber. **39**, 76 (1906)

Noelting E., Tesmar, **35**, 631 (1902)

Noelting E., Witt, Ber. **18**, 1336 (1885)

Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 186 (1919)

Ostromyšlenskij, J. prakt. Chem. (2), **78**, 261 (1908)

Othmer D. F., *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1106 (1941)

Othmer D. F., a spoluprac. *Ind. Eng. Chem.* **34**, 286 (1942); **36**, 447 (1944)

Panpuško, podle Gorsta, *Poroča i vzryvčatyje veščestva Moskva* 1949

Partart G., *Mém. poudres* **9**, 38 (1897-98); **11**, 147 (1901)

Pascal P., *Bull.* (4), **27**, 388 (1920)

Pascal P., *Poudres, Explosifs, Gaz de Combat, Paříž* (1925)

Paacal P., Garnier M., *Bull.* (4), **27**, 397 (1920)

Pelchowicz Z., Bergmann G. D., *Bull. Res. Conuc. Israel.* **1**, 134 (1951)

Perkin W., *J. Chem. Soc.* **63**, 1018 (1901)

Pictet R., *Compt. rend.* **116**, 815 (1893)

Pictet A. a spoluprac., *Ber.* **36**, 2225 (1903); **40**, 1165 (1907); *Compt. rend.* **144**, 211 (1907)

Piria, *Ann.* **79**, 32 (1851)

Pisami, *Compt. rend.* **39**, 853 (1854); *Ann.* **92**, 326 (1854)

Pitzer K. S., Gwinn W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3313 (1941),

Plažek E., *Ber.* **72**, 577 (1939)

Plažek E., Rodewald, *Roczniki Chemii* **16**, 502 (1936)

Ponzio, *Gazz.* **62**, 503 (1932)

Radcliffe L. G., Pollitt A. A., *J. Soc. Chem. Ind.* **40**, 45 (1921); *Z. ges. Schieß-Sprengstoffw.* **16**, 73 (1921)

Ratsburg, *angl. pat.* 190215, 190844 (1921); *Z. angew. Chem.* **41**, 1285 (1928)

Raudnitz H., *Ber.* **60**, 738 (1927)

Reich W. S., Rose, Wilson, *J. Chem. Soc.* 1234 (1947)

Reich, Wetter; Widmer, *Ber.* **45**, 3060 (1912)

Reudler, *Rec.* **33**, 59 (1914)

Raverdin, de la Harpe, *Chem. Z.* **16**, 45 (1892)

Riche, *Ann.* **121**, 358 (1862)

Rinkanbach W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 115 (1930)

Rinne, Zincke, *Ber.* **7**, 1372 (1874)

Robertson A. J. B., *Trans. Faraday. Soc.* **44**, 977 (1948)

Robertson R., Garner W. E., Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 539 (1923)

Rogowski F., Naturwiss. **28**, 517 (1940); Z. Elektrochem. **47**, 162 (1941)

Roche, Thomas, Compt. rend. **176**, 587 (1923)

Rosenstiel, Ann. chim. (4), **27**, 433 (1872)

Roth J., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **28**, 42 (1933)

Rothmund, Drucker, Z. phys. Chem. **46**, 827 (1903)

Roussin, Compt. rend. **32**, 796 (1861)

Rudněv, Ž. Russ. Chim. Obšč. **3**, 121 (1871)

Ryn, Rec. trav. chim. **45**, 258 (1928)

Sachs R., Everding, Ber. **36**, 999 (1903)

Sachs R., Kempf, Ber. **35**, 1224 (1902)

Saladini R., Arch. di Farm. **24**, 97 (1917)

Salkoiwski, Ber. 4, 873 (1871); Ann. **174**, 259 (1874)

Sapožnikov A., Z. gos. Schieß-Sprengstoffw. **6**, 183 (1911); Ž. Russ. Chim. Obšč. **46**, 1102 (1914)

Sessa T., di Lauro S., Folia med. **33**, 587 (1950)

Seyewetz, Rapports de St. Fons (1917-18) dle Desvergnese L., Chimia et Industrie **25**, 507, 1271 (1931); **26**, 278, 527 (1932)

Schmidt A., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **31**, 37 (1936)

Schmidt E., Fischer H., Ber. **53**, 1537 (1920)

Schmitt, Glutz, Ber. **2**, 52 (1869)

Scholl, Brenneisen, Ber. **31**, 647 (1898)

Schultz G., Ann. **174**, 221 (1874); angl. pat. 19565 (1807); něm. pat. 242731 (1909)

Schultz G. a spoluprac., Ber. **42**, 2633, 3607 (1909)

Schultz G., Ganguly K., Ber. **58**, 702 (1925)

Silberrad O., Phillips H. A., J. Chem. Soc. **93**, 474 (1908)

Silex, Z. Augenhalkunde **5**, 178 (1902)

Sirks, Rec. trav. chim. **27**, 209 (1908)

Sisley, Bull. **28**, 401 (1902)

Société Anonyme d'Explosifs, franc. pat. 391106 (1907)

Sokolov, Z. f. Chemie 602 (1865); Jahresber. 551 (1866)

Solonina, Filippov, podle Gorsta, Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva (1949)

Sprengstoff A. G. Carbonit, něm. pat. 269828, 275037, 286543 (1912); 286736 (1913); angl. Pat. 18333 (1914)

Staub H., Houben's Fortschritte der Heilstoffchemie, Berlín-Lipsko (1832)

Stěpanov A., Ž. rus. chim. obšč. **42**, 495 (1910)

Sudborough J. J., Beard S. H., J. Chem. Soc. **97**, 773 (1910); **99**, 209 (1911)

Sucharda E., Kuczyński H., Roczniki Chemii **14**, 1182 (1934)

Swarts - podle Garnera W. E., Abernethy

Szperl L., Chemik Polski **13**, 265 (1913)

Szperl L. a spoluprac., Chemik Polski **13**, 272, 293, 297 (1913)

Šiškov L., Ann. **101**, 213; **103**, 364 (1857); **119**, 248 (1861)

Šorm F., Drápalová, Chem. Obzor **12**, 153 (1937)

Šorygin P. P., Topčijev A. V., Ž. obšč. Chim. **5**, 549 (1935); **7**, 193 (1937); **8**, 981 (1938); Ber. **69**, 1874 (1936)

Taylor C., Rinkenbach W., Ind. Eng. Chem. **15**, 73, 280, 795, 1070 (1923); J. Am. Chem. Soc. **45**, 44 (1923); **46**, 1604 (1924)

Technical Records of Explosives Supply 1914-1918; No 2 Manufacture of TNT, Londýn. (1920); No 6 Manufacture of Picric acid, Londýn (1921)

Thiele J., Escales R., Ber. **34**, 2842 (1901)

Tiemann, Judson, Ber. **3**, 224 (1870)

Tiščenko, Bull. **47**, 1137 (1930); **53**, 1428 (1933)

Topčijev A. V., Nitrovanije uglevodorodov i drugih organičeskich sojediněnij, Moskva-Leningrad (1949)

Troost, Bull. 75 (1861); Jahresber. 644 (1861)

Tucholski T., Acta phys. Pol. **1**, 351 (1932); Roczniki Chemii **13**, 435 (1933); **14**, 125, 259, 430 (1934)

Turek O., Chim. et Ind. **26**, 781 (1931); **29**, 883 (1933)

Turpin E., franc. pat. 167512 (1885); angl. pat. 15089 (1885); něm. pat. 38734 (1886)

Turski J. S., angl. pat. 564610 (1944); amer. pat. 2401525 (1944)

Ullmann, Bielecki, J. Ber. 34. 2177, 2180 (1901)

Urbański T., Roczniki Chemii **13**, 399 (1933); **14**, 239, 925, 941 (1934); **15**, 191 (1935); **16**, 359 (1936); **17**, 585 (1937); **25**, 257 (1951); Compt. Rend. **206**, 122 (1938); J. Chem. Soc. 3374 (1949); nepublikováno (1951).

Urbański T., Gedroyć, Roczniki Chem. **18**, 125 (1938)

Urbański T., Gurzyńska W., Roczniki Chem. **25**, 213 (1951)

Urbański T., Hackel J., Galas T., Wiad. Techn. Uzbr. **26**, 414 (1934) Urbański T., Kruszyńska. K., práce nebyla publikována (1937)

Urbański T., Pawlowski, nepublikováno (1936)

Urbański T., Pieńczowski, nepublikováno (1935)

Urbański T., Pillich, Wiad. Techn. Uzbr. **43**, 79 (1939)

Urbański T., Simon, Roczniki Chemii **19**, 487 (1939)

Urbański T., Soroka, nepublikováno (1938)

Vender V., něm. pat. 237738 (1909); franc. pat. 405812 (1909); angl. Pat. 18281 (1909)

Verola P., Mém. poudres **15**, 40 (1911-12)

Vignon L., Bull. (4), **27**, 547 (1920)

Voegtlin C., Hooper C. W., Johnson J. M., Bull: U.S. Hyg. Lab. 126, 137 (1920)

Votoček, Chem. Z. **20**, 190 (1896)

Walker, Zincke, Ber. **5**, 114 (1872)

Webster T. A., Wyon G. A., Med. Research Committee, Spec. Rep. Series 11, Londýn (1917)

Weiler-ter-Meer (Ürdingen), něm. pat. 228544 (1909)

Weisweiler, Monatsh. **21**, 39 (1900)

Welter, Ann. chim. (1), **29**, 301 (1799)

Werner, Ber. **42**, 4324 (1909)

Werner A., Stiasny E., Ber. **32**, 3256 (1899)

Wesselsky, Ann. **162**, 274 (1872)

Westphälisch Anhaltische Sprengstoff A. G., něm. pat. 274854 (1912); 281053 (1913)

Wieland, Ber. **54**, 1776 (1921)

Wichert F., Donat H., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **20**, 69 (1925) Wilbrand, Ann. **128**, 178 (1863)

Wilhelm H., amer. pat. 2109873 (1938)

Will W., Ber **28**, 367 (1895); **47**, 704, 963 (1914); Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **1**, **212**, (1906)

Witt, Kopetschni, Ber. **45**, 1134 (1912)

Witt, Witte, Ber. **41**, 3090 (1908)

Wogrinz A., Vari P., Z. ges. Schieß-Sprengstoffw. **14**, 249, 267 (1819) Wolffenstein, Bötters, Ber. **46**, 586 (1913); něm. pat. 194883 (1906)

Woulfe, Trans. Roy. Soc. **61**, 129 (1771)

Wöhler L., Wenzelberg O., Z. angew. Chem. **46**, 173 (1933)

Wyler O., Helv. chim. acta **15**, 23 (1932)

Zaloziecki R., Anz. Akad. Wiss., Krakov, 228 (1903)

Zanardi, dle Nolinariho a Quartieriho, Notizie sugli esplodenti, 162, Milán (1913)

Zedler, Universallexikon aller Wissenschaften und Künste **33**, 1205, Lipsko (1742)

Zenftman H., J. Chem. Soc. 982 (1950)

Zenftman H., McLean A., amer. pat. 2572420 (1951)

Spojenecké zprávy :

BIOS 709 Tetranitromethane and Nitroform at I.G. Farbenindustrie, Höchst n/μ (1946)

BIOS 986 I.G. Farbenindustrie (Griesheim, Höchst, Ludwigshafen, Mainkur, Offenbach)

BIOS 1144 I.G. Farbenindustrie (Nitration of Benzene, Toluene, Chlorobenzene at Griesheim and Leverkusen)

BIOS 1480 The Manufacture of the major Pest Control Products

BIOS 1152 I.G. Farbenindustrie (Naphthalene intermediates)

BIOS (JAP) PR 921 Japanese, Explosives (1945)

CIOS XXIV - 4 Dynamit A.G. Schlebusch

CIOS XXVII - 14 I.G. Farbenindustrie Höchst n/μ (1945)

Technical Report P.B. 925, Explosive Plants D. A. G. Krümmel, Düneberg, Christianstadt, US Dept. of Commerce, Washington. (1945)

Sprengel J., Chem. Soc. **26**, 803 (1873)

REJSTŘÍK

A

acenaften 222
N-acetylanilin 41
AN 281
anilin 40, 228, 288
anthracen 222
anthrachinon 29

B

benzaldehyd 35
benzendiazoniumnitrát 58
benzofenon 35
N-benzylanilin 41
benzylchlorid 102
n-butan 48

C

crésilite 273

D

1,4-difenylobutadien 50
1,4-difeny-1,4-dinitrobutylen-2 50
1,4-difeny-1-nitrobutadien 50
dichinoltroxim 271
p-dichlorbenzen 78, 223
dichlordinitrobenzen 223, 224
dichlornitranilin 225
1,4-dichlor-2-nitrobenzen 223
dimethylanilin 42

dinitronaftalen 193, 195-197
-, výroba 207-209
2,4-dinitro- α -naftol 41, 57
dinitro-*o*-kresol 273
2,2-dinitropropan 315
dinitroresorcin 277
dinitrosoresorcin 271, 278
dinitrothiofenol 215
dinitrotoluen 53, 112
-, vlastnosti 112-114
-, výroba 114-115
2,6-dinitrotoluidin 115
dinitroxylen 176, 178
dinitroxylidin 180
dipikrylamin 292
DN 197
DNN 197

E

enthalpie 67
ethylbenzen 189, 190
ekrasit 239

F

fenanthren 222
fenanthrenchinon 35
fenylacetylen 52
fenyldinitroethylen 51
fenyldinitromelhan 49
fenylfuroxan 52

dinal 197
dinitranilin 99, 289
dinitroanisol 84, 98, 283
dinitrobenzen 37, 78, 79, 89
dinitrobenzen, vlastnosti 90-93
-, výroba 94-96
dinitrodifenyl 190
dinitrodifenyamin 295
dinitrodimethylanilin 47
dinitrodinitrosobenzen 221, 316
dinitroethan 312
dinitroethylbenzen 190
3,5-dinitrofenetol 98
dinitrofenol 47, 227, 229
-, vlastnosti 230-233
-, výroba 233-238
dinitrofenolát sodný 237
dinitrofenylhydroxylamin 99
dinitromesitylen 189
hexanitrodifenyloether 287
hexanitrodifenylyguanidin 301
hexanitrodifenylymočovina 300
hexanitrodifenylylsulfid 303
hexanitrodifenylylsulfon 303
hexanitroethan 312, 313
hexanitrohydrazobenzen 306
hexanitrooxanilid 300, 301
hexanitrosobenzen 316
hexanitrostilben 192
hexil 292
hexyl 292
hydrochinon 78
hydroxylamin 81

CH

fenylnitroethan 44
fenylnitromethan 49, 80, 314
floroglucin 99
fluoren 35, 222
Füllpulver 1902 116

G

Granatfüllung 1888 239

H

hexamin 292
hexanite 292
hexanitroazobenzen 305
hexanitrobenzen 104
hexanitrodifenyl 192
hexanitrodifenyamin 288, 292
-, vlastnosti 293
-, výroba 294-296

L

lyddite 239

M

melinit 239
mélinite 239
mesitylen 189
mesonitroanthracen 35
N-methyldinitrotoluidin 170
michadla 73
míchání 70

N

naftalen 193, 222
naftit 200
 α -naftylamin 205

cheddit 193
chloranil 244
chlorbenzen 213
chlordinitrobenzen 61, 213, 214, 216
-, isomery 214, 215
-, výroba 218, 219
chlordinitrofenol 224, 245
chlorfenol 61
chlorid dinitrofenylpyridinu 215
chlornitrobenzen 213
-, výroba 217
chlorpikrin 244
chlortrinitrobenzen 219
-, vlastnosti 220-223

K

kresol 273, 275
kresylit 273
kyselina benzhydroxamová 81
- diacetylorthodusičná 32
- dinitrofenolsulfonová 235
- dinitroftalová 203
- dusičná 19-33
- dusitá 59, 60
- fenoldisulfonová 248
- fenolsulfonová 248, 249
- fenoltrisulfonová 249
- hydroxamová 81
- isopurpurová 244
- mesoxalová 41
- nitrobenzoová 57
- nitroftalová 203
- nitrolová 81
- nitromethylbenzoová 57

nitrace 17,34
nitrační směs 19,62
m-nitranilin 216
p-nitranilin 85, 288
nitrátor 72
nitroalkohol 82
nitroaminofenol 216
nitrobenzen 37, 56, 87-89
nitrobutan 45
nitrodifenyl 191
nitroethan 45
o-, *p*-nitroethylbenzen 190
nitrofenol 47, 227, 228, 229
nitrofenyldinitromethan 314
m-nitrofenylnitromethan 314
nitroform 308 80
2-nitrohexan 44
nitrohydrochinon 227
2-nitro-3-hydroxypyridin 83
2-nitro-5-chlorfenol 216
nitroisobutan 48
nitrolit 281
nitromethan 45, 79, 307, 308
nitronaftalen 193, 195
- výroba 204-206
2-nitro- α -naftol 57
nitropolystyren 211, 212
nitropropan 45
nitropyridin 47, 83
nitroresorcin 234
nitrosát 49
nitrosit 49
nitrosloučeniny 77
nitrosodimethylanilin 42

- nitrosalicylová 60
- odpadní 64-66
- perdušičná 60
- perdusitá 60
- pikraminová 247, 302
- pikrová 239
- resorcylová 278
- styfnová 279
- trinitrobenzoová 101, 129
- trinitro-*m*-hydroxybenzoová 55
- *m*-xylen-2,6-disulfonová 28

P

- pentabromnitrobenzen 82
- pentaerythrittetranitrát 86
- pentaerythrittetranitrát 86
- pentanitranilin 292
- pentanitrodifenylether 286
- pentanitrofenol 272
- pertite 239
- picrinit 239
- pikramid 221
- pikrát amonný 245, 268-270
 - barya 268
 - draselný 268
 - guanidinu 270
 - chininu 247
 - chinolinu 244
- pikrylhydroxylamin 103
- pikrylchlorid 213
- polystyren 211
- pseudonitrol 48, 81

- nitrosolventnafta 190
- nitroso-naftol 203
- nitrosnitrit 49
- nitrotoluen 107
- nitro-*m*-xylen 177
- , isomery 178

O

- N-oxyd indofenolu 234
- N-oxalylanilin 41

- triaminobenzen 99, 221
- triaminofenol 244
- trichlortrinitrobenzen 225, 226
- trichlortrinitrobenzen 225, 226
- ω , ω' , ω'' -trijodomesitylen 315
- trilit 116
- trinal 200
- trinitranilin 221, 282, 290
- trinitroanisol 281
 - , vlastnosti 282-283
 - , výroba 283
- trinitrobenzen 47, 96
 - , vlastnosti 97-101
 - , výroba 101-103
- trinitrobenzylbromid 192
- trinitroethylbenzen 190
- trinitrofenetol 232, 284, 285
- trinitrofenol 99, 204, 216, 220, 227, 228, 239
 - , isomery 265
 - , vlastnosti 239-247

pyridin 83

R

resorcin 277

S

Schneiderit 193

solventnafta 189

Sprengkörper 88, 239

střeliviny 15

sulfonátor 252

Š

šimose 239

T

tetramethyl-*p*-fenylendiamin 78

tetranitranilin 290-292

tetranitroanisol 284

tetranitroazoxybenzen 98

tetranitrobenzen 103

tetranitrodifenyl 191

tetranitrodifenyamin 293, 295

tetranitrodifenylsulfid 215, 304

3,3',5,5'-tetranitro-2,2'-dimethoxydifenyl
298

tetranitroethan 312

tetranitrofenol 271

tetranitrokarbazol 297

-, výroba 298-299

tetranitromethan 143, 309, 310

-, vlastnosti 311

tetranitronaftalen 193, 199, 200

tetranitrotoluen 172

TN 200

-, výroba 247-265

trinitro-*m*-fenylendiamin 291, 302

trinitrofenylethanol 85

trinitrofenylkarbinol 29

trinitrofloroglucin 280

trinitrochlorbenzen 101, 213

trinitro-*m*-kresol 57, 273

-, vlastnosti 274, 275

-, výroba 275, 276

trinitrokresolát amonný 274

- draselný 274

- pyridinu 274

trinitromesitylen 189

trinitromethan 308, 309

trinitronaftalen; 193, 197-199

-, výroba 209, 210

trinitroresorcin 227, 277, 279

trinitrotoluen 116, 228

-, isomery 137-142

-, vlastnosti 116-136

-, výroba 143-172

trinitro-*m*-toluidin 173

trinitro-*m*-xylen 174

-, isomery 176

-, výroba 180-188

trinitro-*o*-xylen 179

trinitro-*p*-xylen 179, 180

trinol 116, 281

tritrol 116

tritolo 116

trotyl 116

třaskaviny 15

turil 253

tutol 116

TNN 200

TNT 116

TNX 174

tol 116

tolite 116

tolita 116

toluen 107, 143

tri 116

V

vodíkový můstek 31

X

xylene 174, 180, 182

xylil 174

xylit 174