

Akademik TADEUSZ URBAŃSKI

**CHEMIE A TECHNOLOGIE  
VÝBUŠIN**

**Estery kyseliny dusičnej**

**Druhý díl**

# Chemie a technologie výbušnin II



Druhý díl třísvazkové publikace je věnován esterům kyseliny dusičné - především nitroglycerinu a nitrocelulose, a výbušným solím některých organických a anorganických látek - dusičnanům, chlorečnanům, chloristanům atd.

Kniha je určena pracovníkům ve výrobě a výzkumu výbušnin a studentům vysokých škol. Poslouží rovněž konstruktérům strojního zařízení výbušinářských závodů, výrobcům munice a pyrotechnikům.

[Úvod](#)

[Estery kyseliny dusičné](#)

[Výbušné soli](#)

[Literatura](#)

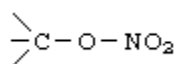
[Rejstřík](#)

Textové a grafické korektury pre formát DOC a PDF

15.8.2010 maxx048

# ÚVOD

**Struktura.** Estery kyseliny dusičné charakterizuje skupina



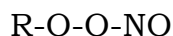
Nitroskupina v esterech kyseliny dusičné je vázána s uhlíkem prostřednictvím kyslíku. Důkazem toho je skutečnost, že estery kyseliny dusičné mohou jako všechny estery podléhat hydrolyse a redukcí nitroskupiny dávat alkohol :



Reakcí (1) se estery kyseliny dusičné zásadně liší od nitrosloučenin, které za týchž podmínek poskytují aminy.

Nitroskupina v esterech má stejnou strukturu jako v nitrosloučeninách.

Reaktivita esterů kyseliny dusičné a hlavně komplikované chemické složení produktů hydrolysy těchto esterů vedlo některé výzkumníky k domněnce, že estery kyseliny dusičné mají peroxydickou strukturu I :



I

Správnost tohoto názoru však nebyla potvrzena Studium absorpčního spektra esterů kyseliny dusičné, kyseliny dusité a alifatických nitrosloučenin ukazuje že představa o peroxydické struktuře je mylná. Dusičným esterům je třeba připsat normální esterovou strukturu II (Matsushima, 1950):



## II

**Fysikální vlastnosti.** Dusičné estery nižších alkoholů jsou kapaliny s nepatrně vyšším bodem varu, než mají příslušné alkoholy, a značně vyšším, než jaký nacházíme u esterů kyseliny dusité. Nitrosloučeniny mají vyšší bod varu než příslušné estery kyseliny dusičné (tabulka 1).

Tabulka 1

### Srovnání bodů varu alkoholů, esterů a nitrosloučenin

|            | Alkohol       | Dusičný ester | Dusitý ester | Nitrosloučeniny |
|------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
| Alkyl      | Body varu, °C |               |              |                 |
| Methyl-    | 65            | 65            | -12          | 101             |
| Ethyl-     | 78            | 88            | 17           | 114             |
| n-Propyl-  | 96            | 111           | 47           | 131             |
| Isopropyl- | 82            | 102           | 45           | 120             |
| n-Butyl-   | 117           | 136           | 75           | 151             |

Existence mírných rozdílů mezi bodem varu alkoholu a jejich dusičných esterů se vysvětluje tím, že alkoholy jsou silně asociované kapaliny. Vlivem asociace mají též větší viskozitu než jejich dusičné estery.

Koordinační vazba v nitroskupině způsobuje, že estery kyseliny dusičné mají podobně jako nitrosloučeniny vyšší tenzi par a jsou těkavější než alkoholy.

**Fyzikální konstanty některých v praxi používaných esterů kyseliny  
dusičné**

**(Boileau a Thomas, 1951)**

| Ester                     | Viskositá   |        | Hustota<br>g/cm <sup>3</sup> | Index lomu<br>$n_D^{21,2^\circ\text{C}}$ |
|---------------------------|-------------|--------|------------------------------|--|
|                           | teplota, °C | poise  |                              |  |
| Nitroglycerin             | 5,1         | 1,033  | 1,5985                       | 1,4725                                   |
|                           | 20,5        | 0,352  |                              |  |
|                           | 55,0        | 0,0875 |                              |  |
| Dinitroglykol             | 7,1         | 0,0633 | 1,4918                       | 1,4463                                   |
|                           | 20,0        | 0,0423 |                              |  |
|                           | 54,4        | 0,0198 |                              |  |
| Trimethylenglykoldinitrát | 6,3         | 0,0940 | 1,4053                       | 1,4483                                   |
|                           | 20,2        | 0,0550 |                              |  |
|                           | 54,2        | 0,0275 |                              |  |
| Diethylenglykoldinitrát   | 5,3         | 0,133  | 1,3890                       | 1,4505                                   |
|                           | 20,4        | 0,0727 |                              |  |
|                           | 54,4        | 0,0337 |                              |  |
| Triethylenglykoldinitrát  | 6,0         | 0,257  | 1,3291                       | 1,4542                                   |
|                           | 20,3        | 0,119  |                              |  |
|                           | 54,2        | 0,0415 |                              |  |

**Chemické vlastnosti.** Charakteristickou vlastností dusičných esterů je jejich sklon k hydrolyse, příznačný pro všechny estery. Zvláště energicky probíhá hydrolysa v alkalickém prostředí. Reakční rychlost hydrolysy dusičných esterů v alkalickém prostředí je asi 500 krát větší než v prostředí kyselém.

Při hydrolyse esterů kyseliny dusičné vznikají vedle alkoholů a kyseliny dusičné různé jiné sloučeniny, jako aldehydy, hydroxykyseliny, ketokyseliny atd. Tyto produkty se zvláště snadno tvoří hydrolysou v alkalickém prostředí.

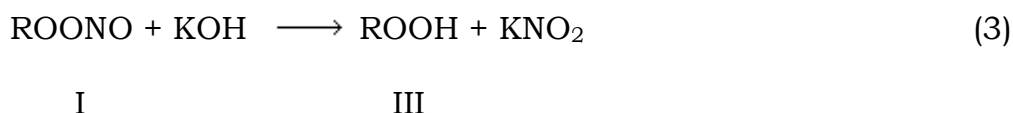
Hydrolysa esteru kyseliny dusičné probíhá (podle Farmera, 1920) z počátku podle reakce (2), tedy za vzniku kyseliny dusičné (nebo její soli) a alkoholu :



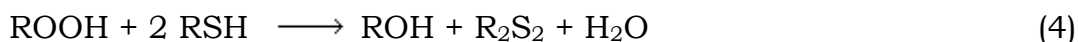
Podle Farmerových experimentů i tehdejších názorů reaguje dále alkohol s kyselinou dusičnou nebo jejími solemi za vzniku kyseliny dusité nebo jejích solí, aldehydů, hydroxykyselin, ketokyselin a pod.

Farmerovy názory byly později uvedeny v pochybnost. K potvrzení jejich správnosti by bylo třeba dokázat, že soli kyseliny dusičné způsobují oxydaci alkoholu ve vodném prostředí. Zjistilo se však, že ethylalkohol se při zahřívání ve vodném roztoku dusičnanu draselného neoxyduje. Domněnka, že reakce vedoucí ke vzniku jiných produktů než alkoholů a solí kyseliny dusičné je výsledkem působení těchto solí na vytvořený alkohol, nebyla potvrzena.

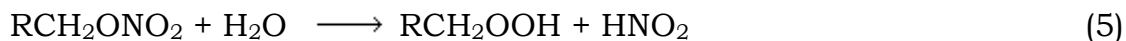
Klason a Carlson (1906) se pokusili vysvětlit vznik dusitanů při hydrolyse dusičných esterů peroxydickou strukturou esterů (I):



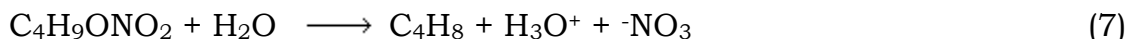
Hydrolytický proces za přítomnosti merkaptanů vede ke vzniku alkyldisulfidů. Autoři to vysvětlují tím, že alkylperoxyd (III) podléhá vlivem merkaptanů redukci za vzniku alkoholu (4)



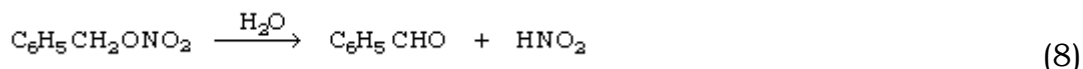
Tato hypotéza je však zavržována, protože odporuje ustálenému názoru o struktuře esterů kyseliny dusičné. Není ovšem vyloučena možnost vzniku peroxydů typu III. Peroxydy mohou podle Matsushima (1950) vznikat při hydrolyse esterů kyseliny dusičné (5) jako meziproducty před vytvořením aldehydu (6)



Nedávno bylo zjištěno, že při hydrolyse dusičných esterů mohou vznikat **olefiny**. Lucas a Hammett (1942) potvrdili, že se při hydrolyse esteru terciárního butylalkoholu vedle terciárního butylalkoholu (podle rovnice (2)) tvoří též určité množství isobutylenu, pravděpodobně podle sumární rovnice (7):

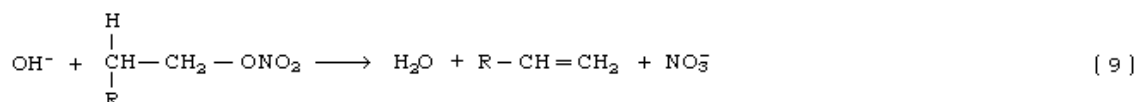


Uvedení autoři dokázali, že hydrolysou benzylnitrátu vzniká vedle benzaldehydu (8) benzylalkohol (1) :

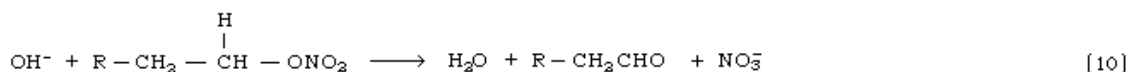


Baker a Easty (1952) dospěli na základě svých prací k závěru, že hydrolysa esterů kyseliny dusičné může probíhat trojím způsobem:

1. podle rovnice (2),
2. za vzniku olefinů podle rovnice (9):



3. za současné oxydace a redukce podle rovnice (10) :



Reakci (9) nemůže podlehnout methylnitrát. Terciární butylnitrát nereaguje podle rovnice (10). Pokusy též dokázaly, že methylnitrát reaguje podle rovnice (10) sotva pozorovatelně. Reakcím podle rovnic (9) a (10) podléhají vždy 2 % této látky a zbytek reaguje podle rovnice (1). Rychlosti reakcí (1), (9) a (10) jsou v poměru 70 : 7 : 1.

Redukce esterů kyseliny dusičné a odstraňování nitroskupiny tímto způsobem lze dosáhnout různými methodami. Produktem reakce bývá většinou původní alkohol.

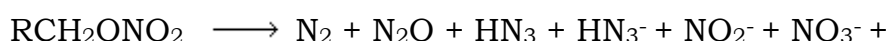
Značně používanou methodou je redukce alkalickými sirníky, na př. sirníkem sodným nebo sirníkem amonným.

Redukce esterů kyseliny dusičné sirníky je poměrně složitá. Merrow, Cristol a van Dolak (1933) udávají, že redukcí n-butylnitrátu hydrosulfidem sodným vzniká dusitan sodný a trochu amoniaku a síry. Použije-li se k redukcí sirníku amonného, podléhá všechen esterový dusík redukcí na amoniak a vyloučí se síra v množství 4 gramatomů na 1 mol nitrátu. Při pH 13 redukují oba uvedené sirníky nitroester na nitritový ion a vyloučí se 1 gramatom síry.

Z dalších method je známa redukce železem v prostředí kyseliny octové (Oldham, 1925) a katalytická hydrogenace na palladiu pod tlakem (Kuhn, 1946). Zinek s acetanhydridem mění dusičný ester v ester kyseliny octové (Hoffman, Bower, Wolfrom, 1947).

Ansell a Honeyman použili redukce hydroxydem lithným ve vřoucím etheru. Tato redukce probíhá zvolna (až 50 hodin), avšak dává čistý produkt. Téhož redukčního činidla použili Soffer a jiní (1952).

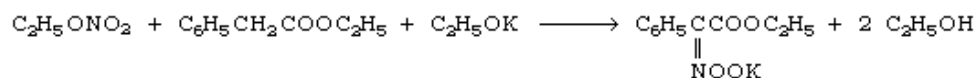
Estery kyseliny dusičné reagují s hydrazinem za normální teploty. Podle Merrowa a van Dolaka (1954) probíhá při reakci redukce esterů a substituce hydrazinu alkylem podle schematu platného pro estery primárních alkoholů :



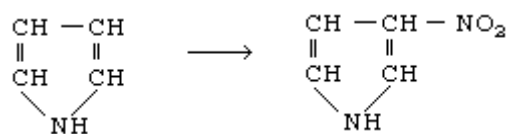
+ alkylderiváty hydrazinu + alkohol + stopy aldehydů.

Estery kyseliny dusičné reagují se sloučeninami obsahujícími aktivní methylenovou skupinu za přítomnosti alkoholátu sodného nebo draselného a dávají sůl *aci*-formy nitrosloučeniny (Wislicenus, 1902-1910), na př. :

(11)



Ze soli *aci*-formy nitrosloučeniny lze připravit samotnou nitrosloučeninu. Pro tuto vlastnost se dusičných esterů využívá jako nitračního činidla. Na příklad pyrol a indol je možno nitrovat ethylnitrátem, při čemž vzniká b-nitrosloučenina



Dusičné alkylestery reagují s přebytkem Grignardova činidla (podobně jako estery kyseliny dusité) za vzniku N-dialkyhydroxylaminu.

T. Urbański (1933-1937) dokázal, že některé estery kyseliny dusičné jsou schopny tvořit s aromatickými nitrolátkami adiční produkty (str. 99).

V poslední době byla pozorována zajímavá vlastnost esterů kyseliny dusičné, totiž jejich schopnost katalyzovat některé adiční polymerace. Po prvé ji zjistili Rogovin a Caplinová (1947) při polymeraci styrenu a methylmethakrylátu za působení nitroglycerinu (přidaného v množství 5 - 20 % na váhu monomeru) nebo nitrocelulosity (v množství 10 %). V důsledku zvýšené rychlosti polymerace je molekulová váha polymeru menší než při pomalé polymeraci.



Hicks potvrdil roku 1956 tato pozorování pro systém methylnmethakrylátglykoldinitrát v molovém poměru od 0,07 do 5,9. Zkoumáním při teplotách 25, 60, 80 a 90 °C autoři zjistili, že při teplotě od 60 do 90 °C nastává částečný rozklad nitroglykolu, kterým vznikají volné radikály, iniciující polymeraci.

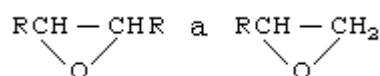
Je zajímavé, že vinylacetát (podle Rogovina a Caplinové) velmi slabě polymeruje působením esterů kyseliny dusičné.

**Esterifikace** alkoholu **kyselinou dusičnou** má charakter vratné reakce. Na základě experimentálních údajů ze studia esterifikační schopnosti směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou předpokládáme, že esterifikačním činidlem je podobně jako při nitraci nitroniový ion  $\text{NO}_2^+$ . Proto přítomnost kyseliny sírové v esterifikační směsi podporuje esterifikaci. Zároveň však musíme uvážit, že přítomnost kyseliny sírové podporuje hydrolysu esterů. Hydrolytické pochody probíhají mnohem pomaleji než esterifikace. Jak již bylo uvedeno, probíhají obvykle vedle hlavní reakce vzniku alkoholu a kyseliny dusičné i vedlejší reakce hydrolysu provázející. Ostatní kyseliny, které jsou v esterifikační směsi místo kyseliny sírové (na př. octová, fosforečná), hydrolysuji ester mnohem méně než kyselina sírová. Obsah kyselin v esterifikační směsi se volí podle výsledku experimentů. Důležitým faktorem bývá hospodárnost procesu. Kromě esterifikace a hydrolysy probíhají také oxydační reakce. Podle názoru některých autorů usnadňuje oxydaci přítomnost kyslíčnicku dusičitého. Ježto je oxydace nežádoucí, je nutné snažit se o snížení obsahu kyslíčnicku dusičitého v nitrací směsi na míru co nejnižší. Čistý kyslíčnick dusičitý působí velmi silně oxydačně.

Kaverzněva, Ivanov a Salov (1956) zjistili, že isopropylalkohol působením  $\text{NO}_2$  za normální teploty přechází v aceton. Ethylenglykol se oxyduje velmi rychle na kyselinu šťavelovou a glykolovou. 1,2-propandiol se oxyduje kyslíčnickem dusičitým na hydroxyaceton a na kyselinu pyrohroznovou. Podle těchto autorů nevzniká kyselina mléčná, což by svědčilo o tom, že napřed se oxydují sekundární alkoholické skupiny. Podobně se v celulóse oxydují primární skupiny na  $-\text{COOH}$  a sekundární na  $>\text{CO}$ .

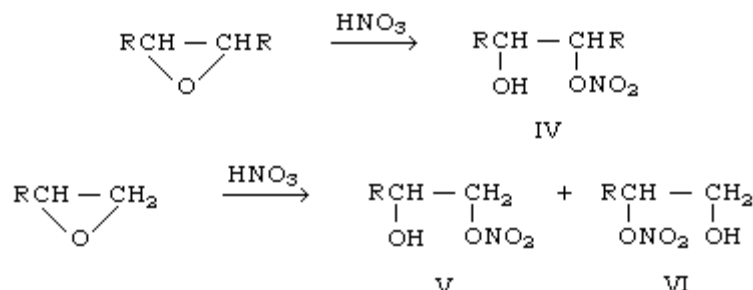
Esterifikace (podobně jako nitrace) je exothermní reakce. Přibližné výpočty (Kagawa, 1939; Calvet a Dhers-Pession, 1950) pro případ esterifikace methylalkoholu a celulosy dokazují, že esterifikace jedné hydroxyskupiny je provázena uvolněním  $2,0 \pm 0,2$  kcal (viz kapitulu o reakčním teple nitrace glycerinu a celulosy).

Dusičné estery vznikají též působením kyseliny dusičné na deriváty ethylenoxydu (Henriot, 1879; L. Smith, Wode, Widhe, 1927). Podle výzkumů Nicholse, Magnussona a Inghama (1953) lze nitrovat oxydy



kyselinou dusičnou o koncentraci 30 % za přítomnosti dusičnanu amonného, který potlačuje vedlejší oxydační procesy.

Použijeme-li 1,5 molu kyseliny dusičné na 1 mol oxydu, tvoří se monoestery IV, V a VI podle druhu kysličníku:



Výtěžek dosahuje 40-60 % z theoretického množství.

**Estery kyseliny dusičné jako výbušiny.** Dusičné estery jsou silnými výbušinami. Mají větší obsah kyslíku než nitrolátky, takže tepelný efekt výbušného rozkladu esteru kyseliny dusičné je větší než u nitrosloučenin se stejným počtem atomů uhlíku a nitroskupin. V mnoha esterech kyseliny dusičné může být poměr počtu nitrátových skupin k počtu atomů uhlíku výhodnější než v aromatických nitrosloučeninách. V čtených esterech kyseliny dusičné připadá na každý atom uhlíku jedna nitrátová skupina. Dusičné estery, jako je nitroglycerin, nitroglykol a pentrit, patří proto k nejsilnějším výbušinám a výkonem předčí běžně používané nitroaromáty, na př. tritol a kyselinu pikrovou.

Estery kyseliny dusičné jako výbušiny mají také nevýhody, hlavně velkou citlivost k nárazu a tření. Mohou též podléhat - jako estery - hydrolytickému rozkladu. V určitých případech, většinou vlivem nečistot, může takový proces probíhat i za normální teploty a přejít ve výbušný rozklad.

# ESTERY KYSELINY DUSIČNÉ

## A. Estery glycerinu

Nitroglycerin

Fysikální vlastnosti

Thermochemické vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

### Výroba nitroglycerinu

Technologické principy výroby nitroglycerinu

Složení nitrační směsi a výtěžnost

Aparatura k výrobě nitroglycerinu

Trvání nitrace

Oddělování nitroglycerinu od kyselin

Čištění nitroglycerinu

Filtrace nitroglycerinu

Doprava nitroglycerinu v prostoru továrny

Využití stabilizačních vod

Odpadní kyselina

Suroviny k výrobě nitroglycerinu

Glycerin

Kyseliny

### Popis výrobních metod nitroglycerinu

Starší metody

Nobelova metoda

Metoda Nathanova, Thomsonova a Rintoulova

Smíšená metoda

Kontinuální metoda podle Schmida

Kontinuální metoda podle Schmida a Meissnera

Kontinuální metoda podle Raczyńského

Kontinuální metoda Biazziho

Základní bezpečnostní předpisy

### Jiné estery glycerinu

Glycerinmononitrát

Glycidnitrát

Glycerindinitrát

Výbušinářské vlastnosti

Příprava dinitroglycerinu

Smíšené estery glycerinu

Nitráty chlorhydrinu

Nitráty dichlorhydrinu

Formylglycerindinitrát

Acetylglycerindinitrát

Estery polyglycerinu

Diglycerintetranitrát

## **B. Estery glykolů**

Estery ethylenglykolu

Ethylenglykolmononitrát

Ethylenglykoldinitrát

Diethylenglykoldinitrát

Triethylenglykoltrinitrát

Estery jiných glykolů

Methylenglykoldinitrát

Trimethylenglykoldinitrát

Methylglykoldinitrát

1,3 - Butylenglykoldinitrát

## **C. Estery jiných alkoholů**

Estery jednomocných alkoholů

Methylnitrát

Ethylnitrát

n Propylnitrát

Isopropylnitrát

Estery vícemocných alkoholů

1,2,4 - Butantrioltrinitrát

1,2,3 - Butantrioltrinitrát

Erythrittetranitrát

Mannithexanitrát

Dulcithexanitrát

Sorbithexanitrát

Polyvinylitrát

## **D. Estery vícemocných alkoholů s rozvětveným řetězcem**

Pentaerythrittetranitrát (pentrit)

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Výroba pentritu

Německá metoda

Starší sovětská metoda

Japonská metoda

Smíšené estery a ester-ethery pentaerythritu

Estery cyklických alkoholů

Estery nitroalkoholů

Nitroisobutylglycerintrinitrát

Dimethylolnitroethandinitrát

Dimethylolnitropropandinitrát

Nitrát nitromethylhydroxymethyletheru

Nitrát trinitrohydroxyethylbenzenu

Trinitrofenoxyethylitrát

Estery acylderivátů aminoalkoholů

## E. Estery sacharidů

Nitrocelulosa

Základní poznatky o celuloze

Struktura celulosy

Chemické vlastnosti celulosy

Látky provázející celulosu

Základní poznatky o nitroceluloze

Struktura nitrocelulosy

Fyzikální vlastnosti nitrocelulosy

Chemické vlastnosti nitrocelulosy

Výbušinářské vlastnosti nitrocelulosy

Esterifikace celulosy

Esterifikace kyselinou dusičnou

Esterifikace směsí kyseliny dusičné a sírové

Esterifikace směsí kyseliny dusičné a fosforečné

Esterifikace směsí kyseliny dusičné a octové nebo acetanhydridu

Esterifikace pomocí směsí obsahujících inertní látky

Esterifikace kyselinou dusičnou za přítomnosti anorganických solí

Esterifikace kysličníky dusíku

Esterifikace celulosy v plynné fázi

Kinetika esterifikace a reakční teplo

### Výroba nitrocelulosity

Příprava surové celulosity k nitraci

Bavlna

Dřevná celulosa

Sušení celulosity před nitrací

### Průmyslová nitrace celulosity

Nitrační směsi

Nitrace v hrncích

Nitrace v odstředivkách

Nitrační metoda podle Thomsona

Nitrace v nitrátorech s mechanickým mícháním

Německá metoda

Kontinuální nitrací metody

### Stabilisace nitrocelulosity

Počáteční praní a vaření ve vařácích

Vaření pod tlakem

Mletí

Vaření ve vařácích

Míšení

Konečné čištění

Dekantace

Odvodňování nitrocelulosity

Balení a doprava nitrocelulosity

Odpadní vody



## Výroba speciálních druhů nitrocelulosity

Dynamitová nitrocelulosa (DN)

Kolodiová bavlna (KB) k výrobě laků

Kolodiová bavlna k výrobě celulozoidu

## Bezpečnost práce při výrobě nitrocelulosity

## Estery hemicelulos a pentosanů

Nitráty pektinů (nitropektiny)

Nitráty kyseliny algové

Nitráty kyseliny celluronové (karboxycelulosity)

Nitráty dialdehydcelulosity

Nitráty ligninu

## Nitroškrob

Všeobecné poznatky o škrobu

Všeobecné poznatky o nitroškrobu

Fyzikální vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Nitrace škrobu

Průmyslová výroba nitroškrobu

Stabilisace nitroškrobu

Nitromannan

## Estery cukrů

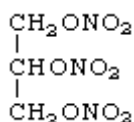
# E. Estery kyseliny chlorné, chlorečné a chloristé

# ESTERY KYSELINY DUSIČNÉ

## A. ESTERY GLYCERINU

Estery jednomocných alkoholů s kyselinou dusičnou nemají pro výbušinářskou praxi většího významu. Ze skupiny vícemocných alkoholů jsou nejdůležitější estery glycerinu a glykolu:

### Nitroglycerin



Nitroglycerin čili glycerintrinitrát je jednou ze základních výbušin. Bývá hlavní složkou dynamitů, složkou většiny průmyslových trhavin a bezdýmných prachů, t. zv. nitroglycerinových.

První pokusy o nitraci<sup>1)</sup> glycerinu byly konány již roku 1830. Glycerin se přidával do kyseliny dusičné bez chlazení, takže reakce probíhala při vyšší teplotě. Za těchto podmínek však neprobíhala nitrace, nýbrž oxydace glycerinu, při níž vznikaly hydroxyketokyseliny rozpustné ve vodě. Ascanio Sobrero připravil teprve roku 1847 nitroglycerin esterifikací glycerinu směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové; reakci prováděl za nižší teploty. Reakční směs se potom vylévala do vody. Olejovitý nitroglycerin klesal ke dnu, takže se dal snadno oddělit a zbavit kyseliny dokonalým promytím vodou. Sobrero zjistil, že nová látka je výbušinou, a nazval ji pyroglycerin. Zkoumal též vlastnosti nitroglycerinu, ale domníval se, že tato látka není v praxi použitelná, protože nebezpečí při její výrobě a při manipulaci s ní je, jak se tehdy zdálo, příliš velké.

První důležitější pokus o praktické použití nitroglycerinu jako trhaviny k plnění munice konal Zinin ve spolupráci s Petruševským roku 1854 v Petrohradě. Pod vedením Petruševského byla roku 1863 zahájena výroba nitroglycerinu o kapacitě na tehdejší dobu značně velké. Zároveň se výrobku začalo v Rusku používat jako průmyslové trhaviny. Černilovskij-Sokol použil roku 1867 nitroglycerinu ve zlatých dolech za Bajkalem. V době, kdy Zinin a Petruševskij studovali přípravu nitroglycerinu, žil v Petrohradě švédský inženýr Alfred Nobel. Seznámil se s pracemi Zinina a Petruševského a po návratu do Švédska zahájil podobné pokusy.

Nobel vybudoval roku 1862 v Helleneborgu u Stockholmu továrnu na "trhací olej" a roku 1866 patentoval způsob nitrace glycerinu směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové. Původně odděloval nitroglycerin od kyseliny nalitím obsahu do vody. Později svou metodu zdokonalil tak, že produkt po nitraci získal pouhým oddělením.

---

<sup>1)</sup> správně esterifikaci, ale název "nitrace glycerinu" je vžitý. (Pozn. překl.)

Nobelovi se přes mnoho nezdarů (na př. výbuch továrny roku 1864.) podařilo zavést průmyslové používání "trhacího oleje" místo černého prachu.

K iniciaci nitroglycerinu se z počátku používalo zapalovačů s černým prachem, které vynalezli Zinin a Petruševskij, ale později (1867) použil Nobel rozbušky plněné třaskavou rtutí.

Kapalný stav nitroglycerinu a jeho citlivost k nárazu způsobují dosti obtíží při manipulaci s ním i při jeho dopravě. Petruševskij (1864) se proto pokoušel uvést nitroglycerin do formy vhodnější k výrobě náložek trhaviny. Míšením s uhličitánem hořečnatým vznikla těstovitá masa, předchůdce dynamitu.

Nobel se původně pokoušel zmenšit citlivost nitroglycerinu k nárazu jeho rozpuštěním v methylalkoholu. Tento roztok byl při dopravě mnohem bezpečnější než sám nitroglycerin. Na pracovišti v dole se pak k roztoku přidávala voda. Vyloučil se olej nitroglycerinu a horní vrstva, voda - alkohol, se dekantovala. Olej se přímo naléval do vývrtů. Tento způsob však byl rovněž nebezpečný. Nobel zjistil náhodným pozorováním, že infusoriová hlinka pohltí značné množství nitroglycerinu za vzniku těstovité masy. Nádoba s alkoholickým roztokem nitroglycerinu byla totiž v bedně utěsněna křemelinou a při dopravě praskla. Tak Nobel připravil ( 1867 ) **hlinkový dynamit**, složený ze 75 dílů nitroglycerinu a 25 dílů křemeliny. Nová výbušina se ujala velmi rychle a v letech 1868 až 1873 vzniklo v různých částech světa několik desítek továren, vyrábějících nitroglycerin a dynamit.

Rozpuštěním kolodiové bavlny v nitroglycerinu připravil Nobel později (1875) t. zv. trhací želatinu, z níž se míšením s aktivními látkami, na př. dusičnanem sodným nebo amonným, vyráběly dynamity. Nobel též připravil "nitroglycerinový" bezdýmný prach, t. zv. "balistit" (1888). Nitroglycerin je též běžnou složkou některých amonolekkových průmyslových trhavin.

Nobelova metoda výroby nitroglycerinu byla později upravena a zdokonalena. Nejdůležitější zlepšení zavedl Nathan, Thomson a Rintoul (1901-1903), Schmid (1927), Raczyński (1935) a Biazzi (1935).

### **Fysikální vlastnosti.**

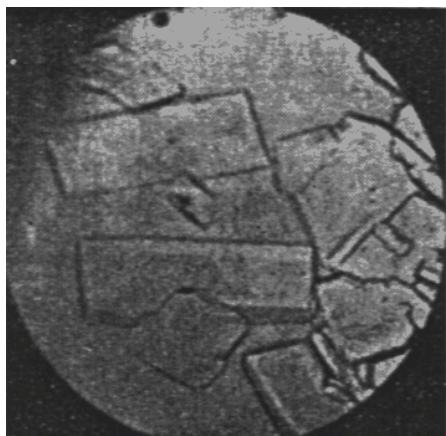
Nitroglycerin je olejovitá kapalina, v čistém stavu bezbarvá a čirá. Technický produkt bývá obvykle nažloutlý (slámově žlutý) nebo jemně bronzově zbarvený, podle čistoty výchozích surovin a podle podmínek výroby. Nitroglycerin má slabě nasládlý pach, který je znatelný při zahřátí nad 50 °C, a palčivou, nasládlou chuť.

**Bod tuhnutí.** Nitroglycerin existuje ve dvou formách, lišících se mezi sebou bodem tání a krystalickou strukturou. Modifikace s nižším bodem tání je vzhledem ke krystalické struktuře labilní (obr.1) a může samovolně přejít v modifikaci s vyšším bodem tání, která je stabilní (obr. 2).

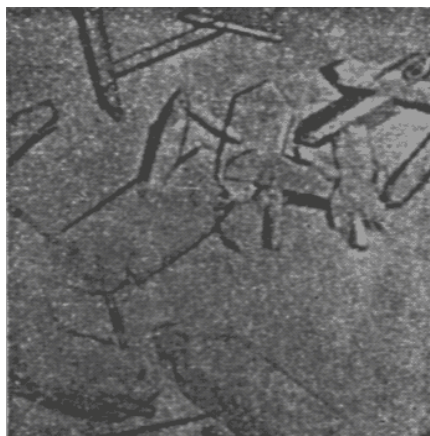
Kast (1906) stanovil body tuhnutí a body tání obou modifikací. Zjistil: že velmi čistý nitroglycerin tuhne většinou v labilní formě, kdežto méně čistý krystaluje častěji ve formě stabilní.

Hibbert (1914) určil podmínky vzniku obou forem. Smísí-li se čerstvě připravený nitroglycerin s dřevitou moučkou nebo jemně mletým sklem a ochladí se za silného míchání na - 40 C, vznikne labilní modifikace. Jiný vzorek podchlazeného nitroglycerinu můžeme "očkováním" přivést ke krystalisaci v labilní formě.

Smísí-li se však nitroglycerin s dřevitou moučkou a dusičnanem sodným nebo amonným, vzniká za týchž podmínek stabilní modifikace. Jednou již krystalovaný a pak roztavený nitroglycerin snadno tuhne (bez podchlazení nebo za mírného podchlazení) v téže formě, v jaké byl dříve<sup>1</sup>). Jestliže však kapalný nitroglycerin udržujeme delší dobu při, teplotě nad 50 °C, můžeme jej opět podchládit; krystaluje pak jako čerstvě připravený produkt. Labilní modifikace přechází podle Hibberta samovolně na stabilní po 1 - 2 týdnech.



Obr. 1. Krystaly labilní modifikace nitroglycerinu (podle Hibberta)

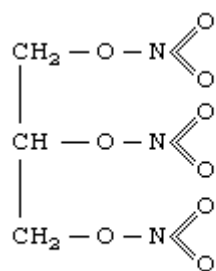


Obr. 2. Krystaly stabilní modifikace nitroglycerinu (podle Hibberta)

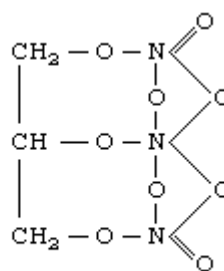
Hackel (1936) však dokázal, že přechod labilní modifikace ve stabilní neprobíhá tak snadno, jak uvádí Hibbert. Na př. labilní forma udržovaná při teplotě 0 °C v termostatu po dobu 4 měsíců nejevila žádné stopy přechodu ve stabilní formu. Hackel však nesouhlasil s Hibbertovou domněnkou, že roztavené krystaly stabilní modifikace mohou po naočkování krystaly labilní modifikace nitroglycerinu dát krystalky, přecházející snadno v stabilní formu, třeba již energickým mícháním. Podle Hackelova názoru je základním faktorem, rozhodujícím o stabilitě dané modifikace, dokonalé zabezpečení nitroglycerinu před naočkováním krystaly druhé modifikace.

Hackel rozšířil Hibbertovo pozorování vlivu některých látek na vznik krystalických modifikací nitroglycerinu. Přídavek na př. Methanu, fenylurethanu, kolodiové bavlny, hexogenu, tetrylu, dinitrobenzenu a centralitů (I i II) podporuje vznik labilní modifikace.

<sup>1)</sup> Krystalisace roztaveného nitroglycerinu v krystalické formě, v jaké byl před roztavením, vedla Hibberta k vyslovení hypotézy, že obě modifikace jsou isomery s nesejnou chemickou strukturou A a B:



A



B

Nepřihlížíme-li ani k nesouhlasu těchto vzorců s obecným způsobem zobrazování struktury nitroskupiny, není důvodů k existenci podobných isomerů.

Přídavek křemeliny, trinitrobenzenu a tritolu podporuje tvorbu stabilní formy.

Body tuhnutí obou modifikací nitroglycerinu jsou uvedeny v tab. 3.

**Body tuhnutí (°C) modifikací nitroglycerinu**

| Modifikace         | Nauckhoff<br>(1905) | Kast<br>(1906) | Hibbert<br>(1914) | Hackel<br>(1936) |
|--------------------|---------------------|----------------|-------------------|------------------|
| Labilní . . . . .  | -                   | 2,1-2,2        | 1,9               | 1,9              |
| Stabilní . . . . . | 12,4                | 13,2           | 13,0              | 13,0             |

Labilní modifikace nitroglycerinu patří podle Hibberta do triklinické soustavy, stabilní modifikace (podle Flinka, 1911) do soustavy bipyramidálně rhomboedrické.

Latentní teplo přechodu z jedné modifikace do druhé je uvedeno na str. 24. Lineární krystalizační rychlost nitroglycerinu na stabilní formu zjišťoval Nauckhoff (1905). Při různých teplotách naměřil tyto hodnoty:

| Teplota, °C | Rychlost krystalisace, mm/min |
|-------------|-------------------------------|
| +5          | 0,145                         |
| 0           | 1,183                         |
| -5          | 0,276                         |
| -17         | 0,125                         |

**Rozpustnost.** Nitroglycerin je ve vodě špatně rozpustný. V 1 litru vody se rozpustí

|                   |                          |
|-------------------|--------------------------|
| při teplotě 15 °C | 1,6 g nitroglycerinu     |
| 20 °C             | 1,8 g nitroglycerinu     |
| 50 °C             | asi 2,5 g nitroglycerinu |

Nitroglycerin se snadno rozpouští ve většině organických rozpouštědel a sám je též dobrým rozpouštědlem. Proto se snadno mísí za normální teploty v každém poměru a těmito kapalinami: methylalkoholem, acetonem, etherem, ethylacetátem, ledovou kyselinou octovou, benzenem, toluenem, xylenem, fenolem, nitrobenzenem, nitrotoluenem, pyridinem, dichlorethanem, dichlorethylenem a j.

Nitroglycerin se též mísí v každém poměru s podobnými kapalnými estery kyseliny dusičné, na př. methylnitrátem, t. zv. nitroglykolem,

dinitrodietnylenglykolem, dinitroglycerinem a nitroisobutylglycerintrinitrátem a p.

Rozpustnost nitroglycerinu v chlorderivátech uhlovodíků závisí na jejich obsahu chloru. Nitroglycerin je v každém poměru rozpustný v dichlorethylenu. Ve 100 dílech trichlorethylenu se ho však za normální teploty rozpouští už jen 20 dílů. V tetrachlorethylenu a pentachlorethylenu se nitroglycerin rozpouští obtížně.

Rozpustnost nitroglycerinu v ethylalkoholu značně závisí na teplotě a na obsahu vody v tomto rozpouštědle. Rozpustnost v absolutním alkoholu za studena je omezená; za tepla (asi při 50 °C) se nitroglycerin mísí s absolutním nebo 96 % ním alkoholem v každém poměru. Rozpustnost rychle klesá s rostoucím obsahem vody v alkoholu. Proto se nitroglycerin vyloučí z alkoholického roztoku ředěním vodou. Značného vyloučení se dosáhne už při ředění alkoholu na 50 - 25 %.

Rozpustnost nitroglycerinu v ethylalkoholu (podle Naouma) je uvedena v tab. 4.

Tabulka 4

#### **Rozpustnost nitroglycerinu v ethylalkoholu**

| Ethylalkohol | Teplota, °C | Množství gramů nitroglycerinu rozpuštěného ve 100 ml ethylalkoholu |
|--------------|-------------|--|
| Absolutní    | 0           | asi 30   |
| Absolutní    | 20          | asi 43   |
| 96 %ní       | 20          | 31,6   |
| 50 %ní       | 20          | 1,8  |
| 25 %ní       | 20          | 0,7  |

Podobně i jiné alkoholy, jako propyl-, isopropyl- a amylalkohol, rozpouštějí za normální teploty omezené množství nitroglycerinu, avšak při teplotě 90 - 100 °C se s ním mísí neomezeně.

Vicemocné alkoholy rozpouštějí nitroglycerin ještě obtížněji; poměrně nejsnadněji jej rozpouští ethylenglykol. Ve 100g ethylenglykolu se při 20 °C rozpustí 12g a při 80 °C až 20g této výbušiny. Rozpustnost nitroglycerinu v glycerinu je nepatrná.

S analytického hlediska je důležitá rozpustnost nitroglycerinu v kyselině octové a v sirouhlíku, protože těmito rozpouštědly lze oddělovat nitroglycerin od aromatických nitrolátek. Nitroglycerin se snadno rozpouští v 65 %ní kyselině octové, která nerozpouští nitrolátky. V sirouhlíku se však rozpouští obtížně - ve 100 ml za normální teploty asi 1,25g. Nitrolátky jsou naopak v sirouhlíku snadno rozpustné.

Nitroglycerin se slabě rozpouští v alifatických uhlovodících (za studena i za tepla), v benzínu, ligroinu, naftě, parafinovém oleji, vaselinovém oleji a v mazacích olejích (tab. 5).

Tabulka 5

### Rozpustnost nitroglycerinu v alifatických uhlovodících (podle Naouma)

| Rozpouštědlo    | Teplota, °C | Množství nitroglycerinu rozpuštěného ve 100g rozpouštědla, g |
|-----------------|-------------|--|
| Ligroin         | 20          | asi 1,5  |
|                 | 80          | asi 6  |
| Nafta           | 20          | asi 2  |
|                 | 80          | asi 6  |
| Parafinový olej | 20          | asi 4  |
|                 | 80          | asi 9  |

V rostlinných olejích se nitroglycerin rozpouští poměrně snadno; na př. ve 100 g olivového oleje se ho za teploty 20 °C rozpustí 20 g a při teplotě 100 °C 25 g. Stejně dobře je rozpustný v ricinovém oleji.

Nitroglycerin se slabě rozpouští ve vodném roztoku amoniaku a hydroxydu sodného i draselného. Za tepla podléhá hydrolyse a produkty přecházejí do roztoku (podrobnosti viz na str. 24).

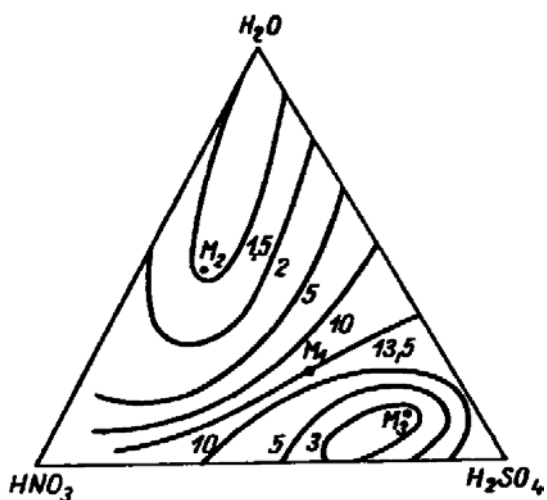
Z technologických důvodů je důležité stanovení jeho rozpustnosti v kyselinách: v kyselině sírové, kyselině dusičné a v jejich směsích. Tomuto problému bylo věnováno mnoho pozornosti.

Koncentrovaná **kyselina sírová** snadno rozpouští nitroglycerin. Podle Naouma se ve 100g 98% ní kyseliny sírové rozpustí při teplotě 20 °C asi 26 g a ve 100 g 70 - 80 %ní kyseliny sírové asi 7,5g této látky.



Koncentrovaná kyselina sírová způsobuje hydrolysu nitroglycerinu, při čemž vzniká kyselina dusičná a podle koncentrace buď estery s menším počtem nitroskupin, nebo smíšené estery kyseliny dusičné a sírové (nitráty kyselin glycerinsírových).

Bezvodá kyselina dusičná se za normální teploty míší s nitroglycerinem v každém poměru. Se zmenšováním její koncentrace rozpustnost nitroglycerinu v kyselině klesá (ve 100g 65%ní kyseliny dusičné se při 20 °C rozpustí asi 8g nitroglycerinu). Roztoky nitroglycerinu v kyselině dusičné nejsou stabilní. Starší vzorek se začíná rozkládat oxydačním působením kyseliny dusičné. Při rozkladu vznikají kysličníky dusíku.



Obr. 3. Rozpustnost nitroglycerinu (v%) ve směsích kyseliny dusičné, kyseliny sírové a vody (k tab. 6)

Rozpustnost nitroglycerinu ve směsi kyseliny dusičné a kyseliny sírové různých koncentrací studovali Nathan a Rintoul (1908) (viz tab. 6 a obr. 3)

Tabulka 6

### Rozpustnost nitroglycerinu ve směsích HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Označení směsi | Složení směsi, % |                                |                  | Množství rozpuštěného nitroglycerinu, % |
|----------------|------------------|--------------------------------|------------------|---|
|                | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |   |
| M <sub>1</sub> | 24               | 50                             | 26               | 13,5                                    |
| M <sub>2</sub> | 38               | 20                             | 42               | 1,5                                     |
| M <sub>3</sub> | 13               | 75                             | 12               | 2,5                                     |

Prakticky se nejčastěji nitruje za takových podmínek, aby se složení odpadní kyseliny po nitraci blížilo směsi M<sub>3</sub>.

Naoum (1924) zjistil rozpustnost nitroglycerinu ve směsích kyselin složení obdobného M<sub>3</sub> (tab.7).

Část nitroglycerinu, rozpuštěného ve směsi kyselin, podléhá hydrolyse.

Koncentrovaná kyselina solná nitroglycerin nerozpouští. Při zahřívání se však postupně rozkládá. Zabarvuje se tmavě žlutě vlivem hydrolysy a tvorby nitrosylchloridu.

### Rozpustnost nitroglycerinu ve směsích $\text{HNO}_3$ a $\text{H}_2\text{SO}_4$

| Složení směsi, %  | I    | II   | III  | IV   | V    | VI   |
|---|------|------|------|------|------|------|
| $\text{HNO}_3$  | 10   | 10   | 10   | 15   | 15   | 15   |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$                                     | 70   | 75   | 80   | 80   | 70   | 70   |
| $\text{H}_2\text{O}$  | 20   | 15   | 10   | 5    | 10   | 15   |
| Množství nitroglycerinu<br>rozpuštěného ve 100g<br>směsi, g | 6,00 | 3,55 | 3,33 | 4,37 | 2,60 | 2,36 |

**Nitroglycerin jako rozpouštědlo.** Znalost vlastností nitroglycerinu jako rozpouštědla aromatických nitrolátek je pro praxi důležitá, protože jeho směsi s nitrolátkami bývají často složkou směsných trhavin (na př. dynamitů) a bezdýmných prachů. Studium systémů obsahujících nitroglycerin umožnilo na př. objevení látek snižujících bod tuhnutí nitroglycerinu. První pokusy vykonal Mikolajczak (1904), který ke snížení bodu tuhnutí této látky použil dinitroglycerinu. Později zkoumal Herlin (1913) vliv přídavku aromatických nitrolátek. Sapožnikov a Snitko (1930) zjistili vliv přídavku nitroglykolu, dinitrochlorhydrinu a tetranitrátu diglycerinu.

Podrobný výzkum pomocí termické analýzy provedl Hackel (1936). Stanovil složení eutektik pro obě modifikace nitroglycerinu - labilní i stabilní - s aromatickými nitrolátkami a s látkami používanými při výrobě bezdýmných prachů, jako jsou centrality, urethany a pod. (tab. 8).

**Složení eutektik nitroglycerinu s nitrolátkami**

| Druhá složka         | Stabilní modifikace                 |                           | Labilní modifikace                  |                           |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
|                      | Obsah nitroglycerinu v eutektiku, % | Bod tuhnutí eutektika, °C | Obsah nitroglycerinu v eutektiku, % | Bod tuhnutí eutektika, °C |
| Nitrobenzen          | 45,5                                | -15,2                     | 57,5                                | - 22,9                    |
| m-Dinitrobenzen      | 82,5                                | + 5,0                     | 88,0                                | - 5,4                     |
| 2,4-Dinitrotoluen    | 72,7                                | + 6,1                     | 89,0                                | - 4,1                     |
| 2,4,6-Trinitrotoluen | 82,9                                | + 6,3                     | 90,0                                | - 4,0                     |
| Tetryl               | 90,0                                | + 9,8                     | 94,0                                | - 0,6                     |
| Hexogen              | 99,6                                | + 12,3                    | 99,7                                | - 1,2                     |
| Nitroglykol          | asi 20                              | asi - 30                  | asi 40                              | asi - 40                  |
| Pentrit              | 98,5                                | + 12,3                    | 98,9                                | + 1,3                     |
| Fenylurethan         | 90,0                                | + 9,6                     | 93,0                                | - 0,8                     |
| Ftalid               | 76,5                                | + 0,8                     | 81,0                                | - 8,2                     |
| Centralit II         | 96,5                                | + 10,6                    | 98,0                                | + 0,8                     |
| Difenylamin          | 93,0                                | + 9,8                     | 96,0                                | - 0,4                     |

Avogardo di Cerrione (1935) určil body tuhnutí směsí nitroglycerinu s nitroglykolem. Dokázal, že obě látky jsou mísitelné v každém poměru a tvoří tyto eutektické směsi:

1. 29 % stabilní modifikace nitroglycerinu

71 % nitroglykolu

bod tuhnutí - 29 °C

2. 39 % labilní modifikace nitroglycerinu

61 % nitroglykolu

bod tuhnutí - 23 °C

Nitroglycerin rozpouští nitrocelulosu s poměrně malým obsahem dusíku, zvanou též kolodiová bavlna. Rozpouštění je za normální teploty pomalé, avšak při teplotě 60-65 °C trvá jen 15-20 minut. Konsistence roztoku závisí na koncentraci nitrocelulosy v nitroglycerinu - a na viskozitě nitrocelulosy. V praxi (pro výrobu trhací želatiny) se používá nitrocelulosy, tvořící velmi viskosní roztoky, které mají již při malém obsahu nitrocelulosy konsistenci želatiny.

Nitroglycerin rozpouští určité množství minerálních kyselin. Wallerius (1933) zjistil, že obsah kyseliny dusičné v nitroglycerinu je po separaci od odpadní kyseliny tím větší, čím větší je koncentrace kyseliny dusičné v odpadní kyselině. Na př. je-li koncentrace HNO<sub>3</sub> v odpadní kyselině 10 %, obsahuje nitroglycerin 6,15 % HNO<sub>3</sub>; je-li koncentrace v odpadní kyselině 14 %, je v nitroglycerinu 8,6 % HNO<sub>3</sub>. Obsah kyseliny sírové v nitroglycerinu byl v obou případech stejný - 0,3 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Podle Öhmanna (1931) obsahuje kyselý nitroglycerin okolo 8 % kyseliny dusičné a kyselinu sírovou, která je z 0,1 % rozpuštěna a z 0,5 % emulgována.

V systému kyselina dusičná - nitroglycerin - voda je rovnováha určena rozdělovacím koeficientem. Například za určitých podmínek přechází 8% HNO<sub>3</sub> do vody a v nitroglycerinu zůstane 0,01% HNO<sub>3</sub>.

Znalost těchto údajů je velmi důležitá s praktického hlediska, hlavně pro praní nitroglycerinu. Pojednáno o tom bude dále (str. 40).

**Bod varu a tenze par.** Nitroglycerin začíná vřít při teplotě nad 180 °C. Současně se rozkládá za vývoje kyslíčků dusíku a vody. V destilátu je zředěná kyselina dusičná a určité množství nitroglycerinu (str. 25).

Přítomnost nitroglycerinu v destilátu je pravděpodobně způsobena tím, že část této látky přechází s vodní parou. Vodní pára vzniká rozkladem části produktu při zahřívání na vyšší teplotu.

Protože zároveň dochází k rozkladu, nepodařilo se přesně určit body varu, ačkoliv Beljajev a Jusefovič (1951) uvádějí, že za tlaku 50 mm Hg má nitroglycerin bod varu 180 °C a při tlaku 2 mm Hg 125 °C.

Údaje o tensi nitroglycerinových par, uváděné v literatuře se značně rozcházejí, a to hlavně podle použité metody. Chiaraviglio a Corbino (1913 až 1915) stanovili tensi par nitroglycerinu při teplotě 25 °C. Zjistili hodnotu nižší než 0,00012 mm Hg.

Marshall a Peace (1916) našli hodnoty řádově stejné.

|       |         |         |        |        |        |       |       |      |
|-------|---------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|------|
| T, °C | 20      | 30      | 40     | 50     | 60     | 70    | 80    | 93,3 |
| mm Hg | 0,00025 | 0,00083 | 0,0024 | 0,0072 | 0,0188 | 0,043 | 0,098 | 0,29 |

Naoum a Meyer (1929) uvádějí mnohem vyšší hodnoty. Statickou methodou zjistili, že při teplotě 20 °C je tense par nitroglycerinu 0,009 mm Hg (Marshallova měření jsou však přesnější).

Dynamickou methodou zjistili tyto hodnoty:

při teplotě 20 °C 0,011 mm Hg

při teplotě 60 °C 0,036 mm Hg

Tense par nitroglycerinu je podle Rinckenbacha (1951)

při teplotě 20 °C 0,0015 mm Hg

při teplotě 60 °C 0,060 mm Hg

Nitroglycerin téká částečně s vodní parou (podle Häussermanna, 1908). S jedním litrem vody ve formě nasycené páry při teplotě 100 °C oddestiluje 8 g nitroglycerinu.

Naoum (1924) měřil ztráty na váze 20 g vzorku nitroglycerinu na hodinovém skle průměru 70 mm během 24 hodin při těchto teplotách:

|        |         |           |
|--------|---------|-----------|
| 50 °C  | 0,04 g  | (0,2%)    |
| 75 °C  | 0,32 g  | (1,6%)    |
| 100 °C | asi 2 g | (asi 10%) |

Ztráta vzorku nitroglycerinu na váze při teplotě 60 °C je podle Rinckenbacha (1951) 0,11 mg/cm<sup>2</sup>/h.

**Specifická váha.** Specifická váha nitroglycerinu je podle Perkina (1889)

|                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| při teplotě 4 °C | 1,614 g/cm <sup>3</sup> |
| 15 °C            | 1,600 g/cm <sup>3</sup> |
| 25 °C            | 1,591 g/cm <sup>3</sup> |

Stejnou hodnotu pro teplotu 15 °C uvádí Kast: 1,5995 g/cm<sup>3</sup>.

Objem nitroglycerinu se při tuhnutí zmenšuje o 8,3%. Stabilní forma má specifickou váhu 1,735 g/cm<sup>3</sup> při teplotě 10 °C (Beckerhinn, 1896).

**Index lomu**  $n_D^{20} = 1,4732$ .

**Viskosita** nitroglycerinu je větší než viskosita vody a mnohem menší než viskosita glycerinu. Naoum udává tyto hodnoty:

Doba vytékání kapaliny z pipety obsahu 20 ml při teplotě 20 °C :

|               |       |
|---------------|-------|
| voda          | 6 s   |
| nitroglycerin | 15 s  |
| glycerin      | 540 s |

Rinkenbach (1951) uvádí, že za teploty 20 °C má nitroglycerin viskozitu 35,5 centipoisů (viz též tab. 2, str. 10).

### **Thermochemické vlastnosti**

Specifické teplo kapalného nitroglycerinu je podle Nauckhoffa (1905) 0,356 cal/g, krystalického (stabilní forma) 0,315 cal/g. Beljajev (1943) udává pro kapalnou fázi hodnotu 0,4 cal/g.

**Krystalizační teplo** (latentní teplo tuhnutí) bylo zjišťováno mnoha autory, (Nauckhoff, Beckerhinn). Nejúplnější výzkumy provedli Fibbert a Fuller (1914). Zjistili tyto hodnoty :

|   |            |
|---|------------|
| krystalizační teplo stabilní modifikace | 33,2 cal/g |
| krystalizační teplo labilní modifikace  | 5,2 cal/g  |

Z toho pro latentní teplo přechodu z formy labilní ve stabilní plyne hodnota 28,0 cal/g.

**Spalné teplo a slučovací teplo nitroglycerinu.** Podle Rinkenbacha (1926) je spalné teplo (za stálého objemu) 368,4 kcal/mol čili 1023 kcal/kg. Podle toho je slučovací teplo +85,3 kcal/mol, přepočítáno na váhovou jednotku +374 kcal/kg.

Jiní autoři uvádějí tyto hodnoty slučovacího tepla:

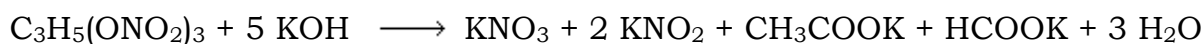
|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| 415 kcal/kg | (Brunswig, 1909)         |
| 416 kcal/kg | (Kast, 1921)             |
| 368 kcal/kg | (Muraour, 1946)          |
| 370 kcal/kg | (J. Taylor a Hall, 1947) |

Reakční teplo nitrace glycerinu na nitroglycerin je podle různých autorů 120 až 170 kcal na 1 kg glycerinu.

### **Chemické vlastnosti**

Redukčními činidly (cínem s kyselinou solnou, zinkem s kyselinou octovou, alkalickými sulfidy a hydrosulfidy) se z nitroglycerinu tvoří glycerin, což dokazuje, že žádná z nitroskupin není vázána přímo na uhlík (jak

známo, redukuje se nitrosloučeniny na aminy, na př. nitromethan na methylamin). Nitroskupiny nitroglycerinu se obvykle redukuje na amoniak. Z toho vyplývá, že nitroglycerin má esterovou vazbu. Nitroglycerin jako každý ester podléhá zmýdelnění. Zahřívání s vodným nebo alkoholickým roztokem hydroxydu sodného nebo draselného nevede jen k hydrolyse, ale i k oxydačně-redukčním procesům za vzniku organických kyselin a dusitanů vedle dusičnanů. Proto bývají produkty reakce komplikovanější, než by se dalo očekávat. Podle Haye (1885) probíhá reakce podle tohoto schématu :



Tato rovnice plně nevystihuje průběh reakce. Další autoři - Vignon a Bay (1903), Silberrad a Farmer (1906), Berl a Delfy (1910) - dokázali další produkty, na př. aldehydické pryskyřice, kyselinu šťavelovou a amoniak. Charakteristické je, že při hydrolyse v alkalickém prostředí nevzniká glycerin. Glycerin lze izolovat jedině tehdy, probíhá-li hydrolysa za přítomnosti látek, které se snadno oxidují. Klasson a Carlson (1906) na příklad dokázali, že hydrolysou hydroxydem sodným za přítomnosti fenylmerkaptanu vzniká glycerin vedle difenyldisulfidu.

Působení koncentrované kyseliny sírové, vznik smíšených nitrosulfoesterů a působení kyseliny dusičné i kyseliny solné už bylo popsáno dříve. Koncentrovaným jodovodíkem (specifické váhy 1,5 g/cm<sup>3</sup>) se zmýdelní nitroglycerin na glycerin a kysličníky dusíku.

Nitroglycerin tvoří adiční produkt v molovém poměru 1:1 (s neostrým bodem tání) s dimethyldifenyločovinou, t. zv. centralitem II.

**Zahříváním** při teplotě 75 °C se nitroglycerin zřetelně rozkládá již po 3 až 4 dnech; rozklad se projevuje vznikem kyselých produktů. Po 6 dnech je jasně prokazatelná přítomnost kyseliny dusičné. Odstraňují-li se těkavé produkty rozkladu hned při vzniku (na př. promícháváním vzduchem), postupuje rozkladný proces velmi pomalu.

Je-li nitroglycerin kyselý, na př. při špatném promyti, nebo byl-li rozklad vyvolán zahříváním, dochází k postupnému rozkladu již za normální teploty. Malé vzorky se rozkládají klidně. Vznikají kysličníky dusíku, kyselina dusičná a organické kyseliny - mezi nimi i kyselina šťavelová. Rozkladem 10 g nitroglycerinu se tvoří podle Naouma 2 g kyseliny šťavelové a 2, 3 g jiných krystalických kyselin a oxydačních produktů. Udrží-li se rozkládající se vzorky při zvýšené teplotě (nad 50 °C), je složení produktů poněkud jiné. Ve zbytku je viskosní syrupovitá hmota, která obsahuje kyselinu glycerinovou a jiné organické kyseliny.

Rozklad menších vzorků, které nejsou hermeticky uzavřeny, není nebezpečný. Zcela jinak však může probíhat tato reakce v uzavřeném prostoru. Během rozkladu dochází k nahromadění plynných produktů a rychle stoupá tlak, který urychluje průběh rozkladné reakce. Nebezpečný může být rozklad větších množství nitroglycerinu. V tomto případě není ze

systemu odváděno teplo, uvolňující se při rozkladu, a může nastat výbuch. Podle výzkumů Roginského (1932) nemusí být výbuch podmíněn zvýšením teploty k bodu vzbuchu (t. j. nad 180 °C). Pomalý rozklad při nižší teplotě za přítomnosti katalyticky působící kyseliny dusičné může vést k rozvětvené řetězové reakci, která může způsobit výbuch již při mnohem nižší teplotě.

Roginskij zahříval v thermostatu vzorek 0,3 g nitroglycerinu při teplotě 41 °C s přídavkem 5 % HNO<sub>3</sub> v zatavených ampulkách. K výbuchu docházelo po 320 minutách, kdy teplota vzorku sotva o několik stupňů překročila teplotu thermostatů.

R. Robertson (1909) zkoumal rozklad nitroglycerinu za teploty 90-135 °C, při čemž odstraňoval těkavé produkty rozkladu proudem kysličníku uhličitého. Obsah kysličníků dusíku v proudu kysličníku uhličitého zkoumal spektrograficky. Tak zjistil, že se nitroglycerin rozkládá asi stejně dobře jako stabilisovaná nitrocelulosa, avšak rychleji. Každé zvýšení teploty o 5 °C v rozmezí od 95 do 125 °C urychluje za těchto podmínek rozkladnou reakci dvojnásobně.

Rozklad nitroglycerinu při vyšších teplotách studovali Snelling a Storm (1918). Zjistili, že při teplotě 135 °C se rozklad stává velmi zřetelným a látka se červeně zbarvuje vlivem absorpce rozkladných produktů. Při 145 °C již začíná být rozklad a vývoj plynných produktů velmi živý. Proces je ještě energičtější při teplotě 165 °C, kdy vzniká zředěná kyselina dusičná a nitráty glycerinu. Zbytek obsahuje směs glycerinu s mononitráty a dinitráty a jiné těžko definovatelné produkty. Nitroglycerin se stává při teplotě 180-185 °C velmi viskózním a za teploty 215-218 °C dochází k detonaci.

**Teplota vzbuchu** nitroglycerinu při zahřívání rychlostí 20 °C/min je 200-205 °C (teplota lázně). Protože nad 180 °C začíná exothermní rozklad, má tato látka v době výbuchu vyšší teplotu než lázeň : 215 - 222 °C (Snelling a Storm, 1913).

Urbaňski a Rychter zkoumali chování nitroglycerinu na zahřátém povrchu kovu. Kapka nitroglycerinu po dopadnutí na kovovou desku, zahřátou na teplotu 215-250 °C, okamžitě vybuchuje, při čemž se deska deformuje. Z toho lze soudit, že dochází k detonaci nebo aspoň k neúplné detonaci.

Zahřeje-li se deska nad 420 °C, má kapka nitroglycerinu kulovitý tvar a klidně shoří. Při teplotě 470 °C trvá hoření nejdéle 2,0 vteřiny.

Snadnost rozkladu nitroglycerinu při zahřátí na poměrně nízkou teplotu (nad 50 °C) vzbudila již dávno podezření, že nitroglycerin nemá dostatečnou chemickou stabilitu a že časem podléhá již za normální teploty samovolnému rozkladu.

Dlouholeté pokusy však dokázaly, že dobře stabilisovaný nitroglycerin se při skladování za normální teploty nerozkládá. Důkazem je na př. vzorek nitroglycerinu, který připravil Sobrero roku 1847 a který je uložen v



Aviglianě, kde se již 70 let v tovární laboratoři sleduje jeho stabilita a je stále nezměněná. V jednom švédském dole, opuštěném 38 let, byl roku 1912 nalezen vývrt naplněný nitroglycerinem (vývrt pocházel z dob, kdy se používalo nitroglycerinu jako "trhacího oleje"). Průměrná roční teplota v tomto místě byla +8 °C. Nitroglycerin nevykazoval žádnou změnu vlastností.

Známe též případy, kdy vzorky trhací želatiny, vyrobené v Evropě a odeslané do Afriky, se po několika letech vrátily zpět a nejevily stopy rozkladu. Všeobecně je rozšířen názor, že čistý nitroglycerin je dostatečně stabilní za teploty odpovídající průměru evropského klimatu. Je však třeba chránit jej, před vyšším zahřátím, při čemž se za nebezpečnou považuje teplota blízká se 50 °C. Nitroglycerin, který byl této teplotě vystaven, musí být po určitou dobu pečlivě sledován. Podobně je třeba sledovat stabilitu materiálu, který byl osvětlen přímými slunečními paprsky.

Proto má zkoumání čistoty nitroglycerinu tepelnou zkouškou (t. zv. Abelovým testem) velký význam. Tato zkouška, používaná v několika modifikacích, je založena na tom, že se vzorek zahřívá několik minut při teplotě 72 °C (nitroglycerin do průmyslových trhavin) nebo 82 °C (do bezdýmných prachů). Papírek nasycený jodidem draselným a škrobem a do poloviny zvlhčený vodným roztokem glycerinu se zavěsí nad vzorek. (V Německu se též používá škrobových papírků s jodidem zinečnatým. Tyto papírky jsou citlivější.) Zkouška končí, když se na rozhraní suché a vlhké části papírku objeví hnědé zbarvení. Nitroglycerin určený k výrobě průmyslových trhavin musí vydržet zkoušku trvající déle než 10 - 15 minut. Nitroglycerin k výrobě prachů musí vyhovět přísnějším podmínkám (viz str. 43 ).

Různě modifikovaného Abelova testu se používá ve všech zemích s výjimkou Spojených států, kde je požadována pouze zkouška lakmusovým papírkem na kyselost nitroglycerinu. Zkouška lakmusovým papírkem je povinná i v jiných státech, avšak společně s Abelovým testem.

**Vliv světla .** V literatuře je uváděn názor (na př. Naoumův), že rozptýlené denní světlo nemá na nitroglycerin nepříznivý vliv. V továrnách vyrábějících nebo zpracovávajících nitroglycerin se však tato látka před přímými slunečními paprsky vždy chrání.

Vliv ultrafialového záření na nitroglycerin (a jiné estery kyseliny dusičné) studovali Urbański, Malendowicz a Dybowicz (1939). Dokázali, že nitroglycerin, krátce ozářený světlem křemenné lampy, podléhá pozvolnému rozkladu který se zastaví teprve za 2-3 dny. Na př. vzorek 3 g nitroglycerinu byl ozařován po dobu 1 hodiny křemennou lampou přes filtr, propouštějící záření vlnové délky 3200 - 4100 Å, při čemž se v termostatu udržovala teplota 15 °C. Rozklad tohoto vzorku byl sledován tak, že se pravidelně odebíralo 0,25 - 0,5 g a látka byla protřepána s vodou a stanoveno pH. Tak byly získány tyto výsledky:

|                              | <b>pH</b> |
|------------------------------|-----------|
| Ihned po osvětlení . . . . . | 6,86      |
| Po 6 hodinách . . . . .      | 6,12      |
| Po 24 hodinách . . . . .     | 4,66      |
| Po 48 hodinách . . . . .     | 4,48      |
| Po 72 hodinách . . . . .     | 5,22      |

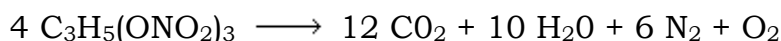
Sledování rozkladu vzorku osvětleného 10 minut bez filtru dalo tyto výsledky:

|                              | <b>pH</b> |
|------------------------------|-----------|
| Ihned po osvětlení . . . . . | 6,24      |
| Po 6 hodinách . . . . .      | 5,96      |
| Po 24 hodinách . . . . .     | 5,70      |
| Po 48 hodinách . . . . .     | 5,32      |
| Po 72 hodinách . . . . .     | 5,44      |

Stabilitní zkouška methodou Talianiho-Goujonovou ukázala, že osvětlený nitroglycerin se rozkládá mnohem rychleji než nitroglycerin neosvětlený.

### **Výbušinářské vlastnosti**

Výbušný rozklad nitroglycerinu vyjadřujeme obvykle rovnicí



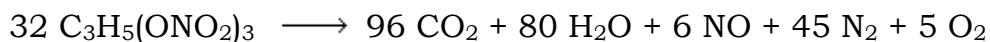
Naoum vypočítal, že výbuchové teplo při této reakci je 1485 kcal/kg, spec. objem plynů  $V_0 = 715,7 \text{ l/kg}$  (s vodou v kapalně fázi 469 l/kg), výbuchová teplota 3158 °C (tuto hodnotu již uvedl Hess), z toho síla (force)  $f = 9292^*$ .

Sarrau a Vieille experimentálně dokázali (1885), že objem plynů po zkonzensování vodní páry je 465 l/kg. Zjistili tedy hodnotu velmi blízkou dříve uvedenému údaji. Nalezli však jiné složení plynů, které bylo pravděpodobně způsobeno neúplným výbuchovým rozkladem nitroglycerinu za podmínek jimi prováděného měření v kalorimetrické tlakové bombě. Po kondensaci vodní páry měly plyny toto složení :

|                 |        |
|-----------------|--------|
| CO              | 35,9 % |
| CO <sub>2</sub> | 12,8 % |
| NO              | 48,2 % |

|                 |       |
|-----------------|-------|
| N <sub>2</sub>  | 1,3 % |
| H <sub>2</sub>  | 1,6 % |
| CH <sub>4</sub> | 0,2 % |

Částečně podle těchto hodnot a z části na základě vlastních pokusů udává Kast (1921) rovnici výbušného rozkladu nitroglycerinu



a tyto hodnoty: Výbušové teplo 1455 kcal/kg, spec. objem plynů  $V_0 = 715$  l/kg,

výbušová teplota 4250 °C,  $f = 12\,240$ .

\*) Rozměr specifického tlaku resp. "síly" (force)  $f$  může být různý. Někteří autoři uvádějí kg/cm<sup>2</sup> (tedy tlak), což vychází také z Abelovy rovnice. Naproti tomu Cranz uvádí rozměr v jednotkách délky, jiní autoři uvádějí kgm/kg nebo 1. At/kg. V posledních dvou příkladech vede výraz také k délkovému rozměru. Se zřetelem k této rozdílnosti způsobu vyjadřování rozměru  $f$  považoval jsem za nejvhodnější neuvádět ve své knize rozměr vůbec.

Jiní autoři uvádějí tyto hodnoty:

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| Výbušové teplo           | Výbušová teplota |
| 1470 kcal/kg (Escales)   | 3153 °C (Gody)   |
| 1478 kcal/kg (Berthelot) | 3005 °C (Wuich)  |

Bowden a Joffe (1952) uvádějí složení plynných produktů výbušného rozkladu nitroglycerinu v závislosti na způsobu iniciace.

| Iniciace           | NO   | N <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
|--------------------|------|------------------|----------------|-----------------|------|----------------|----------------|
| Detonací           | -    | -                | 32,0           | 63,1            | -    | -              | 4,9            |
| Nárazem            | 29,7 | 2,3              | 11,7           | 28,8            | 22,5 | 5,0            | -              |
| Zahřátím na 180 °C | 50,3 | 1,0              | 2,1            | 17,2            | 28,9 | 0,5            | -              |

**Citlivost k nárazu :** Již Nobel (1869) dokázal, že krystalický nitroglycerin je daleko méně citlivý k nárazu než nitroglycerin kapalný. Této vlastnosti se využívalo při dopravě (Mowbrey, 1869). Nejpodrobněji prozkoumal citlivost nitroglycerinu Hackel (1936). Zjistil, že stabilní forma je poněkud citlivější než forma labilní. Uvádíme výsledky jeho pokusů:

|   |  |  |
|---|--|--|
| Kapalný nitroglycerin                           | 10 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,08 kgm/cm <sup>2</sup> |  |
|   | 50 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,11 kgm/cm <sup>2</sup> |  |
| Krystalický nitroglycerin - stabilní modifikace | 10 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,51 kgm/cm <sup>2</sup> |  |
|   | 50 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,65 kgm/cm <sup>2</sup> |  |
| Krystalický nitroglycerin - labilní modifikace  | 10 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,63 kgm/cm <sup>2</sup> |  |
|   | 50 % výbuchů při mechanické práci rázem 0,78 kgm/cm <sup>2</sup> |  |

Podle starších prací Beckerhinových (1876), Hessových (1876) a Willových (1905) je práce rázu, nutná k vyvolání výbuchu krystalického nitroglycerinu, 3-4krát větší než u kapalného nitroglycerinu.

Cronquist (1894) dokázal, že směs kapalného nitroglycerinu s krystalickým je k nárazu citlivější než obě složky samy o sobě. Vysvětluje se to třením citlivé kapaliny o krystalky.

Nitroglycerin snadno exploduje nárazem puškové střely. Nitroglycerin je látka velmi citlivá k nárazu a snadno vybuchující působením různých mechanických i tepelných impulsů, při čemž však často dochází k neúplné detonaci.

Naoum udává tyto hodnoty pro **výduť v olověném bloku** (podle Trauzla) \*) při použití různých rozbušek :

|               |                     |                    |
|---------------|---------------------|--------------------|
| Rozbuška č. 1 | 190 cm <sup>3</sup> |                    |
| Rozbuška č. 3 | 225 cm <sup>3</sup> |                    |
| Rozbuška č. 6 | 460 cm <sup>3</sup> | uzávěr bloku vodou |
| Rozbuška č. 8 | 590 cm <sup>3</sup> |                    |

K opravě na různou náplň rozbušek se zde nepřihlíželo, protože její vliv je nepatrný.

---

\*) Hodnoty výdutě v olověném (Trauzlově) bloku jsou uvedeny netto, t. j. po odečtení 60 cm<sup>3</sup> na vývrt; k vlivu rozbušky se nepřihlíží.

Z Naoumových pokusů vyplývá, že slabá iniciace rozbuškou č. 1 způsobuje sotva 32 % výdutě, kterou dává rozbuška č. 8 Nitroglycerin se liší od nitroglykolu a methylnitrátu tím, že jejich detonace je dokonalejší již při použití slabších rozbušek.

Určitá obtížnost vyvolání detonace nitroglycerinu se částečně vysvětluje jeho velkou viskozitou a tím, že kapalná fáze neuzavírá vzduch. Smísí-li se 75 dílů nitroglycerinu s 25 díly infusoriové hlínky, iniciovatelnost nitroglycerinu se zlepší. V tomto případě se vyvolá iniciací rozbuškou č. 1 v

olověném bloku výduť 285 cm<sup>3</sup>, rozbuškou č. 8 výduť 305 cm<sup>3</sup>. Malý rozdíl uvedených hodnot je způsoben nestejnou náplní použitých rozbušek. Po zavedení opravy na náplň rozbušek jsou hodnoty přibližně stejné. Nepochybně má na snadnost iniciace vliv rozptýlení nitroglycerinu na velkém povrchu částic infusoriové hlinky a jeho styk se vzduchem uzavřeným v absorbující látce.

Podle uvedených údajů by se dalo očekávat, že krystalický nitroglycerin se přivede k detonaci snadněji než nitroglycerin kapalný. Gorst a Andrejev (1931) i Hackel (1936) experimentálně potvrdili tento názor. Výsledky Hackelových studií jsou uvedeny v tab. 9.

Tabulka 9

**Výduť v olověném\*) bloku, způsobená detonací nitroglycerinu (podle Hackela)**

| Nitroglycerin                          | Uzávěr pískem       | Uzávěr vodou (s pří-<br>davkem glycerinu) |
|--|---------------------|---|
| Krystalický (obě modifikace) . . . . . | 390 cm <sup>3</sup> | 630 cm <sup>3</sup>                       |
| Kapalný . . . . .                      | 390 cm <sup>3</sup> | 510 cm <sup>3</sup>                       |

**Detonační rychlost.** Detonační rychlost kapalných výbušnin se může pohybovat v širokých mezích. Na základě četných pokusů bylo na příklad dokázáno, že kapalný nitroglycerin může detonovat rychlostí mezi 1000 a 8000 m/s. Detonační rychlost krystalického nitroglycerinu tolik nekolísá. Při maximální, náplňové hustotě dosahuje asi 8000 m/s.

Výsledky měření detonační rychlosti kapalného a tuhého nitroglycerinu podle různých autorů jsou uvedeny v tab. 10 a 11.

Z těchto údajů vyplývá, že kapalný nitroglycerin detonuje pomaleji, řádově rychlostí 1000-2000 m/s, nebyla-li iniciace dostatečně silná. Zpomalení detonační rychlosti je podporováno menším průměrem trubice, která je výbušninou plněna. Při nepatrném průměru (několik milimetrů) může rychlost výbuchového rozkladu klesnout na 700 m/s, při čemž rychlost šíření výbušného rozkladu není ustálená a nemá již charakter detonace.

Pokusy o vysvětlení rozdílů mezi detonačními rychlostmi labilní a stabilní formy krystalického nitroglycerinu vedly k rozdílným názorům. Podle Hackela je však detonační rychlost obou forem stejná.

\*) Zkoušky byly provedeny v blocích o teplotě od -2 do -5 °C, proto jsou hodnoty výdutí ve srovnání s údaji jiných autorů poněkud nižší.

**Detonační rychlost kapalného nitroglycerinu**

| Obal a iniciace   | Detonační rychlost m/s | Autor                             |
|---|------------------------|-----------------------------------|
| <i>částečná detonace</i>  |                        |                                   |
| Olověná trubka, Ø 30 mm . . . .   | 1525                   | Abel (1866-1867)                  |
| Olověná nebo cínová trubka<br>Ø 3 - 6 mm. . . . .                                 | 1100                   | Berthelot a Vieille (1891)        |
| Ocelová trubka Ø 30 mm . . . . .  | 2050                   | Mettegang (1903)                  |
|   | 1525                   | Blochmann (1906)                  |
| Skleněná trubka, Ø22 mm, iniciace<br>rozbuškou č. 8 . . . . .                     | 1165                   | Andrejev a Dzierzkowicz<br>(1930) |
|   | asi 700                | Ratner a Chariton (1934)          |
| <i>Detonace</i>   |                        |                                   |
| Ocelová trubka Ø 25-35 mm<br>iniciace rozbuškou 1,5 g třaskavé<br>rtuti . . . . . | 8525                   | Comey a Holmes (1913)             |
| Plynová trubka, iniciace 50 g tetrylu   | 7430                   | Günther (1920)                    |
| Skleněná trubka Ø 22 mm, iniciace<br>10-15 g tuhého nitroglycerinu . . . . .      | 9100                   | Andrejev a Dzierzkowicz<br>(1930) |
| Ocelová trubka Ø 22 mm, iniciace<br>75 g pentritu . . . . .                       | 7760-8240              |                                   |
| Trubka Ø 35 mm, iniciace rozbuš-<br>kou č. 8 . . . . .                            | 6500                   | Friedrich (1931)                  |
| Trubka Ø 35 mm, iniciace 50 g   |                        | Naoum a Berthmann (1931)          |

|   |      |   |
|---|------|---|
| kyseliny pikrové . . . . .                                    | 8580 |   |
| Skleněná trubka Ø 24 mm, iniciace<br>rozbuškou č. 8 . . . . . | 8000 | Naoum a Berthmann (1931)<br>Hackel (1936) |

Tabulka 11

### Detonační rychlost krystalického nitroglycerinu

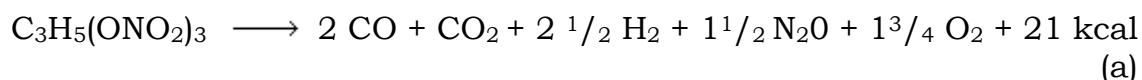
| Obal a iniciace  | Detonační<br>rychlost<br>m/s | Autor                                       |
|--|------------------------------|---|
| Skleněná trubka Ø 21 mm, iniciace<br>rozbuškou č. 10 . . . . .   | 8100                         | Chemisch-Technische<br>Reichsanstalt (1928) |
| V ocelovém kelímku, iniciace rozbuš-<br>kou č. 8 . . . . .   | asi 8000                     | Stettbacher (1930)                          |
| Skleněná trubka Ø 32 mm, iniciace<br>rozbuškou č. 8<br>stabilní modifikace . . . . .<br>labilní modifikace . . . . .<br>labilní modifikace, iniciace 20 g<br>tetrylu . . . . . | 9150<br>nedetonuje<br>9100   | Andrejev a Dzierzkowicz<br>(1930)           |
| Skleněná trubka Ø 24 mm,<br>stabilní modifikace,<br>iniciace rozbuškou č. 8 . . . . .<br>labilní modifikace, iniciace rozbuškou č.<br>8  | 8220<br>8190                 | Hackel (1936)<br>Hackel (1936)              |

Emulze nitroglycerinu může být přivedena k detonaci (podle Médarda, 1953), obsahuje-li 150 (nebo méně) dílů vody na 100 dílů nitroglycerinu. Detonační rychlost emulze při iniciaci rozbuškou č. 8 je uvedena v tabulce.

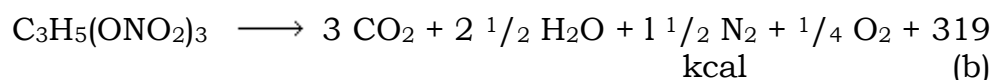
| Počet dílů vody na 100 dílů nitroglycerinu | Detonační rychlost, m/s |
|--|-------------------------|
| 75   | 6400                    |
| 100  | 5530                    |
| 150  | 5250                    |

Emulsi složenou ze 200 dílů vody a 100 dílů nitroglycerinu nelze přivést k detonaci rozbuškou. Z bezpečnostních důvodů je nutno dbát, aby poměr neklesl pod 300 dílů vody na 100 dílů nitroglycerinu.

Audibert (1924) se snažil vysvětlit rozdílnou intenzitu detonace kapalného nitroglycerinu tím, že výbuchový rozklad probíhá ve dvou stupních. Nejdříve nastává slabě exothermní reakce (a):



V tomto stupni se může rozklad zastavit, není-li dostatečná iniciace a není-li nitroglycerin v uzavřeném prostoru, ale volný na vzduchu. Nepochybně je tento rozklad provázen vznikem většího množství kysličníku dusného. Použije-li se dosti silné iniciace a je-li nitroglycerin v uzavřeném prostoru (na př. v trubici), může proběhnout i druhá, silně exothermní reakce (b):



Lze soudit, že Audibertova theorie je oprávněná pouze v určitých případech.. Při mohutné iniciaci probíhají pravděpodobně obě reakce současně za maximálního uvolnění tepelné energie.

**Citlivost k tření.** Nitroglycerin patří do skupiny sloučenin velmi citlivých ke tření. Výbuch může nastat již na př. třením na drsném povrchu porcelánové misky.

### Jedovatost

Zmínky o silných fyziologických účincích nitroglycerinu nacházíme již roku 1848 (Sobrero). Nitroglycerin je silně jedovatý. Rozšiřuje cévy, čímž dochází ke snížení krevního tlaku. Otravy mohou být způsobeny vdechováním par nitroglycerinu (stačí minimální koncentrace, odpovídající tensi páry za normální teploty), pronikáním pokožkou nebo (poměrně snadno) sliznicemi.



Citlivost k působení nitroglycerinu je individuální. Hlavním symptomem při otravě je silná bolest hlavy s pocitem bušení ve spáncích. Užíváním alkoholických nápojů se toxické působení nitroglycerinu zesiluje. Člověk však účinkům nitroglycerinu rychle přivyká - organismus se většinou přizpůsobí už po několika pracovních dnech. Přerušování práce s nitroglycerinem však způsobuje ztrátu imunity, takže po návratu do práce se organismus musí znovu přizpůsobovat. Dělníci přivyklí na práci s nitroglycerinem mohou bez škodlivých následků hníst holýma rukama dynamitovou masu a protlačovat ji sítím. V lékařské literatuře se uvádí (Ebright, 1914, Hudson, 1917), že dlouhodobá práce s nitroglycerinem nezpůsobuje chronickou otravu; za průmyslový jed není tato látka považována.

Pouze výjimečně se setkáváme s osobami, které nemohou práci s nitroglycerinem přivyknout. Po zjištění nedostatečné odolnosti organismu je ovšem třeba dělníka přeradit na jiné pracoviště. Těžké otravy (zaznamenané v literatuře) jsou provázeny bolestmi, křečemi, zmodráním sliznic, poruchami zraku, otokem končetin a paralysou. Je známo i několik smrtelných případů otravy.

Jako protijedy slouží kofein a prostředky proti bolení hlavy. Postiženého je nutno ihned přemístit na čerstvý vzduch. Příznaky lehké otravy mohou na čerstvém vzduchu vymizet.

Dělníci zaměstnaní ve výrobě nitroglycerinu se vždy musí po pracovní době převléknout a vykoupat; Lazarev (1951) uvádí případ otravy členů rodiny dělníka, který se vrátil domů v pracovním obleku.

Nitroglycerin se podle Weinberga (1910) redukuje v organismu na estery kyseliny dusité. Fysiologických účinků nitroglycerinu se již dávno využívá v lékařství k rychlému snižování krevního tlaku. (kolem roku 1850 se začal prodávat pod názvem Glonoin). K tomuto účelu se nitroglycerinu používá ve formě 1%ního alkoholického roztoku, podávaného perorálně v množství od jedné do několika kapek. Maximální jednorázová dávka je 0,1 mg a maximální denní dávka 0,3 mg. V dnešní době se ke snížení krevního tlaku používá místo nitroglycerinu stále častěji jiných esterů kyseliny dusičné, na př. erythritetranitrátu (viz str. 105), pentaerythritetranitrátu (viz str. 98) a mannithexanitrátu (viz str. 100). Jsou to krystalické látky nesnadněji absorbovatelné organismem, takže působí sice opožděně, ale zato trvaleji.

# Výroba nitroglycerinu

## Technologické principy výroby nitroglycerinu

Nitrace (přesněji esterifikace) glycerinu a podobných alkoholů je reakce vyžadující v praxi speciálních metod. Způsob výroby nitroglycerinu a esterů kyseliny dusičné typu nitroglycerinu se tedy značně liší od běžných metod používaných v technologických procesech organického průmyslu. Rozdílnost - hlavně v aparatuře - je způsobena, zejména nebezpečím vlastní nitrace (esterifikace) glycerinu a manipulace s hotovým produktem i odpadními kyselinami. Příprava jiných výrobků organického průmyslu buď není nebezpečná vůbec, nebo mnohem méně.

Pokusy trvající desítky let vedly k vypracování určitého typu aparatury a způsobu nitrace glycerinu i čištění výrobku. Vytvořily se též určité tradice. Avšak i na tomto úseku dochází k změnám. Byly zavedeny kontinuální metody výroby nitroglycerinu, které často odporují tradicím a vedou technologický proces novými cestami.

Dříve než budou popsány jednotlivé výrobní metody, uvedeme proto některé základní principy.

## Složení nitrační směsi a výtěžnost

Z rovnice esterifikace vyplývá, že ze 100 dílů glycerinu vzniká theoreticky 246,7 dílu nitroglycerinu při použití 205,4 dílu kyseliny dusičné. Reakci vzniká 58,7 dílu vody. V praxi však nelze tohoto výtěžku dosáhnout, protože "nitrace" glycerinu je jako každá esterifikace vratnou reakcí. Rovnovážný stav se vyjadřuje počtem nitrátových skupin, zavedených do glycerinu, a výtěžností.

Čím vyšší je koncentrace kyseliny, tím vyšší je stupeň znitrování a tím větší jsou výtěžky. Přebytek kyseliny podporuje posunutí rovnováhy ve směru žádané reakce. Nesmí však být příliš velký, protože v důsledku určité rozpustnosti nitroglycerinu v odpadní kyselině mohou značně klesnout výtěžky produktu. Proto se musí složení kyseliny volit tak, aby výtěžky byly maximální a ztráty způsobené rozpustností produktu co nejmenší.

Nitračním činidlem k přípravě nitroglycerinu může být čistá kyselina dusičná. V tomto případě je však nezbytné použití velkého přebytku kyseliny. Na 1 váhový díl glycerinu připadá 10 váhových dílů 99 %ní kyseliny dusičné. Nitrace se vede za poněkud snížené teploty a reakční směs se potom zředí 30 díly vody s ledem. Vznikne 1,765 dílu nitroglycerinu. Extrakcí chloroformem se získá z odpadní kyseliny ještě část (0,307 dílu) produktu. Celkem se připraví 2,072 dílu nitroglycerinu, obsahujícího nepatrné stopy dinitroglycerinu; výtěžek je tedy 84 % z theoretického množství.

Použije-li se k reakci menšího množství kyseliny dusičné, na př. 5 dílů na 1 díl glycerinu, jsou výtěžky menší a produkt je směsí nitroglycerinu s dinitroglycerinem v poměru asi 1 : 3. Samozřejmě se tento neekonomický způsob nemohl uplatnit v praxi. Již při prvních pokusech o výrobu nitroglycerinu (Sobrero, Zinin, Nobel) bylo použito nitrační směsi - kyseliny dusičné a kyseliny sirové. Zjistilo se, že stačí použít na 1 díl glycerinu místo 10 dílů bezvodé kyseliny dusičné pouze směsi ze 3 dílů 90 %ní kyseliny dusičné a 4,5 dílu koncentrované kyseliny sírové. Výtěžky jsou mnohem větší - ze 100 dílů glycerinu až 215 dílů nitroglycerinu, což odpovídá 87 % z theoretického výtěžku.

Zkoušky s použitím směsi kyseliny dusičné s kyslíčnickem fosforečným nevedly k výsledkům, které by měly praktický význam. Reakční směs se sama dělila na vrstvy tak, že vznikající kyselina fosforečná se vylučovala na dně. Nitroglycerin zůstal v roztoku kyseliny dusičné a bylo třeba vyloučit jej vodou. Nahrazení kyseliny sírové bezvodým dusičnanem vápenatým nedává prakticky realizovatelné výsledky, protože je též nezbytné vylučování nitroglycerinu z reakční směsi vodou. Výtěžky při obojím způsobu nepřevyšují 2 díly produktu na 1 díl glycerinu. V době, kdy byla kyselina dusičná příliš drahá, byla studována nitrace glycerinu směsí kyseliny sírové s dusičnanem sodným (Huntley, Kessel, 1878). Methody však nebylo v praxi použito.

Velký pokrok v oboru nitrace glycerinu znamenalo zavedení přídavku olea do nitrační směsi (Nathan, Thomson a Rintoul, 1901-1903). Vznikla tak bezvodá nitrační směs, při jejímž použití byly výtěžky větší než při nitraci směsmi obsahujícími asi 5 % vody. Na 100 dílů glycerinu se použilo směsi 280 dílů 90 %ní kyseliny dusičné a 360 dílů 20 %ního olea. Výtěžek 225 dílů nitroglycerinu odpovídá 91% theorie. Provozně se při použití zdokonalené aparatury může ze 100 dílů glycerinu vyrobit 234 dílů nitroglycerinu čili 95 % theoretického výtěžku.

Nejčastěji se používá bezvodé nitrační směsi tohoto složení:

$\text{HNO}_3$  . . . . . 45-50 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 50-55 %

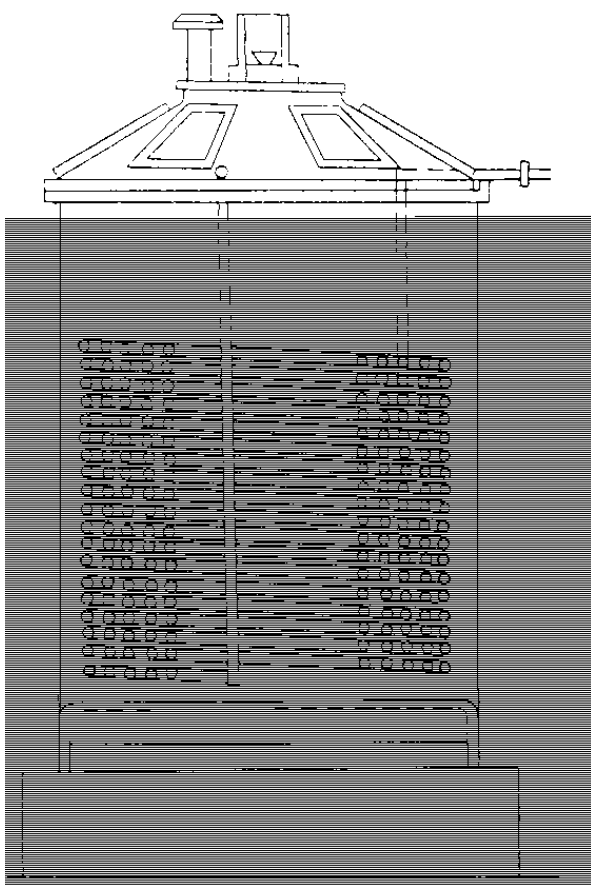
Nitrační směs se musí připravovat z čistých kyselin. Odpadní kyseliny z nitrace glycerinu se nevracejí k nitraci, ale denitrují se (podrobně viz na str. 48). K přípravě nitrační směsi používají některé továrny odpadní kyseliny po trinitraci toluenu. Mísí ji s kyselinou dusičnou a doplňují oleem.

Tato nitrační směs však obsahuje nečistoty, na př. tetranitromethan, jehož stopy v nitroglycerinu mohou být příčinou negativního výsledku zkoušky jodoškrobovým papírkem (Abelova testu). Proto se při konečném praní nitroglycerinu roztokem uhličitanu sodného musí přidávat trochu siřičitanu sodného, který s tetranitromethanem tvoří snadno odstranitelnou rozpustnou sodnou sůl trinitromethansulfokyseliny (str. 142, díl I. ).

Používání odpadních kyselin k přípravě nitračních směsí pro výrobu nitroglycerinu však musíme považovat za nevhodné. V SSSR se používání odpadních kyselin v tomto případě zakazuje, protože nelze připravit nitroglycerin dostatečné stability, není-li stabilisován některou ze zvláštních metod, výše popsanych

### Aparatura k výrobě nitroglycerinu

K výrobě nitroglycerinu se může použít různé aparatury, podle volby výrobní metody - periodické nebo kontinuální. Periodicky pracující zařízení v Evropě mají kapacitu 150-250 kg, v Africe 400 kg a v Americe 500 kg glycerinu. Kontinuální metody patřící k moderním způsobům jsou mnohem výkonnější.



Obr. 4. Schema olověného nitrátoru systému Nobel, s pneumatickým mícháním

V Evropě bývá nejčastějším konstrukčním materiálem nitrátorů (obr. 4) olovo. Tento materiál, kterého již používal Nobel, má mnoho předností.

1. Při výbuchu se olovo netříští v nebezpečné střepiny, protože je měkké; vznikají pouze útržky, které zůstanou na místě výbuchu nebo v jeho blízkosti. Ocel se však při výbuchu roztrhá na střepiny, které mohou být nebezpečné.

2. Olovo je kyselinovzdorný materiál. Síran olovnatý, vznikající na jeho povrchu, neškodí produktu nitrace a přitom vytváří trvalou ochrannou vrstvu, která chrání olovo před korosí kyselinami. Vrstva síranu olovnatého izoluje i tepelně, což je při použití olověného chladičového hadu nežádoucí, protože se zhoršuje prostup tepla.

3. Olovo je měkké, takže tření i náraz jsou méně nebezpečné než u jiných kovů (např. u oceli).

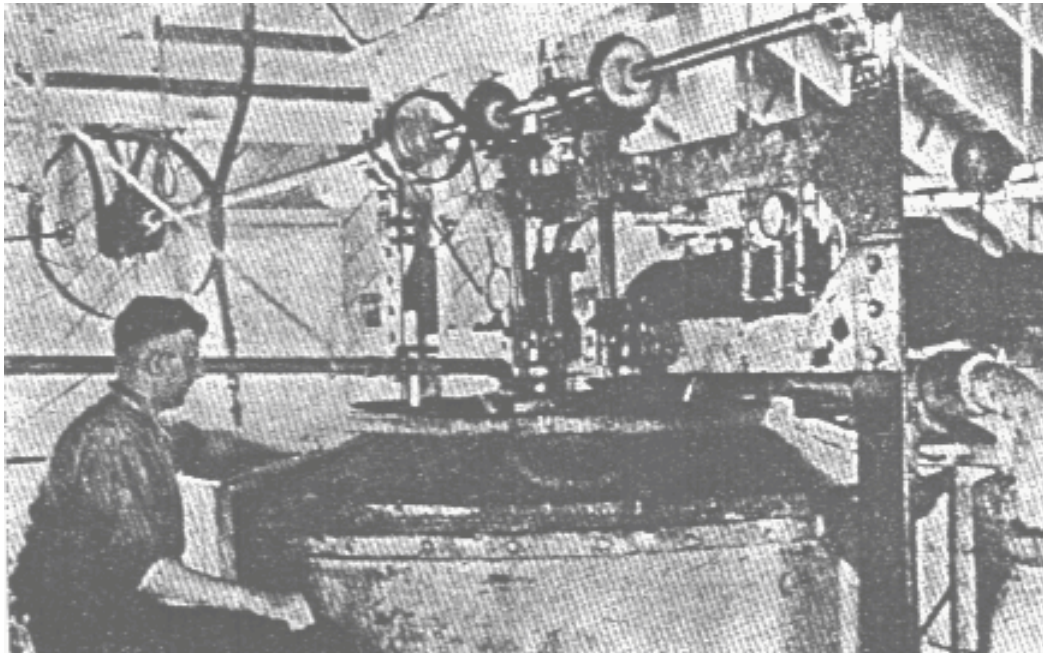
4. Měkkost olova a jeho nízký bod tání usnadňují svařování. Továrna na výrobu nitroglycerinu si může z olověného plechu, tlustého 10-15 mm, snadno sama vyrábět potřebné aparáty (obr. 4).

V Americe se k nitraci glycerinu často používá ocelových nitrátorů (obr. 5). Modernější metody vyžadují nitrátory z nerezavějící oceli. Schemata

konstrukce nitrátorů budou uvedena v popisech jednotlivých. method nitrace.

**Míchání.** Dokonalé míchání obsahu nitrátoru je jednou ze základních podmínek bezpečnosti práce a dosažení dobrých výtěžků. Olovené nitrátory jsou (od dob Nobelových ) vybaveny mícháním stlačeným vzduchem (obvykle se používá tlaku 4 at). Vzduchové trysky jsou na dně rozmístěny tak, aby v nitrátoru nevznikaly mrtvé prostory. Dokonalost míchání v aparátě se ověřuje pozorováním korků plovoucích ve vodě.

Při použití stlačeného vzduchu k míchání se musí dbát na jeho čistotu. Vzduch většinou obsahuje stopy mazacího oleje z kompresoru. Olej by mohl v nitrátoru reagovat s kyselinou a způsobit nebezpečné zvýšení teploty. Proto se vzduch musí před vstupem do nitrátoru čistit. Obvykle se k tomu používá filtru (odlučovače oleje ) vyplněného koksem nebo pemzou.



Obr. 5. Nitrátor s mechanickým míchadlem

Mezi odlučovač a nitrátor musí být zařazen zásobník tlakového vzduchu s redukčním ventilem nastaveným na tlak 4 at. Pro případ, že by došlo k poruše kompresoru a k přerušení přívodu tlakového vzduchu, je třeba mít v rezervě láhve se stlačeným dusíkem (nebo kyslíčnickem uhličitým) a přejít na míchání tímto plynem. Na dobu poruchy míchání se musí přerušit přívod glycerinu.

Nevýhodou pneumatického míchání je strhování par kyseliny dusičné. Jak známo, výtěžky procesu při zmenšeném obsahu kyseliny dusičné v nitrátoru klesají. Experimentálně bylo dokázáno, že při mechanickém míchání jsou výtěžky zpravidla o 2 % vyšší než při míchání stlačeným vzduchem.

V Americe se používá ocelových nitrátorů s mechanickým mícháním. Kontinuálně pracující nitrátory z kyselinovzdorné oceli jsou vybaveny rychloběžným míchadlem.

**Způsob přivádění glycerinu** má vedle míchání rovněž vliv na rovnoměrnost procesu nitrace. Byla sestrojena řada zařízení pro přívod glycerinu v rozptýleném stavu nebo ve formě jemných praméneků. Dlouholetými pokusy však bylo zjištěno, že způsob, jakým glycerin do kyseliny natéká, je mnohem méně důležitý než způsob míchání. Přivádí-li se glycerin na př. proudem o průměru 1 - 1,5 cm, nezpůsobuje to žádné potíže, je-li obsah nitrátoru **dobře promícháván**.

Glycerin je velmi viskosní, hlavně za nižších teplot, a proto se před použitím k nitraci musí zahřívát (na 30-40 °C). Příliš vysoká teplota však může způsobit místní přehřátí při nitraci a rozklad vznikajícího nitroglycerinu. Za teploty 30 - 40 °C je už glycerin málo viskosní a mícháním se v kyselině dusičné snadno rozptýlí.

Existují speciální zařízení, kterými se glycerin přivádí do nitrátoru tlakem vzduchu, jehož přívod je ovládán vhodným závěrem. Při nebezpečí výbuchu (příliš vysoké teplotě, vývinu červenohnědých plynů), kdy se musí přívod glycerinu přerušit, stačí přívod glycerinu zastavit vypuštěním přetlaku.

Když se napustí vypočtené množství glycerinu a zastaví se míchadlo, musí se přívodní trubice ihned vysunout z nitrátoru, aby ani kapka glycerinu nevnikla do aparátu, jehož obsah se již nemíchá. Jediná kapka glycerinu může totiž zahájit nebezpečný výbušný rozklad. Známe případ, kdy došlo k výbuchu ve vyprázdněném nitrátoru: kapka glycerinu spadla na dno aparátu, kde byly zbytky odpadní kyseliny a nitroglycerinu. Část nitrátoru byla výbuchem zničena.

Používá se též zařízení na vstřikování glycerinu pod hladinu nitrační směsi. Neusnadňuje však nijak zvlášť práci, brzy se opotřebuje a koroduje se kyselinou.

**Udržování teploty nitrace.** Pokusně byl potvrzen názor, že čím nižší (ovšem v určitých mezích) je teplota při nitraci, tím větší jsou výtěžky nitroglycerinu. Odůvodňuje se to tím, že oxydační reakce jsou tím intenzivnější čím je teplota nitrace vyšší. V malém množství je možno nitrovat glycerin i při teplotě 40 °C, avšak výtěžky jsou poměrně malé. Při větší kapacitě výroby je tato teplota tím nebezpečnější, že teploměry neudávají teplotu v místech počínajícího rozkladu, nýbrž jen průměrnou teplotu. Přitom právě místní přehřátí může způsobit spontánní rozklad, končící obvykle výbuchem. Technická praxe považuje za maximální dovolenou teplotu nitrace 30 °C. Příliš nízká teplota při nitraci (na př. Kolem 0°C) je však také nevhodná, protože reakce pak probíhá příliš pomalu.

V nitrátoru se udržuje rovnoměrná teplota v určitých hranicích **chlazením a mícháním**. Nitrací se uvolňuje velké množství tepla -120 až 170 kcal na 1

kg glycerinu - a zředovacím teplem kyseliny se uvolní asi 200 kcal na 1 kg glycerinu. Chladicí zařízení proto musí vznikající teplo rychle odvádět. Dokud takové zařízení nebylo sestrojeno, byla nitrace většího množství glycerinu velmi nebezpečná. Z počátku se konaly pokusy o upravení technologického procesu jeho rozdělením do dvou stupňů (metoda Bouthmyho a Faucherova, str. 50). Nobel pak zavedl při konstrukci nitrátoru olověné hady s velkým povrchem a duplikátorový plášť. Později se ukázalo, že plášť je zbytečný a že chlazení hady úplně postačuje. Nutnou podmínkou je ovšem chlazení dostatečně studenou vodou. Později byl zvětšen výkon chladicího zařízení použitím solanky nebo alkoholu o teplotě pod 0 °C. To umožnilo udržovat v aparátu teplotu asi 12 °C, čímž se zvýšila výtěžnost o 3-4 %.

Vliv teploty na výtěžek nitroglycerinu je zvlášť zřetelný při použití méně koncentrovaných nitračních směsí. Podle Naoumových údajů při nitraci glycerinu směsí, která obsahovala

HNO<sub>3</sub> . . . . . 39,0 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 55,5 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 5,5 %

při teplotě 30 °C, dosáhl výtěžek nitroglycerinu 205 %, kdežto při teplotě 0 °C byly výtěžky 217 %.

Rozdíly jsou menší, obsahuje-li kyselina méně vody. Při použití nitrační směsi obsahující

HNO<sub>3</sub> . . . . . 38,7 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 58,6 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 2,7 %

a při poměru 6,5 dílu kyseliny na 1 díl glycerinu byla zjištěna tato závislost výtěžků na teplotě nitrace:

při teplotě 30 °C . . . . . 216 %

při teplotě 10 °C . . . . . 223 %

při teplotě 0 °C . . . . . 225 %

Při nitraci bezvodou směsí za teploty 30 °C byly výtěžky o 4 - 4,5 % menší než při nitraci za teploty 0 -10°C.

Teploty pod 12 °C se nepoužívá, protože by mohlo dojít k vykřystalování nitroglycerinu. Nižší teplota (na př.5 - 7 °C) je použitelná pouze při nitraci

směsi glycerinu s glykolem nebo diglycerinem, nehrozí-li nebezpečí, že směs esterů zamrzne. Provozně se nitruje většinou při teplotách 20 - 25 °C nebo 25 - 30 °C. Teplota se měří nejméně dvěma teploměry, umístěnými různě hluboko v aparátu.

Zvýšení teploty v nitrátoru; spojené s vývojem červenohnědých plynů kyslíčků dusíku, svědčí o vzniku nebezpečných rozkladných a oxydačních reakcí. Okamžitě se proto přeruší nátok glycerinu a chvíli se počká. Jestliže teplota neklesá nebo dokonce dál vzrůstá, musí se obsah aparátu vypustit do bezpečnostní kádě.

Každý den se před zahájením nitrace musí přezkoušet těsnost chladících hadů. I malá netěsnost může zavinit rozklad a výbuch. Vodou vytékající z porušeného hadu do kyseliny se uvolňuje teplo, takže teplota by mohla stoupnout nad přípustnou mez. Neporušenost hadů se zkouší různým způsobem. Nejlépe je vypustit vodu z hadů, naplnit aparát kyselinou a přivádět do hadů stlačený vzduch (3 - 4 at): Vzduchové bubliny na hladině kyseliny netěsnost hadů prozradí. Jiný způsob zkoušky těsnosti hadů je založen na tom, že se nitrátor nechá přes noc prázdný, ventil na vstupním potrubí se otevře a ventil na výstupním potrubí za hady se zavře. Jsou-li hady děravé, shromáždí se na dně nitrátoru voda.

Olověný had se také může poškodit příliš vysokým tlakem protékající vody. Použitím nižšího tlaku chladicí kapaliny se této možnosti zabrání. Voda může způsobit vydutí slabších míst potrubí a oslabená část podlehne korozi. Svary hadů jsou rovněž citlivější na korozi, a proto musí být provedeny velmi pečlivě.

Některé továrny proto vodu nebo jinou chladicí kapalinu hady neprotlačují ale prosávají. Drobná netěsnost hadů nemůže být v tomto případě nebezpečná, protože chladicí kapalina nevytéká do aparátu vůbec nebo jen nepatrně takže obvykle lze nitraci dokončit.

Nezávisle na těchto zkouškách těsnosti je bezpečnost zajištěna tím, že po stanoveném počtu šarží se hady vyměňují za nové.

**Bezpečnostní kádě.** Začal-li v nitrátoru rozklad, stoupá teplota a unikají červenohnědé plyny. Šarže se zneškodní vypuštěním do bezpečnostní kádě.

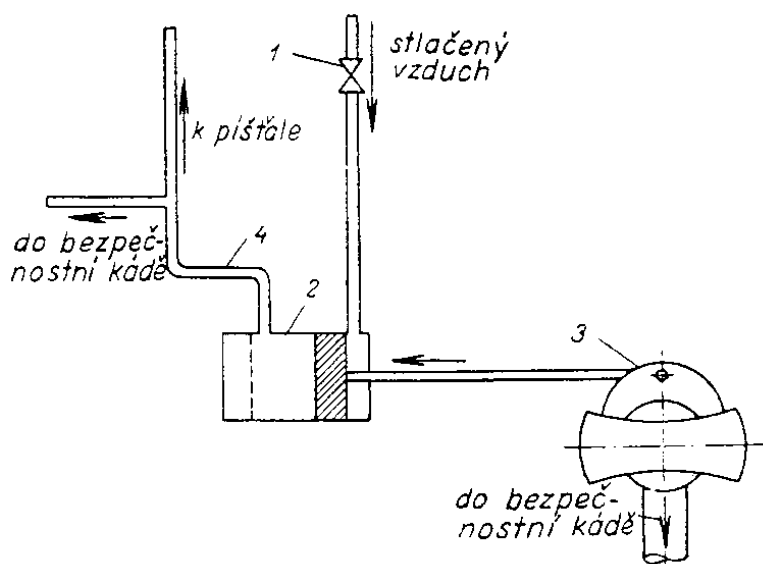
Rozklad může být způsoben těmito příčinami:

1. Nedostatečnou čistotou glycerinu, zvláště přítomností cukrů a mastných kyselin.
2. Nesprávným mícháním nebo nedostatečnou čistotou stlačeného vzduchu.
3. Nedostatečným chlazením nebo netěsností hadů.



Výpust z nitrátoru do bezpečnostní kádě musí mít takový průměr, aby se nitrátor mohl vyprázdnit nejpozději za 30 vteřin.

Bezpečnostní kádě je umístěna pod nitrátorem. Je betonová nebo dřevěná vyložená olovem. Obsah musí mít 10krát větší než nitrátor. Bezpečnostní kádě se plní do poloviny vodou. Ke dnu je přivedeno potrubí se tlačným vzduchem, které se otevře současně s výpustným ventilem nitrátoru. Do bezpečnostní kádě se též může předložit koncentrovaná kyselina sírová.



Nitroglycerin se tomto případě nevyloučí a zůstává v roztoku. Smíšením obsahu nitrátoru s kyselinou sírovou se uvolňuje méně tepla než při ředění vodou. Oba uvedené faktory způsobí zastavení rozkladné reakce, kdežto při ředění vodou se stává, že rozklad pokračuje i v zředěném roztoku.

Vyprázdnění **nitrátoru** musí být rychlé a úplné. Po otevření příslušných ventilů, obsluha ihned opustí objekt nitrace.

Obr. 6. Automatické zařízení k rychlému spouštění obsahu nitrátoru do bezpečnostní kádě

Nouzové vypouštění nitrátoru vyžaduje od personálu (hlavně mistra nitrace) soustředění, pohotovost a zručnost. Pro usnadnění práce v kritickém momentu se instalují různá automatická zařízení zjednodušující obsluhu ventilů. Jednou pákou nebo stisknutím tlačítka se zároveň uvede v činnost na př.

1. výpustný ventil nitrátoru do bezpečnostní kádě,
2. ventil přívodu stlačeného vzduchu do bezpečnostní kádě,
3. přívod stlačeného vzduchu do pišťaly, oznamující hrozící nebezpečí.

Nejjednodušší zařízení tohoto typu je znázorněno na obr. 6. Pákou 1 se otevře přívod stlačeného vzduchu do válce 2, kde se uvede do pohybu píst.

Pohybem pístu, na který je napojena páka, jež otvírá kohout 3, se obsah nitrátoru vypouští. Když píst dosáhne nejzazší polohy, uvolní se průchod stlačeného vzduchu potrubím 4 do bezpečnostní kádě a pišťaly. Vždy před zahájením nitrace se musí správnost funkce této automatiky přezkoušet.

## Trvání nitrace

Reakční rychlost nitrace závisí na koncentraci nitrační směsi a na teplotě. Na začátku, v čerstvé bezvodé nitrační směsi, probíhá nitrace glycerinu rychle. Postupným spotřebováním kyseliny dusičné a vznikem vody reakční rychlost klesá. Ke konci nitrace jsou ve směsi kyselin vedle nitroglycerinu (který je hlavně v emulsi a z části v roztoku) rozpuštěny dinitráty glycerinu, t. zv. dinitroglyceriny, a smíšené estery kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Tyto látky postupně reagují s kyselinou dusičnou v nitrační směsi za dalšího vzniku nitroglycerinu. Tento proces **dodatečného vylučování nitroglycerinu** však trvá poměrně dlouho, takže nemůže být zařazen do vlastní nitrace.

Nitracce musí být ukončena v krátkém čase (podrobnosti o tomto procesu jsou uvedeny na str. 47) Některé metody (Nathan, Rintoul a Thomson) upouštějí z různých důvodů od možnosti získání těchto esterů a opomíjejí využití dalšího vylučování nitroglycerinu (str. 53).

Trvání periodické nitrace závisí hlavně na chladicí ploše provozního zařízení a na teplotě chladicí kapaliny. Záleží také na množství glycerinu. Nitracce trvá průměrně 20 minut, je-li teplota chladicí vody 10 - 12 °C a teplota v nitrátoru 30 °C.

Těž počáteční teplota nitrační směsi má vliv na trvání nitrace. Čím je nižší, tím rychleji se může přivádět glycerin. Proto v zimě nitracce probíhá rychleji. V nitrátorech s mechanickým mícháním, jakých se používá v Americe, se znitruje šarže 500 kg glycerinu za 50 minut.

## Oddělování nitroglycerinu od kyselin

Původně se nitroglycerin odděloval od kyseliny vypouštěním obsahu nitrátoru do velkého přebytku vody v dřevěné kádi, vyložené olovem. Potom se vodný roztok v horní vrstvě dekantoval. Byl to způsob obtížný a nebezpečný, protože ředěním se vyvinulo mnoho tepla. Metody se nemohlo trvale používat ani z ekonomických důvodů, ježto znemožňovala získávání odpadní kyseliny. Později se začal nitroglycerin sbírat lžící s povrchu odpadní kyseliny, až se konečně vyvinuly moderní metody.

Po ukončení nátoku glycerinu se obsah nitrátoru ještě několik minut míchá. Pak se buď nechá v nitrátoru, který v této fázi plní funkci separátoru, nebo se vypouští do zvláštního separátoru. Při kontinuální nitracce se používá kontinuálních separátorů.

Všechny metody oddělování nitroglycerinu od kyseliny využívají rozdílu specifických vah obou kapalin: Brzy se zjistilo, že čistota použitých surovin má vliv na rychlost dělení obou vrstev. Bylo dokázáno, že nepříznivý vliv mají mastné kyseliny, které často znečišťují glycerin. Rychlost dělení dvou

kapalných fází se též zpomaluje vlivem drobné krystalické sraženiny síranů olova příp. železa, suspendovaných v odpadní kyselině. Škodlivě též působí různé koloidní složky, obsažené v glycerinu a v kyselině. Normálně nesmí dělení fází trvat déle než 20-30 minut. Nepříznivé podmínky mohou separaci prodloužit dokonce až na několik desítek hodin. V takovém případě může být separace nebezpečná. Historie uvádí několik velkých výbuchů nitroglycerinu (v letech 1904-1912) při separaci. Příčinou výbuchů byl většinou rozklad nitroglycerinu, způsobený dlouhotrvajícím stykem s odpadní kyselinou při pomalé separaci.

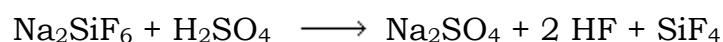
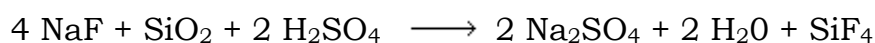
Mnoho úsilí si vyžádaly pokusy o urychlení dělení nitroglycerinu od kyseliny. Bylo zjištěno, že separaci lze urychlit několikerým způsobem.

1. Použitím nízkých separátorů velkého průřezu, aby dráha kapiček nitroglycerinu byla co nejkratší.

2. Probíhala-li nitrace za nízké teploty (na př. 12-15 °C), je žádoucí zvýšit teplotu ke konci nitrace na 18-20 °C, čímž se urychlí dělení vrstev.

3. Bylo potvrzeno, že přídavek některých látek do emulze nitroglycerinu v kyselině urychluje dělení fází. Prvý pokus provedl Naoum (1904), který ke konci nitrace přidával nepolární látky, nepodléhající nitraci (na př. parafinový olej, vaselinu) v množství 0,05 - 0,2 % na váhu glycerinu. Dosáhl zřetelného urychlení separace. Parafinový olej zůstává v nitroglycerinové vrstvě a odstraní se později při promývání nitroglycerinu vodou. Tímto způsobem se podařilo v továrně v Krümmelu zkrátit dobu separace na polovinu. Přídavkem 100 ml parafinového oleje do reakční směsi 250 kg glycerinu a 1600 kg nitrační kyseliny se separace zkrátila z 30-40 na 15-20 minut.

Továrna "Dynamite" ve Wilmingtonu (1905) doporučovala k urychlení separace fluorid sodný. Fluorid sodný byl zvolen za předpokladu, že rychlé separaci brání přítomnost kyseliny křemičité a křemičitanů v nitrační směsi. Odstranění těchto nečistot mělo být provedeno jejich vázáním vznikajícím fluorovodíkem na fluorid křemičitý. Fluorid křemičitý nepochybně separaci urychluje, avšak příčiny jsou poněkud jiné, než uvádí vynálezce. Zjistilo se (práce Rheinische Dynamitfabrik, Opladen, 1912), že chemicky čistý fluorid sodný celkem nemá na rychlost dělení fází vliv, kdežto technický produkt, obsahující kysličník křemičitý a křemičitany, separaci podporuje. Činidlem urychlujícím dělení je tedy zřejmě fluorid křemičitý  $\text{SiF}_4$ , jenž stoupá k povrchu kapaliny a v podobě bublinek strhuje s sebou nitroglycerin. Patent založený na těchto pokusech navrhuje přidávání směsi fluoridu sodného s kysličníkem křemičitým nebo fluorokřemičitan sodný. V obojím případě se tvoří fluorid křemičitý podle této reakce :



Fluorovodíku vznikajícího podle druhé rovnice se ještě může využít. Přidáním kysličníku křemičitého vzniká opět fluorid křemičitý. Podle patentu se k šarži 150-200 kg glycerinu přidá ke konci nitrace asi 30 g směsi NaF + SiO<sub>2</sub>. Předčasné přidávání této směsi je bezúčelné, protože vzduch unáší vytvořený fluorid křemičitý a odstraňuje jej tak ze systému.

Nalezly se též jiné možnosti. Westphalisch Anhaltische A.G. (1911) navrhuje přidávání mastku v množství 0,02-0,05 %. Další návrhy obsahuje patent Carbonit A.G. v Hamburgu (1925), podle kterého se do nitrační směsi přidává močovina, acetamid nebo dikyandiamid v množství asi 1 % (počítáno na glycerin). Tyto látky se při styku s kyselinou rozkládají na plynné produkty, které usnadňují separaci podobně jako fluorid křemičitý.

Mojsak a Grigorjev (1934) kvantitativně stanovili vliv různých příměsí na rychlost separace nitroglycerinu a odpadní kyseliny. Zjistili, že přítomnost 0,5 % síranu železnatého nebo síranu olovnatého prodlouží separaci o polovinu.

Dokázali též vliv složení odpadní kyseliny. Nejrychleji probíhalo dělení při nitrační směsi tohoto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 17 %

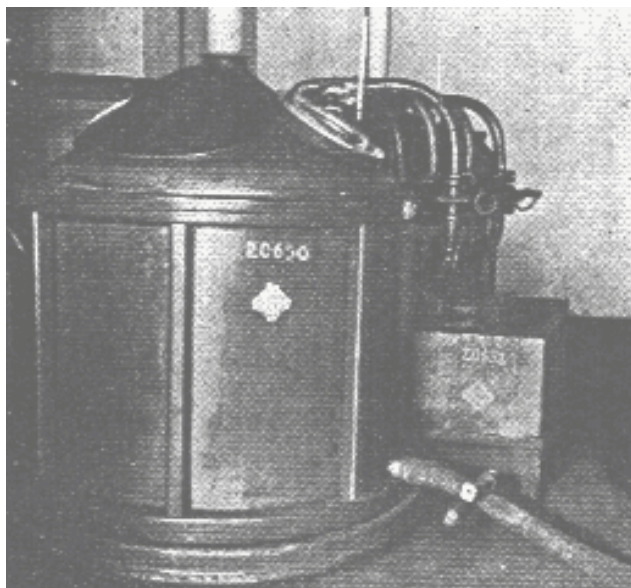
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 70 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 13 %

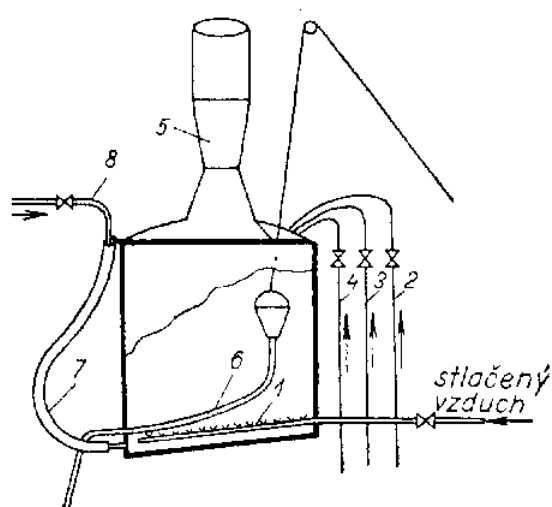
### **Čištění nitroglycerinu**

Nitroglycerin obsahuje ještě po separaci asi 10 % kyseliny. Složení kyseliny v nitroglycerinu je jiné než složení kyseliny oddělené v separátoru, protože nitroglycerin absorbuje silněji HNO<sub>3</sub> než H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Poměr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> k HNO<sub>3</sub> v odpadní kyselině je 9 : 1, kdežto poměr v kyselině absorbované nitroglycerinem se blíží 1 : 4.

Většina kyseliny absorbované nitroglycerinem se odstraní při prvním promytí nitroglycerinu. K prvnímu praní se používá chladné vody (asi 1 °C teplé), obvykle v objektu nitrace. První praní nestačí a nelze se jím proto spokojit. Stopy absorbované kyseliny se špatně odstraňují. Nitroglycerin promytý teplou vodou se proto ještě pere zředěným (2-4%) roztokem uhličitanu sodného, teplou vodou a nakonec chladnou vodou. Teplá voda a roztok uhličitanu sodného musí mít takovou teplotu (na př. 60 - 70 °C), aby teplota v pračce byla vyšší než 45 - 50 °C. Praní čili t. zv. stabilisace se provádí v odděleném objektu, kam nesmějí pronikat kyselé páry z objektu nitrace.



Obr. 7. Pračka nitroglycerinu



Obr. 7a. Schema pračky nitroglycerinu

Promývání nitroglycerinu je jednoduchá a bezpečná operace, ale přesto jsou známy případy, kdy došlo k výbuchu právě v promývacích aparátech (pračkách). Havárie byly neočekávané, protože k promíchávání nitroglycerinu s vodou nebo roztokem sody se od počátku používalo tlakového vzduchu. Nehrozilo tedy nebezpečí tření kovových součástí. Roku 1903 bylo zaznamenáno jen v Anglii 9 výbuchů praček. Rozborem havárií se zjistilo, že pravděpodobnou příčinou několika z nich bylo tření nitroglycerinu v kohoutech na boku praček, které sloužily k vypouštění kapaliny. Pravděpodobné příčiny několika dalších výbuchů byly rovněž vyšetřeny: Přívodní trubka stlačeného vzduchu byla volně položena na dně aparátu. Průchodem stlačeného vzduchu mohlo dojít k pohybu trubky, která nárazy na stěny aparátu způsobila výbuch nitroglycerinu. Proto se v moderních konstrukcích praček nepoužívá k vypouštění kapalin kohoutů a potrubí přívodu stlačeného vzduchu je pevně připojeno ke dnu aparátu.

Nejpoužívanější typ pračky k promývání nitroglycerinu je znázorněn na obr. 7 a schema je na obr. 7a. Aparát tvaru válcovité nádoby bývá z olověného plechu. Trubkou 1 se přivádí stlačený vzduch k míchání, 2 je přívod chladící vody, 3 je přítok teplé vody a 4 přívod roztoku uhličitanu sodného. Pračka je přikryta kuželovitým víkem s komínkem 5, který odvádí kyselé páry při prvním praní nitroglycerinu nebo páry nitroglycerinu při promývání za tepla. Pryžová hadice 6, zakončená nálevkou, je určena k dekantaci horní vrstvy kapaliny. Roku 1894 se stal zajímavý případ. Přetrhl se provaz, kterým byla připevněna těžká olověná nálevka, vážící přes 10 kg. Nálevka spadla do vyhřátého (asi 50 °C teplého) nitroglycerinu a způsobila výbuch. Od té doby se používá nálevek z tenkého cínovaného, měděného nebo mosazného plechu. Nálevka je upevněna na provaze vedeném přes kladku pod stropem.

Spodní vrstva - nitroglycerin se vypouští pryžovou hadicí, která se udržuje v horní poloze zavěšením (výpust je uzavřena) na háček u horního okraje aparátu. Při vypouštění nitroglycerinu se hadice spustí dolů. Během praní nitroglycerinu se do hadice 7 přivádí stlačený vzduch (potrubím 8), který vyplaví zbytky nitroglycerinu z nejnižší části hadice zpět do aparátu. Pračka musí být vybavena teploměrem (na schematu není znázorněn), aby se dala kontrolovat teplota nitroglycerinu. Aparát musí mít co největší průměr - ne menší než výšku. Při tomto tvaru probíhá oddělování nitroglycerinu od vody rychle může trvat 10 - 15 vteřin. (Pokusy ukázaly, že při výšce kapaliny 70 cm trvá dělení asi 30 vteřin a při výšce 47 cm asi 10 vteřin).

Používá-li se k promývání tvrdé vody, může se v pračce usazovat uhličitán vápenatý a zalepovat otvory vzduchového potrubí. Nebezpečí manipulace s nitroglycerinem se může zvýšit, protože uhličitán vápenatý je tvrdý a má drsný povrch. Tření o drsnou plochu je daleko nebezpečnější než při hladkém povrchu čistého olova. Tvrdá voda, určená k promývání, se proto musí předem změkčovat. Zásadně se musí používat čisté vody.

Jacqué (1910) uvádí případ z dynamitky v Mexiku, kde vznikaly značné potíže při výrobě nitroglycerinu tím, že nebylo možno dosáhnout jeho stability 15 minut při Abelově zkoušce za teploty 76 °C. Soustavné pokusy ukázaly, že příčinou špatné stability nitroglycerinu byla přítomnost organických nečistot ve vodě, která obsahovala chaluhy a plankton. Pečlivým čištěním vody se podařilo tyto potíže odstranit.

Různé továrny používají různých method čištění nitroglycerinu. Marshall (1917) uvádí popis způsobu, zavedeného v britských továrnách. **První praní vodou** se opakuje třikrát při teplotě 18 °C. Nakonec se pere po čtvrté sodovým roztokem. Potom se nitroglycerin vypouští žlabem ke **konečnému praní** při teplotě 30 °C (teplota uvnitř v aparátu). Konečné praní se skládá z pěti fází :

- I. 15 minut roztokem 3,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- II. 30 minut roztokem 3,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- III. 45 minut roztokem 3,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- IV. 15 minut změkčenou vodou,
- V. 15 minut změkčenou vodou.

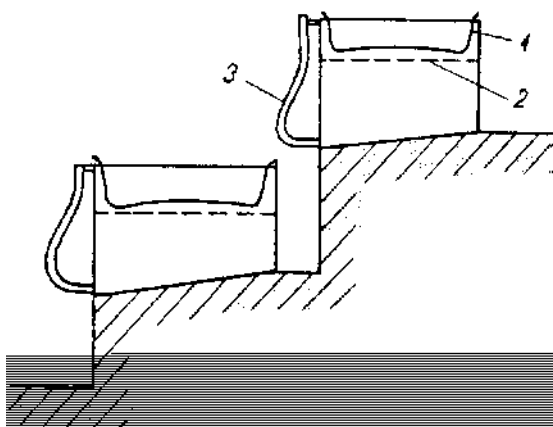
Množstvím vody nebo roztoku bývá v poměru 2,5 váhových dílů na 1 díl nitroglycerinu.

Podle Naouma následuje po prvním promývání chladnou vodou (15 °C) několikrát promývání vodou, do niž se v pravidelných intervalech přidává větší množství teplé vody. Tak se promývá nitroglycerin 3 - 4krát, až se při

posledním praní dosáhne teploty 40 °C. Každé praní trvá 5 minut a skládá se z energického promíchávání nitroglycerinu s vodou a z dekantace vody.

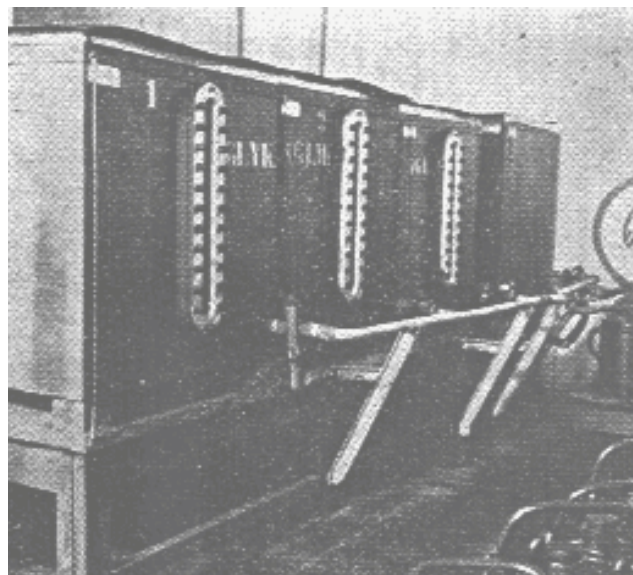
Následuje promývání 2 - 3 %ním roztokem uhličitanu sodného o teplotě asi 70 °C. Po napuštění roztoku do aparátu s nitroglycerinem má obsah teplotu asi 50 °C Při každé operaci se obsah promíchává s roztokem uhličitanu sodného po 15-20 minut, načež se roztok dekantuje. Dekantovaný roztok musí mít alkalickou reakci (zkouška fenolftaleinem). Není-li tomu tak, musí se praní roztokem uhličitanu sodného opakovat.

Nitroglycerin vypraný roztokem uhličitanu se dále promývá nejprve vodou teplou 50-70 °C a na konec chladnou vodou, aby se úplně odstranil uhličitan sodný. Dlouhodobé působení uhličitanu sodného může zmenšovat výtěžky nitroglycerinu zmýdlením esterově vázaných skupin. Proto se uhličitan sodný musí dokonale odstraňovat.



Obr. 8. Schema zařízení k filtraci nitroglycerinu flanelem:

1 - flanel, 2 - podložné síto, 3 - pryžová hadice



Obr. 9. Celkový pohled na filtraci nitroglycerinu (podle Naouma)

Vypraný nitroglycerin musí mít neutrální reakci (zkouška zvlhčeným lakmusovým papírkem). Je-li určen k výrobě průmyslových trhavin, které se brzy spotřebují, bývá v některých zemích zkouška lakmusovým papírkem považována za dostačující kritérium čistoty výrobku. U nitroglycerinu pro výrobu bezdýmného prachu nebo trhavin, určených k dalekému transportu, se musí stanovit stabilita Abelovým testem. Německé předpisy vyžadují, aby nitroglycerin pro bezdýmné prachy odolával zkoušce zinečnatým jodoškrobovým papírkem nejméně 20 minut při teplotě 82 °C. Nitroglycerin k výrobě trhavin musí vydržet při méně citlivém testu draselným jodoškrobovým papírkem alespoň 10 minut při teplotě 72 °C:

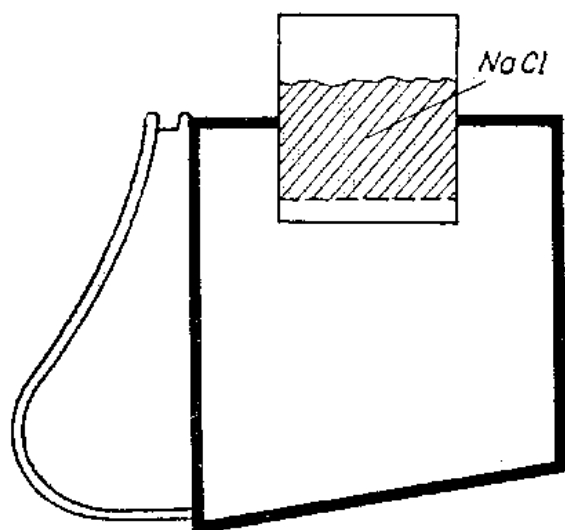
Nelze-li vyrobit dostatečně čistý nitroglycerin obvyklým praním uhličitanem sodným, doporučuje se dodatečné praní roztokem uhličitanu sodného (2-3 %) s přídavkem siřičitanu sodného (0,1-0,2 %). Siřičitan sodný je zvláště účinný tehdy, když je nitroglycerin znečištěn tetranitromethanem, pocházejícím z nitrační směsi připravené z odpadní kyseliny po výrobě tritolu (viz též str. 33).

### Filtrace nitroglycerinu

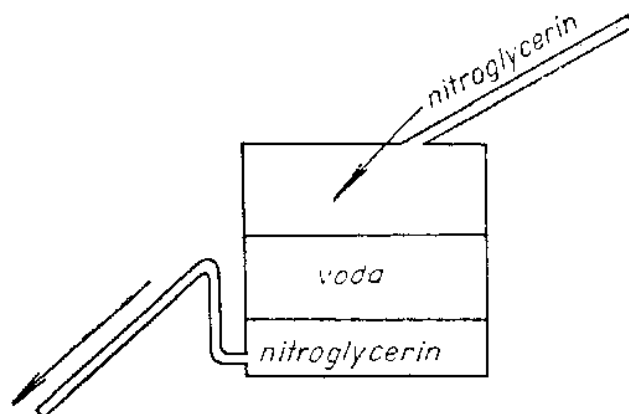
Promytý nitroglycerin bývá zakalený, protože ještě obsahuje vodu ve formě emulze a trochu mechanických nečistot. Tyto nečistoty i s vodou se obvykle odstraňují tak, že se nitroglycerin filtruje přes vlněnou tkaninu (flanel). Tkanina může být volně posypána vrstvou krystalické kuchyňské soli, aby lépe zadržovala vodu. Voda se též může oddělit stáním. Vylučuje se na povrchu a tvoří oka, která lze sbírat lžící. Matná kapalina se vyjasní.

Filtrovaný nitroglycerin, který bývá ještě zakalen vodou, se ponechává den nebo několik dní v klidu. Produkt se za tuto dobu vyjasní a obsah vody klesne na 0,3-0,4 % (přímo po filtraci jí obsahuje 0,5 %).

Filtrační zařízení jsou olověné kádě, sestavené ve 2-3 stupních nad sebou (obr. 8 a 9). Do nejvýše umístěných filtrů se žlabem přivádí čerstvě promytý nitroglycerin. Spodní filtry jsou kryty mosazným pletivem, na němž je položen flanel. Z horních filtrů na spodní přitéká nitroglycerin pryžovými hadicemi, uzavíranými mechanicky (dřevěnou tlačkou) nebo zavěšovanými v určité výši háčky, které jsou upevněny na hadicích.



Obr. 10. Schema filtrace nitroglycerinu vrstvou kuchyňské soli



Obr. 11. Schema zařízení, zabráňujícího přenos detonace



Některé továrny používají ebonitových kohoutů. Kameninové kohouty se nepovažují za dosti bezpečné. Existují též zařízení k filtraci nitroglycerinu tlustou vrstvou kuchyňské soli (obr. 10).

Filtrační zařízení je obvykle umístěno ve zvláštním objektu, který je zároveň meziskladem vyrobeného nitroglycerinu.

Nitroglycerin se zde váží na váze, konstruované bez ocelových součástí, a pak se expeduje k dalšímu zpracování.

### **Doprava nitroglycerinu v prostoru továrny**

Nitroglycerin se po prvním praní dopravuje z objektu nitrace ke stabilisaci olověným kanálkem podoby žlabu s dvojitým dnem, vyhřívaným v zimě teplou vodou. Teplota žlabu se kontroluje teploměry. Žlab bývá krytý impregnovaným plátnem nebo dřevěnými deskami, aby byl nitroglycerin chráněn před mechanickým znečištěním. Žlab má mírný sklon, takže kapalina teče samospádem. Protože je nebezpečí výbuchu a přenosu detonace i do druhého objektu používá se k přerušení detonační vlny různého zařízení:

1. Žlab bývá několikrát zalomený. Kapalný nitroglycerin detonuje dosti obtížně a je proto pravděpodobné, že se detonace v některém ohybu přeruší.
2. Část žlabu mezi objekty může být nahrazena asi 1 m dlouhou pryžovou hadicí nepatrného průměru (asi 10 mm). Nitroglycerin v hadici tak nepatrného průměru obtížně detonuje. Může se tedy v tomto místě přerušit detonace.
3. V nitroglycerinovém potrubí je zapojeno zařízení k přerušení detonační vlny.



Obr. 12. Doprava nitroglycerinu v závodě

Zařízením k přerušení detonace je olověná skříň (obr. 11), naplněná do 1/2 nebo do 2/3 vodou. Nitroglycerin se hromadí na dně skříně a sifonem odtéká ze spodu dále. Tímto zařízením je přerušován souvislý proud nitroglycerinu. Obě části jsou odděleny vrstvou vody, takže detonace nemůže přeskočit z jedné větve do druhé.

Odborná literatura doporučovala jistou dobu ruční přenášení nitroglycerinu mezi objekty v ebonitových nebo mosazných nádobách. Prakticky se však ukázalo, že toto přenášení zavinilo mnoho katastrof, na př. upadnutím, klopýtnutím nebo uklouznutím dělníka, nesoucího nitroglycerin.

Stabilisovaný produkt se dopravuje do objektu v nichž se provádí konečné čištění (na př. filtrace přes flanel), většinou potrubím. Pro zvýšení bezpečnosti se nejdříve vytvoří injektorem emulze nitroglycerinu ve vodě nebo ve vodném roztoku uhličitanu sodného a tato emulze se dopravuje. Doporučuje se použít k tomuto účelu elektricky vodivé pryžové hadice. Uzemněním se odstraní nebezpečí vzniku statické elektřiny, která by mohla vzniknout při průtoku nitroglycerinu nevodivým materiálem, jakým je obyčejná pryž.

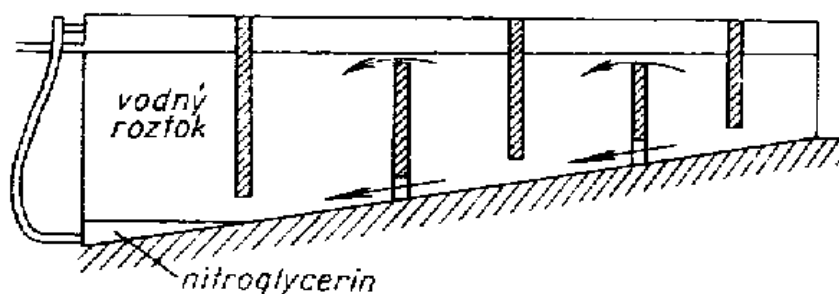
Z bezpečnostních důvodů nesmí být poměr vody k nitroglycerinu menší než 3 : 1. Při poměru 1,5 : 1 může emulze detonovat, což dokázal Médard (1953) - viz pokusy uvedené na str. 31.

Důležité je, aby emulze byla stálá a nerozvrstvovala se. Doporučuje se proto přidávat povrchově aktivní činidla. Desseigne (1953) navrhuje používání neionisovaných emulgátorů, připravených kondensací ethylenoxydu s vyššími alkoholy (na př. s cetylalkoholem, olejovým alkoholem). Přídavkem ochranných koloidů typu tylosy (karboxymethylcelulosa) lze značně zmenšit množství používaných povrchově

aktivních látek. Do vody se může na př. přidávat 0,5 % emulgátoru a 0,2 % tylosy. Uvedený typ emulgátoru (podle Tranchanta, 1953) v množství 0,5 % nebo méně stabilitu nitroglycerinu nezhoršuje.

Emulze nitroglycerinu se hromadí v zásobnících - separátorech, v nichž se rozvrství tak, že voda je v horní vrstvě. Nitroglycerin se vypouští spodem na filtry.

Vyčištěný, stabilisovaný a filtrovaný nitroglycerin se převáží ze skladu do dalších objektů ke zpracování na dynamity a bezdýmné prachy. Produkt určený k výrobě prachů může být transportován stejným způsobem jako vodná emulze potrubím. Suchý nitroglycerin (pro výrobu dynamitů) se převáží ručně. Doprava se pokud možná musí zmechanizovat. Konve s nitroglycerinem se převážejí na vozíku odpruženém pryžovými koly. Vozík se pohybuje po dřevěné, asfaltové nebo betonové cestě, spojující oba objekty (obr.12).



Obr. 13. Schema labyrintového usazováku na odpadní vody

### Využití stabilizačních vod.

Voda i roztok sody strhávají při promývání určitou část nitroglycerinu. Dříve se odpadní vody vypouštěly do řeky nebo do rybníků, kde se nitroglycerin pomalu rozkládal hlavně působením slunečních paprsků ve vodném prostředí. Rozklad za těchto podmínek je však velmi pozvolný. Někdy může dojít k většímu nahromadění nitroglycerinu, které pak bývá příčinou neštěstí. Naoum popisuje výbuch nitroglycerinu shromážděného u břehu řeky poblíž ústí kanalizace. Od břehu odplouvala loďka. Veslař narazil oplechovaným veslem o skalnatý břeh, načež došlo k výbuchu, který jej usmrtil a zničil loď.

Odpadní vody se proto nyní svádějí do zvláštních olověných usazováků, které mají tvar koryta s příčnými přepážkami - t. zv. labyrintů (obr.13). Protékají dlouhou drahou a kapky nitroglycerinu klesají ke dnu labyrintu. V labyrintu se kyselá voda (z prvního praní) mísí a roztokem sody. Po konečném praní má roztok v labyrintu neutrální nebo slabě kyselou reakci. Nitroglycerin stéká po šikmém dnu labyrintu, vybírá se odtamtud a

dopravuje se k stabilisaci. Nitroglycerin se vypouští obvyklým způsobem pryžovou hadicí, pokud možná bez kameninového kohoutu.

Sedimentovaný nitroglycerin se stabilisuje praním a filtrací obvyklými methodami. Z odpadních vod se získá asi 1 % celkové produkce nitroglycerinu.

Odpadní vody vytékají z usazovacích labyrintů do jámy a vápencem a odtamtud, již neutralisované, do řeky nebo do rybníka. Tato odpadní voda však ještě obsahuje značné množství iontů  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , jejichž využití bylo zkoušeno.

Jeden z patentů továrny Dynamite A.G. v Hamburgu (1918) navrhuje neutralisaci vod amoniakem s následujícím odpařením. Na každých 100 kg nitroglycerinu lze získat asi 8 kg směsi dusičnanů se sírany v poměru 7 : 3, kterých se mělo používat jako umělého hnojiva.

### **Odpadní kyselina**

Odpadní kyselina obsahuje po separaci nitroglycerinu tyto složky:

1. nitroglycerin, 2. dinitroglycerin, 3. smíšené estery kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Poslední dva druhy esterů (druhý a třetí) zvolna reagují s kyselinou dusičnou, která je obsažena v odpadní kyselině. Vznikají další podíly nitroglycerinu, který se vylučuje na povrchu kyseliny.

Příčiny vylučování nitroglycerinu z odpadní kyseliny mohou být i jiné, a to při separaci nitroglycerinu ihned po nitraci. Nitruje se obvykle při teplotě 25 až 30 °C. Odpadní kyselina však po skončení nitrace vychladne na 15 °C i méně - hlavně v zimních měsících, a ochlazením se vyloučí část nitroglycerinu, rozpuštěného v kyselině.

Z odpadní kyseliny se vyloučí asi 2 % nitroglycerinu z celkového objemu výroby.

Rychlost odlučování nitroglycerinu závisí nejen na reakční rychlosti dodatečné esterifikace, ale i na čistotě použitého glycerinu a nitrací směsi. Vylučování nitroglycerinu z odpadní kyseliny může trvat několik dní a kyselina zdánlivě zbavená nitroglycerinu se stává zdrojem nebezpečí. Nebezpečí vyplývá z toho, že nitroglycerin při dlouhodobém (na př. několikadenním) styku s kyselinou se rozkládá. Hlavně v letních měsících dochází k výbuchům nitroglycerinu, vyloučeného na povrchu kyseliny.

Usazování probíhá ve zvláštním objektu. Shromažďuje se tam ve zvláštních olověných kádích kyselina odpadající za několik dní. Káď musí mít takový obsah, aby se do ní vešla kyselina z celodenní výroby oddělení nitrace.

Nitroglycerin vylučující se na povrchu kyseliny lze sbírat hliníkovou lžící (starý způsob) nebo vytěsňováním obsahu kádě ze spodu odpadní kyselinou (smíšený způsob, str. 56). Odpadní kyselina zbavená nitroglycerinu však není manipulačně zcela bezpečná, protože stále zůstává určitá pravděpodobnost dalšího vylučování nitroglycerinu.

Odpadní kyselina (uvažujeme-li pouze anorganické složky) má toto složení:

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| HNO <sub>3</sub>               | 9-14 %  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 70-75 % |
| H <sub>2</sub> O               | 15-17 % |

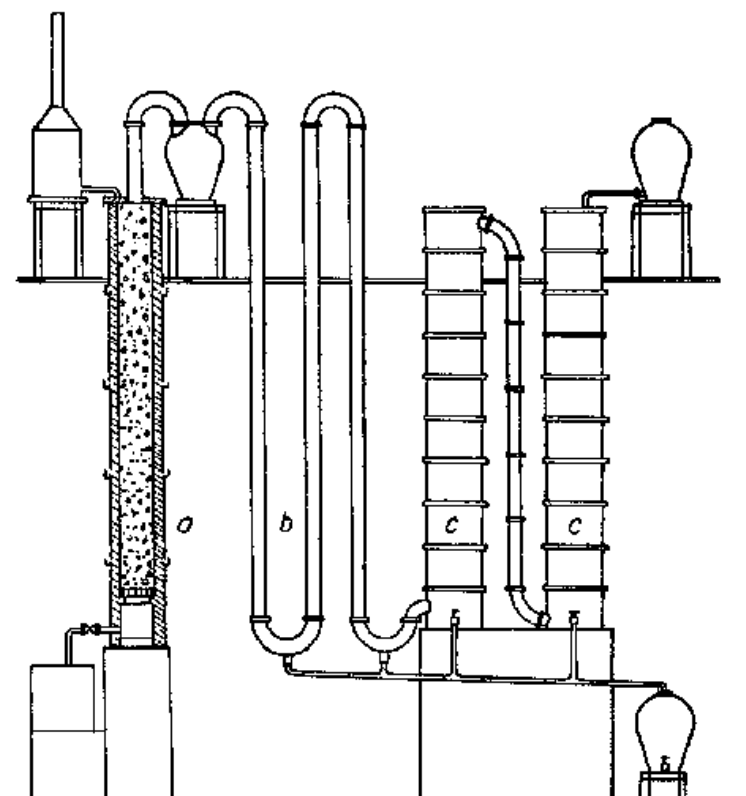
Specifická váha je 1,74 - 1,76 g cm<sup>3</sup>.

Odpadní kyselina se pak zpracovává denitrací, tedy rozdělením kyseliny dusičné a kyseliny sírové (str. 48). Musí se také dbát, aby se odpadní kyselina denitrovala co nejdříve po odloučení zbytků nitroglycerinu.

Nathan, Thomson a Rintoul (1903) navrhli pro zvýšení bezpečnosti manipulace s odpadní kyselinou ihned po separaci nitroglycerinu přidávat do kyseliny určité množství vody. Ředěním vodou se zlepší rozpustnost nitroglycerinu v kyselině. Ztráty produktu jsou větší, protože vyloučení není úplné. Zvýší se však bezpečnost manipulace s odpadní kyselinou a ušetří se investice na zařízení odlučovací stanice nitroglycerinu.

Původně se ke kyselině přidávala 2 % vody, a proto se při teplotě 10-15 °C nevylučoval z kyseliny nitroglycerin. Roku 1906 explodoval při dopravě zásobník této kyseliny. Pokusy byly obnoveny a zjistilo se, že se nitroglycerin může vyloučit i z takto zředěné kyseliny, klesne-li její teplota pod 10 °C. Začalo se tedy přidávat 5 % vody, což zabraňuje vylučování nitroglycerinu z odpadní kyseliny i při teplotě 0 °C.

Vylučování nitroglycerinu v odpadní kyselině se ředěním vodou nezabraňuje pouze zvýšením rozpustnosti nitroglycerinu v kyselině. Renner a Helle experimentálně dokázali (1926), že ředění kyseliny vodou způsobuje též posunutí rovnovážného stavu mezi dinitroglycerinem a nitroglycerinem i kyselinou tak, že dinitroglycerin se dále nenitruje a nevzniká tedy trinitrát.



Obr. 14. Schema aparatury na denitraci odpadní kyseliny:

a - denitrační kolona, b - vzdušný chladič, c - absorpční věž

Odpadní kyseliny z výroby nitroglycerinu se nepoužívá k přípravě nové nitrační směsi, protože obsahuje mnoho organických látek. Použití k jakékoliv nitraci se nedoporučuje. Rozklad těchto produktů během nitrace může znesnadnit ovládání procesu a snadno způsobit havárii.

**Denitrace odpadní kyseliny.** Odpadní kyselina přitéká shora do denitrační kolony. Kolona může být litinová, vyložená kyselinovzdornými cihlami, z ferosilicia nebo jiného kyselinovzdorného materiálu, jako je na př. volvická láva. Denitrační kolona je vyplněna Raschigovými kroužky nebo úlomky porcelánu. Spodem věže je protiproudem ke kyselině přiváděna přehřátá pára teplá 300-350 °C, se vzduchem. Kyselina dusičná destiluje zároveň s kysličníky dusíku, vznikajícími oxydací organických látek, které jsou obsaženy v kyselině. Páry kyseliny dusičné, vodní, pára a kysličníky dusíku procházejí kameninovým nebo lépe ferosiliciovým chladičem, ve kterém část par kondensuje. Vzduch podporuje oxydaci kyseliny dusité na kyselinu dusičnou. Nezkapalněná část kysličníku dusičitého prochází dále absorpční věží, zkrápěnou zředěnou kyselinou dusičnou, kde se tvoří max. 60 %ní kyselina dusičná.

Kyselina sírová, zbavená kyseliny dusičné a kysličníků dusíku, vytéká spodem věže.

Zařízení vyrábí 90 %ní kyselinu dusičnou a 70 %ní kyselinu sírovou. V absorpčních věžích vzniká 30-60 %ní kyselina dusičná.

Denitrační aparatura na odpadní kyselinu (obr.14) může mít denní kapacitu od 5 do 25 tun kyseliny (podle rozměrů zařízení).

## **Suroviny k výrobě nitroglycerinu**

### **Glycerin**

Bylo již uvedeno, že čistota glycerinu má vliv hlavně na jakost a bezpečnost výroby nitroglycerinu. Dnes se vyrábí t. zv. dynamitový glycerin. Je to produkt velmi čistý, bezvodý, několikrát destilovaný za vakua. Je určen k výrobě nitroglycerinu. Glycerin většinou pochází z hydrolysy tuků. Za první světové války byl z nedostatku tuků průmyslově vyráběn glycerin fermentací cukru. Fermentační glycerin není příliš vhodný pro výrobu nitroglycerinu, protože obsahuje určité vedlejší produkty, které se nevyskytují v glycerinu z hydrolysy tuků. Výtěžky nitroglycerinu z fermentačního glycerinu jsou proto poněkud menší než z glycerinu vyrobeného hydrolysou. Hlavní příměsí fermentačního glycerinu je trimethylenglykol (str. 92), který dává výbušný ester kyseliny dusičné podobně jako glycerin. Za jeho přítomnosti je třeba udržovat nižší teplotu než při nitraci glycerinu připraveného hydrolysou. Proto se při nitraci fermentačního glycerinu doporučuje zvlášť pečlivě sledovat nitrační teplotu.

**Dynamitový glycerin** je čirá a velmi viskosní kapalina, která může být bezbarvá, nažloutlá nebo i jasně hnědá. Intensita barvy nemá rozhodující význam, přestože světlejší glycerin je k nitraci vhodnější. Dynamitový glycerin má obvykle slabou charakteristickou vůni, připomínající karamel.

Dynamitový glycerin musí odpovídat těmto podmínkám (podle údajů z různých zemí):

1. barva: pokud možno jasná ,
2. vůně: při zahřátí na 100 °C nesmí glycerin ostře páchnout ,
3. specifická váha: při teplotě 15 °C nejméně 1,262 g cm<sup>3</sup>,
4. reakce: neutrální ,
5. obsah glycerinu: nejméně 98,5 - 99 %,  
obsah vody: nejvýše 1 %,
6. minerální látky: nejvýše 0,05-0,15 %,
7. netěkavé organické látky: nejvýše 0,1-0,15 %,

8. sacharidy, bílkoviny a jiné dusíkaté sloučeniny, akroleiny, siřičitany a siřičitany nesmějí být přítomny, kdežto arsen a vápenaté, hořečnaté a amonné soli mohou být přítomny ve stopách stejně jako chloridy (nejvýše 0,01 %, počítáno na NaCl) a sírany,

9. přítomnost olejů a tuků, t. j. glyceridů mastných kyselin, je nepřipustná (podle amerických norem se připouští takové množství tuků, aby se k jejich hydrolyse spotřebovalo nejvýše 0,1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), což platí i o mastných kyselinách.

Nejdůležitější zkouškou jakosti glycerinu, vyhověl-li již analyticky, je laboratorní pokusná nitrace. Provádí se za podmínek pokud možná podobných provozní nitraci. Při laboratorní nitraci se musí sledovat průběh teploty, rychlost rozdělávání nitroglycerinu a kyseliny, hranice obou fází a pod.

Po separaci a promytí stejným způsobem jako v provozu se zjistí výtěžek který musí být :

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| při teplotě nitrace 30 °C | 225 - 226 % |
| 15 °C                     | 228 - 229 % |

K pokusné nitraci se zpravidla používá aparátu Schlegelova-Novakova (1906), který je imitací provozního nitrátoru, nebo Hoffwimmerovy nitrační byrety (1912). Lze též použít normálního laboratorního zařízení s mechanickým míchadlem.

## **Kyseliny**

Kyseliny určené k nitraci glycerinu musí být pokud možná čisté. **Kyselina dusičná** (spec. váha 1,50 g  $\text{cm}^3$ ) nesmí obsahovat více než 1 %  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

**Kyselina sírová** (spec. váha 1,84 g  $\text{cm}^3$ ) a oleum (20-25%ní) nesmí pokud možno obsahovat sírany olova a železa, které znesnadňují separaci nitroglycerinu. Protože technická kyselina obvykle těmto podmínkám nevyhovuje, doporučuje se skladovat kyselinu sírovou i oleum ve zvláštních ocelových zásobnících, které zároveň mají funkci usazováků. Kyselina se čerpá z horní části zásobníků, aby usazeniny síranů olova a železa zůstaly na dně.

Aby se nečistoty mohly usazovat, skladuje se též nitrační směs v podobných zásobnících.



# Popis výrobních method nitroglycerinu

## Starší metody

První popisované výrobní metody nitroglycerinu byly založeny na primitivním dávkování menších množství (na př. 350 g) glycerinu do směsi kyseliny sírové s kyselinou dusičnou v litinovém hrnci. Hrncel byl umístěn ve větší kameninové nádobě, určené k chlazení ledem a vodou. Obsah se míchal ručně železnou tyčí. Po ukončení nitrace nebo při nebezpečí rozkladu se obsah hrnce vylil do vody s ledem. Voda se dekantovala a trhací olej se vypral. Připravoval se tak nitroglycerin ve výtěžku asi 200 %.

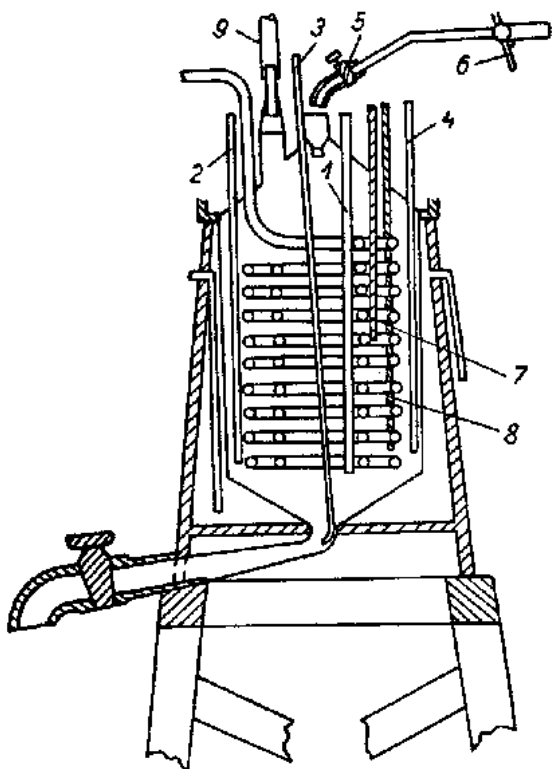
V těchto dobách se nezdařilo sestrojít zařízení, které by umožnilo rychlé a správné odvádění tepla, vznikajícího při nitraci. Bouthmy a Faucher (1872 až 1875) se pokusili odstranit potíže úpravou tohoto technologického procesu rozdělením nitrace do dvou stupňů. V každém stupni se uvolňuje určité menší množství tepla. Celkové množství tepla uvolněného při nitraci je součtem tepelného efektu obou fází.

Bouthmy a Faucher navrhli tento postup:

1. Rozpuštění glycerinu v kyselině sírové za vzniku kyseliny glycerinsulfonové.
2. Přidávání kyseliny dusičné do připraveného roztoku glycerinu v kyselině sírové (1).

Nejvíce tepla se uvolňuje při poměrně bezpečném procesu (1). Vlastní nitrací (2) vzniká poměrně málo tepla, takže i při použití primitivních method chlazení lze snadno regulovat teplotu.

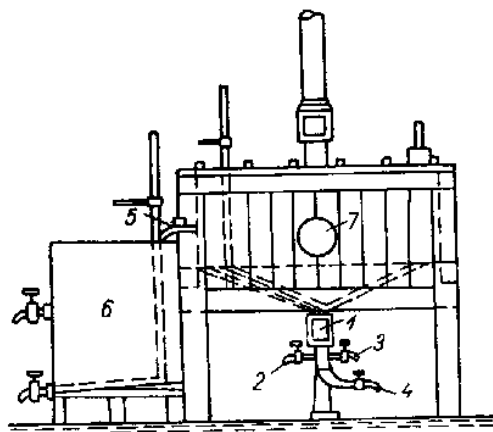
Methody Bouthmyho a Fauchera se řadu let (do roku 1882) používalo ve Francii a Anglii. Na primitivní aparatuře se připravovaly šarže 680 kg nitroglycerinu. Nevýhodou této metody bylo to, že po znitrování podle reakce (2) se nitroglycerin příliš pomalu odlučoval z kyseliny. Podle pracovní instrukce se po znitrování ponechával obsah nitrátoru přes noc v klidu, aby se oddělil nitroglycerin.



Obr. 15. Schema Nobelova nitrátoru

(starší typ)

Dlouhodobým stykem nitroglycerinu s kyselinou hrozilo nebezpečí rozkladu. V továrnách vyrábějících nitroglycerin touto metodou často docházelo k výbuchům při oddělování nitroglycerinu od kyseliny. Nakonec musela být tato metoda opuštěna, takže dnes má již pouze historický význam.



Obr. 16. Schema Nobelova separátoru

### Nobelova metoda

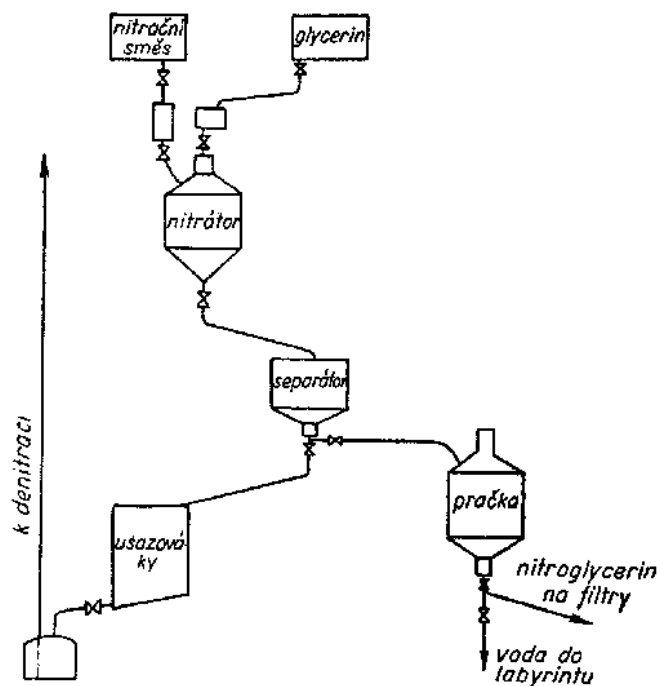
Nobel původně použil k výrobě nitroglycerinu nitrátoru z olověného plechu vybaveného dvěma chladicími hady (chlazenými vodou) a dřevěným duplikátorovým pláštěm, rovněž chlazeným vodou (obr.16). Pozdější konstrukce Nobelových nitrátorů neměly plášť, avšak čtyři hady, usnadňující udržování teploty.

Před zahájením nitrace se překontroluje funkce chlazení, přívodu stlačeného vzduchu a kameninového (výpustného) kohoutu, který musí být dobře navaselinován. Výpustní potrubí musí ústit nad bezpečnostní kádí. Potom se úplně otevře ventil přívodu chladící vody do hadů i do pláště. Potrubím 1 se naplní nitrátor do 1/2 až 1/3 nitrační směsí. Potrubím 2, 3, 4, se přivádí stlačený vzduch. Teprve potom se zahájí nitrace přívodem glycerinu. Přívod se otvírá dvěma kohouty: 5 a 6 (ovládaných pákou). Na páce 6 je upevněna pružina, která kohout uzavře, jakmile mistr nitrace pustí páku z ruky.

Glycerin natéká z dávkovače do nitrátoru hrdlem na víku. Část potrubí mezi oběma ventily je nahrazena pryžovou hadicí.

Mistr reguluje teplotu v nitrátoru (teploměry 7 a 8) nátokem glycerinu tak, že při vyšší teplotě přivírá nátok glycerinu. Kyselé páry vycházejí z nitrátoru - společně se vzduchem po míchání - větracím potrubím 9. Kuželovité víko nitrátoru je vybaveno několika zornými skly k pozorování obsahu aparátu.

Po ukončení nátoků odvážené dávky glycerinu se ústí přívodu glycerinu odsune od nitrátoru a na výpustní kohout se zavěsí olověný žlab, kterým proteče obsah do separátoru. Několik minut po ukončení nátoků glycerinu se zastaví chlazení a potom přívod stlačeného vzduchu. Otevře se spodní kohout, kterým emulze nitroglycerinu v kyselině vytéká žlabem do separátoru (obr. 16). Separátor je čtyřhranná nádoba s kuželovým dnem, obvykle z olověného plechu.



Obr.17. Schema zařízení na nitraci a praní nitroglycerinu (systém Nobel)

Kryt je též zhotoven z olověného plechu, vyztuženého ocelovými pruty, pokrytými olovem. Řada otvorů, krytých sklem, umožňuje pozorování povrchu kapaliny v separátoru. Ve víku je též nasazeno větrací potrubí s lucernou a teploměr. Někdy se potrubím ve víku přivádí stlačený vzduch, je-li nutné vypustit obsah separátoru do bezpečnostní kádě. V nejnižší části separátoru je zorné sklo 1 a tři výpustní kohouty - boční 2 na kyselinu a na nitroglycerin 3 a spodní 4 do bezpečnostní kádě: Během plnění separátoru a separace je potrubí kohoutu 4 napojeno do bezpečnostní kádě. Poněkud výše nad rozhraním fází je na boku separátoru umístěn kohout 5, kterým se nitroglycerin vypouští ke kyselému praní v pračce 6. Umístění kohoutu 5 je voleno podle výpočtu výtěžku a výšky vrstvy šarže.

Když je v bočním zorném skle 7 vidět jasná hranice rozdělených fází, vypustí se hlavní podíl nitroglycerinu kohoutem 5.

Kohoutem 2 se pak vypouští kyselina do olověných usazováků v jiném objektu, zorným sklem 1 se pozoruje rozmezí obou fází, ve vhodném okamžiku se zavře kohout 2 a otevře se kohout 3. Zbytek nitroglycerinu, vypuštěný kohoutem 3, se přidává k hlavnímu podílu nitroglycerinu v pračce 6.

**Usazováky**, v nichž se skladuje odpadní kyselina, jsou otevřené olověné kádě. Nitroglycerin z hladiny se po několika hodinách sbírá hliníkovou lžící a přidává do ruční pračky, která je v téže místnosti. Po prvním praní se nitroglycerin vede ke konečnému praní obvyklým způsobem. Prací vody a roztoky se vypouštějí do labyrintu.

Úplné schema instalace je známo z obr. 17 a celkový pohled na obr. 18 a 19.

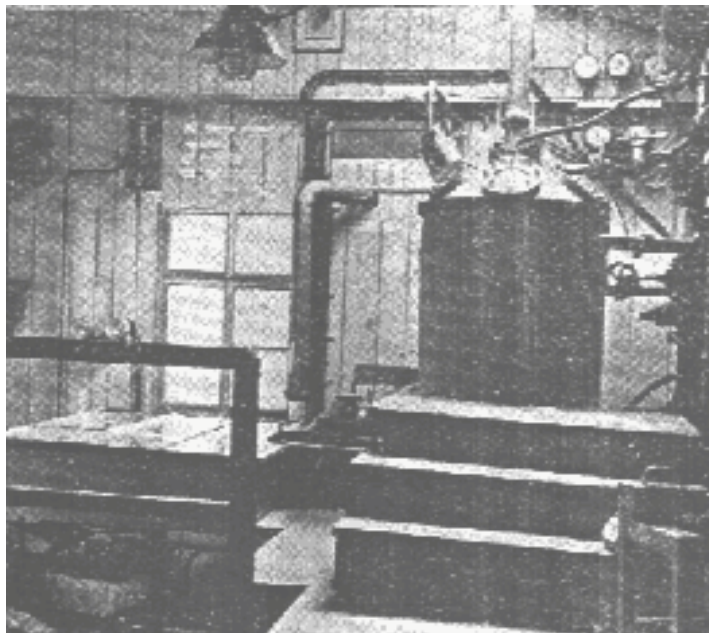
### **Metoda Nathanova,**

### **Thomsonova a Rintoulova**

Tato metoda se od Nobelova způsobu výroby nitroglycerinu liší řadou nových prvků :

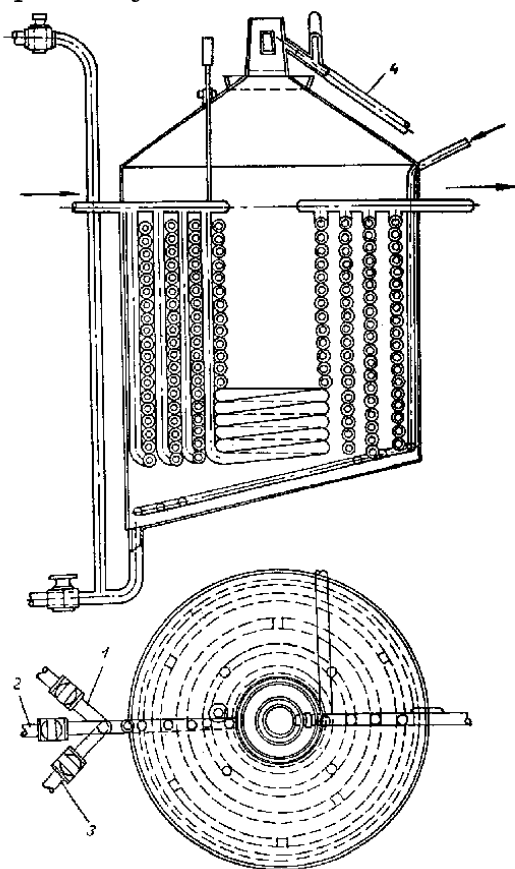
1. novou konstrukcí nitrátoru,
2. použitím nitrátoru jako separátoru,
3. vynecháním kohoutů při vypouštění nitroglycerinu ze separátoru do pračky,
4. upuštěním od dodatečného odlučování nitroglycerinu z odpadní kyseliny ředěním vodou a úplným vynecháním usazováků.

**Nitrátor-separátor** při Nathanově, Thomsonově a Rintoulově metodě (obr. 20) má tvar válce s kuželovitým víkem, zakončeným komínkem. Víko, komínek i válcovitá část nitrátoru jsou vybaveny zornými skly, která umožňují pozorování



Obr. 18. a 19. Zařízení Nobelova nitrátoru se separátorem (podle Naouma)

obsahu nitrátoru. Dno má spád k jedné straně. V aparátu je instalováno potrubí přivádějící chladicí vodu, rozdělené na čtyři hady, potrubí pro přívod stlačeného vzduchu ke dnu a dva teploměry (na obrázku je znázorněn jeden). Nejnižší část nitrátoru je spojena s potrubím, které má tři rozvětvení - 1, 2 a 3. Potrubím 1 se vypouští kyselina z nitrátorů (po separaci nitroglycerinu) k denitraci; potrubím 2 se obsah nitrátoru vypouští do bezpečnostní kádě. Potrubí 3 má dvě větve spojené se zásobníky kyselin, které jsou umístěny mimo objekt nitrace. V jednom ze zásobníků se skladuje nitrační směs, ve druhém odpadní kyselina.

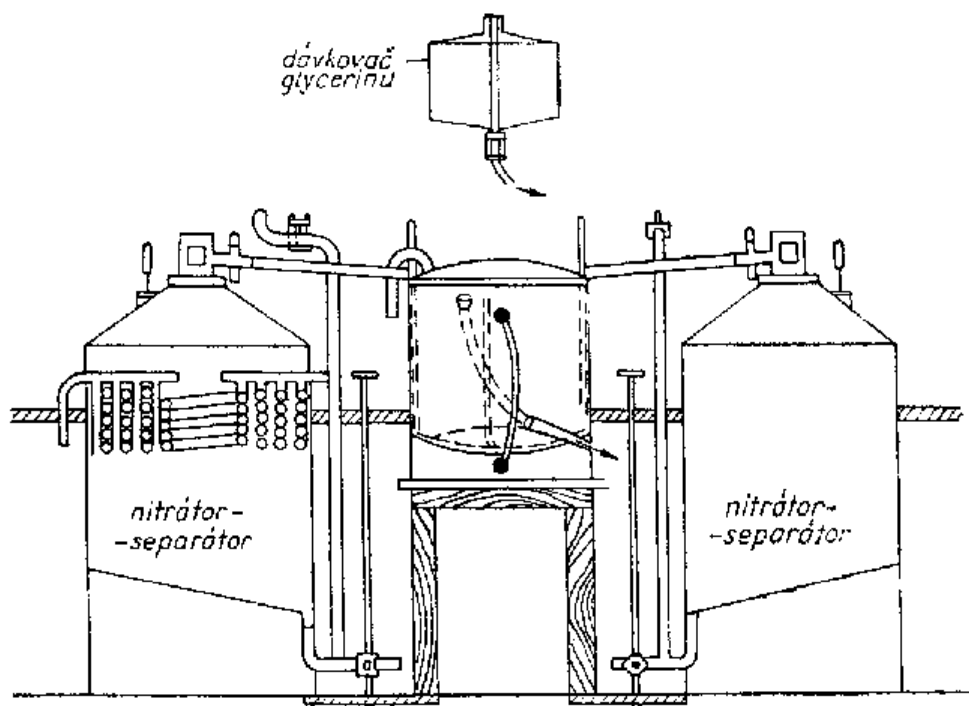


Obr. 20. Schema nitrátoru-separátoru, používaného při výrobě podle Nathana, Thomsona a Rintoula

Odpadní kyseliny se používá k vytěsňování nitroglycerinové vrstvy potrubím 4 v horní části aparátu. Koleny v potrubí dolní části nitrátoru (asi o 30 cm

níže) má při míchání zabránit vnikání nitroglycerinu z aparátu do potrubí 3. Nitroglycerin se z nitrátoru vytlačuje potrubím 4. Kyselé páry se odsávají ventilátorem.

V nitračním objektu jsou dva nitrátory a mezi nimi pračka (Obr. 21). Při nitraci se postupuje takto: Nitrátor se naplní nitrační směsí a pak se otevře přívod chladicí vody a stlačeného vzduchu. Komínkem na víku aparátu se přivádí stlačeným vzduchem rozprašený glycerin. Po dokončení přívodu glycerinu se obsah ještě určitou dobu míchá, načež se přeruší chlazení a pak míchání. Obsah nitrátoru se ponechá v klidu až do úplného oddělení nitroglycerinu. Průběh separace se pozoruje zornými skly na boku aparátu.



Obr. 21. Jednotka sestavená ze dvou nitrátorů-separátorů a první pračky

Jsou-li fáze odděleny, přivádí se potrubím do nitrátoru odpadní kyselina, která vytěsňuje nitroglycerin. Olej přetéká přepadem do pračky, v níž je předložena studená voda, promíchávaná stlačeným vzduchem. Zbytek kyseliny se ředí vodou, která zabráňuje dalšímu vylučování produktu.

V některých továrnách se po uplynutí nejméně dvou hodin od konce nitrace ještě jednou odlučuje nitroglycerin od kyseliny a teprve potom se přidává voda. Kyselina se ředí vodou takto: Po vytěsnění nitroglycerinu z nitrátoru se spodem vypustí trochu kyseliny do monžiku pod nitrátorem. Opět se přivede chladicí voda do hadů, zahájí se míchání vzduchem a po ochlazení kyseliny nejméně na 15 °C se komínkem nitrátoru dolévá 5% vody. Teplota kyseliny stoupne přibližně o 3 °C přídatkem 1% vody. Kyselina se potom ochladí na teplotu 15 °C a vypouští se potrubím do zásobníku pod nitrátorem a odtamtud k denitraci. Stává se, že se někdy po ochlazení

vyloučí ze zředěné kyseliny určité množství nitroglycerinu, který se přivede odpadní kyselinou popsáním způsobem do pračky.

Zatím co jeden aparát funguje jako separátor, probíhá ve druhém nitrace. Tak je zajištěn nepřetržitý provoz zařízení.

Nitroglycerin dvakrát promytý chladnou vodou se pak vede ke konečnému praní do jiného objektu. Prací vody jako obvykle protékají labyrintem.

Podle anglických údajů z období I. světové války se dusíku obsaženého v kyselině dusičné využije při výrobě nitroglycerinu (vzhledem k regeneraci denitrací) takto:

95,6 % vázáno v nitroglycerinu,

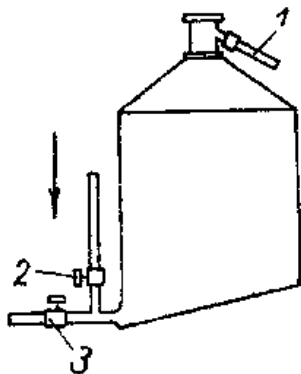
4,0 % ztrát při nitraci a

0,4 % ztrát při denitraci.

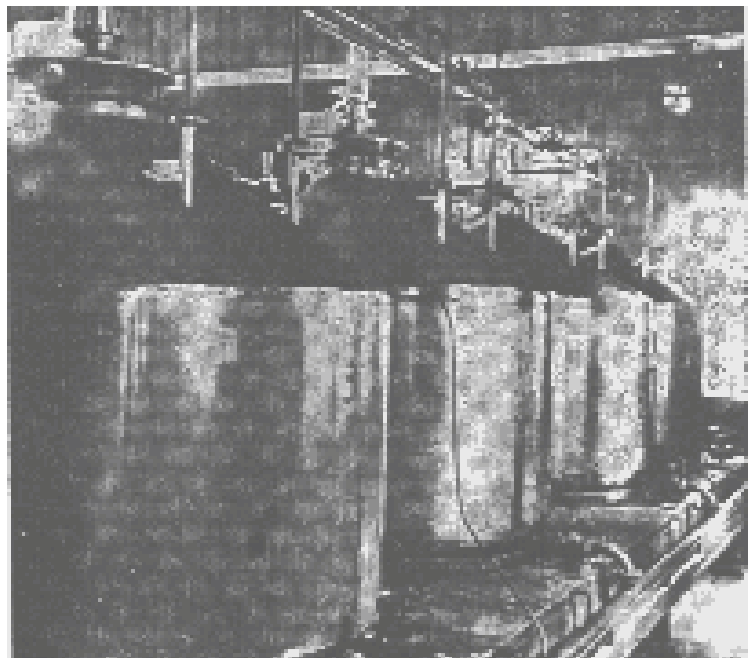
### Smíšená metoda

Methoda Nathanova-Thomsonova-Rintoulova je zavedena jen v několika, továrnách. Na kontinentě vznikla smíšená metoda, která spojuje výhody této metody s výhodami metody Nobelovy.

Používá se nitrátoru-separátoru Natha-nova systému a usazováků zdokonalené konstrukce, které umožňují dokonalejší odlučování odpadní kyseliny.



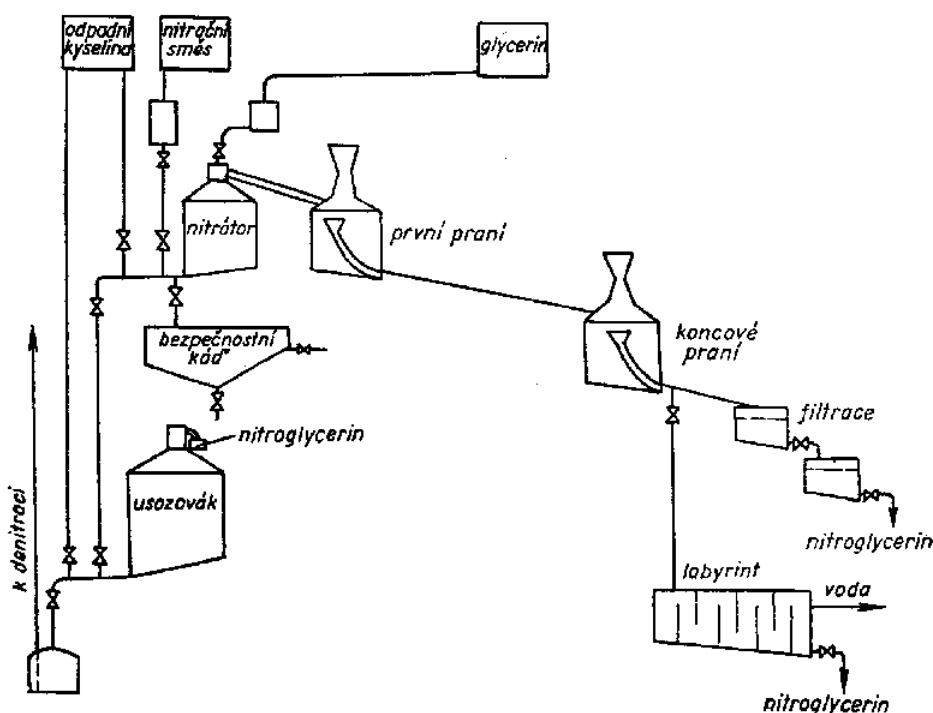
Obr. 22. Schema usazováků používaných při smíšené výrobní metodě



Obr. 23. Celkový pohled na stanici usazováků

Tento usazovák připomíná Nathanův nitrátor (obr. 22 a 23). Je to válcová nádoba s kuželovitým víkem, které končí zaskleným nebo skleněným komínkem se žlábkem 1. Žlábek může též nahrazovat skleněná trubka. Ve víku je potrubí, kterým se do usazováku přivádí odpadní kyselina z nitrátoru-separátoru. Dno je šikmé a až ke dnu je přivedeno potrubí, kterým se může do usazováku kameninovým kohoutem 2 přivádět odpadní kyselina z vyvýšeného zásobníku. Další odbočka tohoto potrubí umožňuje vyprázdnit kohoutem 3 obsah usazováku. Každý usazovák má takový obsah, aby se v něm shromáždila celodenní produkce jednoho nitrátoru. Schema zařízení je znázorněno na obr. 24.

Znitrovaný glycerin se v nitrátoru ponechá v klidu do rozdělení fází (během separace může být v provozu druhý nitrátor). Po rozdělení vrstvy nitroglycerinu a odpadní kyseliny se do spodní části nitrátoru-separátoru přivádí z horního zásobníku odpadní kyselina, která vytěsni obsah nitrátoru do pračky. Odpadní kyselina zbavená nitroglycerinu vytéká přes mezizásobník do usazováků. Vždy po několika hodinách se dekantuje nitroglycerin, vylučující se na povrchu tak, že z vyvýšeného zásobníku se přivádí spodem odpadní kyselina.



Obr. 24. Schema výroby nitroglycerinu

Nitroglycerin přepadá žlábkem do podstavené hliníkové nádoby. Tato operace se opakuje periodicky po několika hodinách, čímž se zabrání delšímu styku nitroglycerinu s kyselinou, tedy nebezpečí rozkladu nitroglycerinu. Dělení nitroglycerinu je dokonalé, takže se zlepšila bezpečnost práce usazováků.



Jedna z německých továren, která uvedené metody používá, uvádí materiálovou bilanci, vypočítanou z průměrných hodnot roční výroby.

Ze 100 váhových dílů glycerinu se vyrobí 228,7 váhových dílů nitroglycerinu.

*Využití glycerinu:*

84,1 dílu jako nitroglycerin přímo ze separace,

3,0 dílu jako nitroglycerin z odpadní kyseliny a

0,8 dílu jako nitroglycerin z pracích vod,

celkem 97,8 dílu glycerinu, převedeno na nitroglycerin, takže

2,1 dílu glycerinu připadá na ztráty.

*Využití kyseliny dusičné:*

Na 100 váhových dílů glycerinu se celkem spotřebuje 261 váhových dílů  $\text{HNO}_3$ , z čehož

74,0 % je vázáno v nitroglycerinu,

17,8 % se regeneruje denitrací a

8,2 % jsou ztráty (v pracích vodách 7,3 %, při denitraci 0,9 %)

*Využití kyseliny sírové:*

Na 100 váhových dílů glycerinu se spotřebuje 314,6 váhových dílů  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z čehož

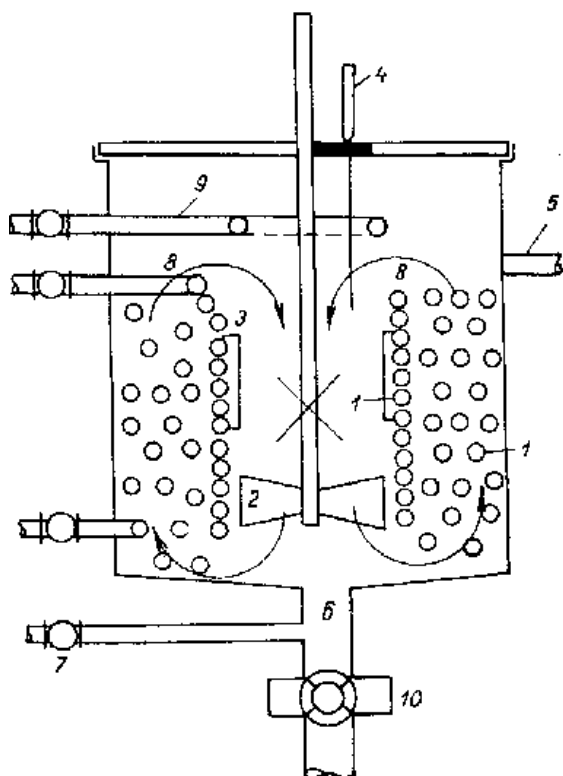
99 % se regeneruje při denitraci a

1 % jsou ztráty.

### **Kontinuální metoda podle Schmida**

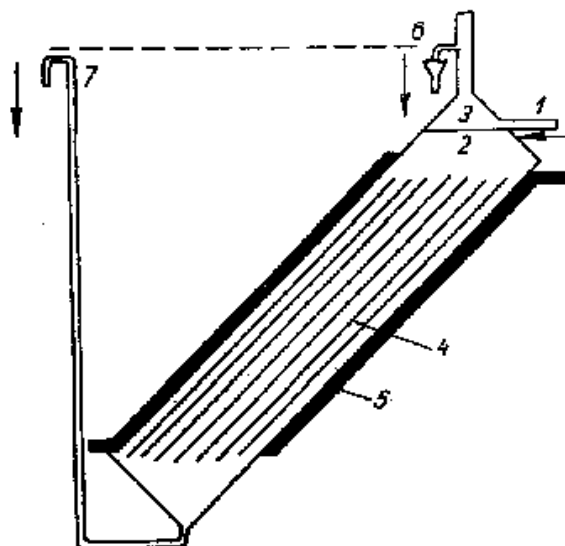
Při kontinuální metodě A. Schmida (1927) se používá nejen kontinuální nitrace, ale i separace a praní nitroglycerinu.

Schmidův nitrátor (obr. 25) je konstruován z nerezavějícího ocelového plechu. Chladicí had 1, který odděluje střed nitrátoru od chlazeného prostoru, má čtyřikrát větší chladicí plochu, než bývá u obvodových nitrátorů. Chlazení je velmi účinné vlivem rychlého proudění



Obr. 25. Schema nitrátoru při kontinuální nitraci glycerinu Schmidovou methodou

kapaliny. Lišty vrtule mechanického míchadla 2, které má 200-300 ot/min, jsou 0,5-1 cm vzdáleny od stěn hadu. Nad vrtulí jsou rovnoběžně s osou míchadla ocelové přepážky 3, podporující cirkulaci kapaliny.



Obr. 26. Schema separátoru pro kontinuální oddělování nitroglycerinu od kyseliny

Kromě hlavních lopatek může být trochu výše umístěn ještě jeden pár menších rozměrů s opačným sklonem. Ve víku je zorné sklo a teploměr 4, který musí být chráněn kovovým obalem proti značnému odporu proudící kapaliny.

**Zahájení nitrace.** Nitrátor se naplní odpadní kyselinou po přepad 5 spustí se chlazení, pak míchadlo a potrubím 6 a 7 se přivádí čerstvá nitrační směs, která je strhována proudem kapaliny a mísí se s odpadní kyselinou (směšování probíhá prakticky bez tepelného efektu). Potrubím 8 cirkuluje chladicí medium. Emulze reakčního produktu s nitrační směsí vytéká přepadem do separátoru. Glycerin se přivádí potrubím 9 buď jedním, nebo několika pramenky. Nitrátor se postupně naplňuje emulsí nitroglycerinu v kyselině, která se částečně vrací do oběhu a částečně přepadá, do separátoru. V případě rozkladu nitroglycerinu se vypouští obsah nitrátoru ventilem 10 do bezpečnostní kádě.

Pro správnou funkci aparatury je nezbytné zajištění rovnoměrného nátoky glycerinu a kyseliny v stanoveném a neměnném poměru. Používá se čerpadel se společným motorem, která se regulují tak, aby poměr množství čerpaných kapalin byl stálý. Čerpadla bývají instalována v přístavku u objektu nitrace, kde jsou i zásobníky na glycerin a nitrační směs.

Kapacita uvedeného nitrátoru je vlivem značné intenzity míchání a velké chladicí plochy desetkrát větší než u obvyklých nitrátorů stejného obsahu.

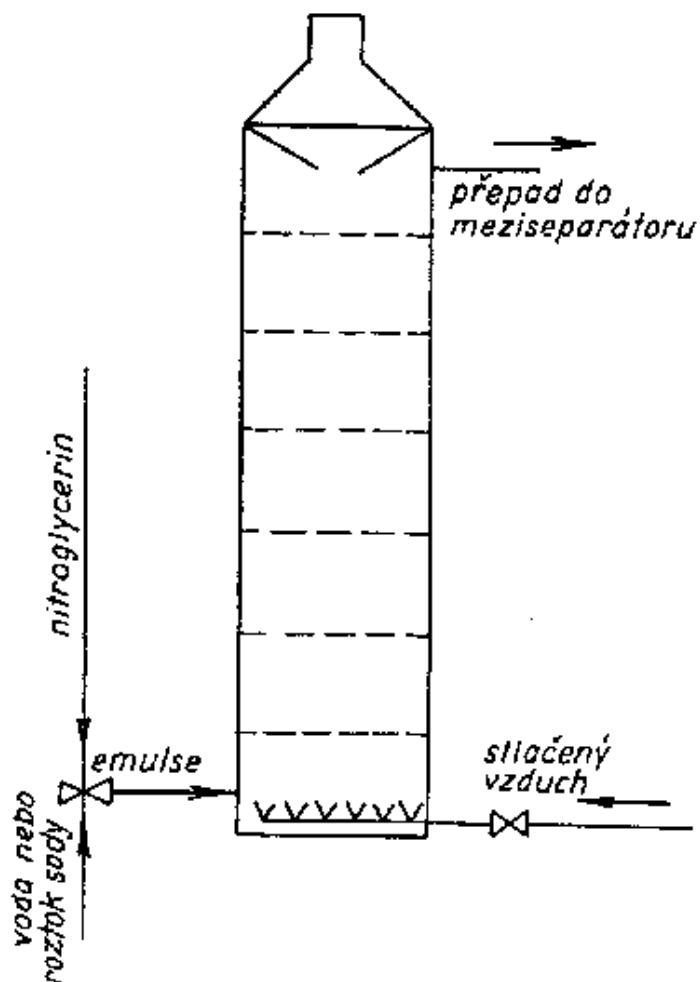
Kontinuální **separátor** k oddělování nitroglycerinu od kyseliny, kterého se používalo při původní Schmidově metodě, měl určité nedostatky, jež však byly novější konstrukcí (1928) odstraněny.

Separátor z nerezavějící oceli (obr. 26) má tvar šikmého válce. Emulze z nitrátoru do něho přitéká potrubím 1. Nerezavějící přepážky 4 a plášťové chlazení 5 usnadňují separaci nitroglycerinu. Odpadní kyselina se shromažďuje ve spodní části tvoří vrstvu 2. Nitroglycerin v horní části separátoru tvoří vrstvu 3. Nitroglycerin nepřetržitě přepadá potrubím 6 a odpadní kyselina spodem sifonem 7, jehož ohyb je ve výši potrubí 6.

Nevýhodou tohoto separátoru, podobně jako i jiných konstrukcí Schmidových separátorů, je obtížné čištění aparátu, který se pro tento účel musí úplně rozebrat.

**Praní nitroglycerinu.** Kontinuální promývání nitroglycerinu podle Schmidova se provádí v pracích kolonách (obr. 27), vyplněných skleněnými kroužky, uloženými na patrech z perforovaného plechu z nerezavějící oceli. Kolony jsou zvenčí vyztuženy ocelovými tyčemi. Prací kolona může být konstruována

z nerezavějící oceli. Na hlavě věže je instalováno odvodušňovací potrubí.

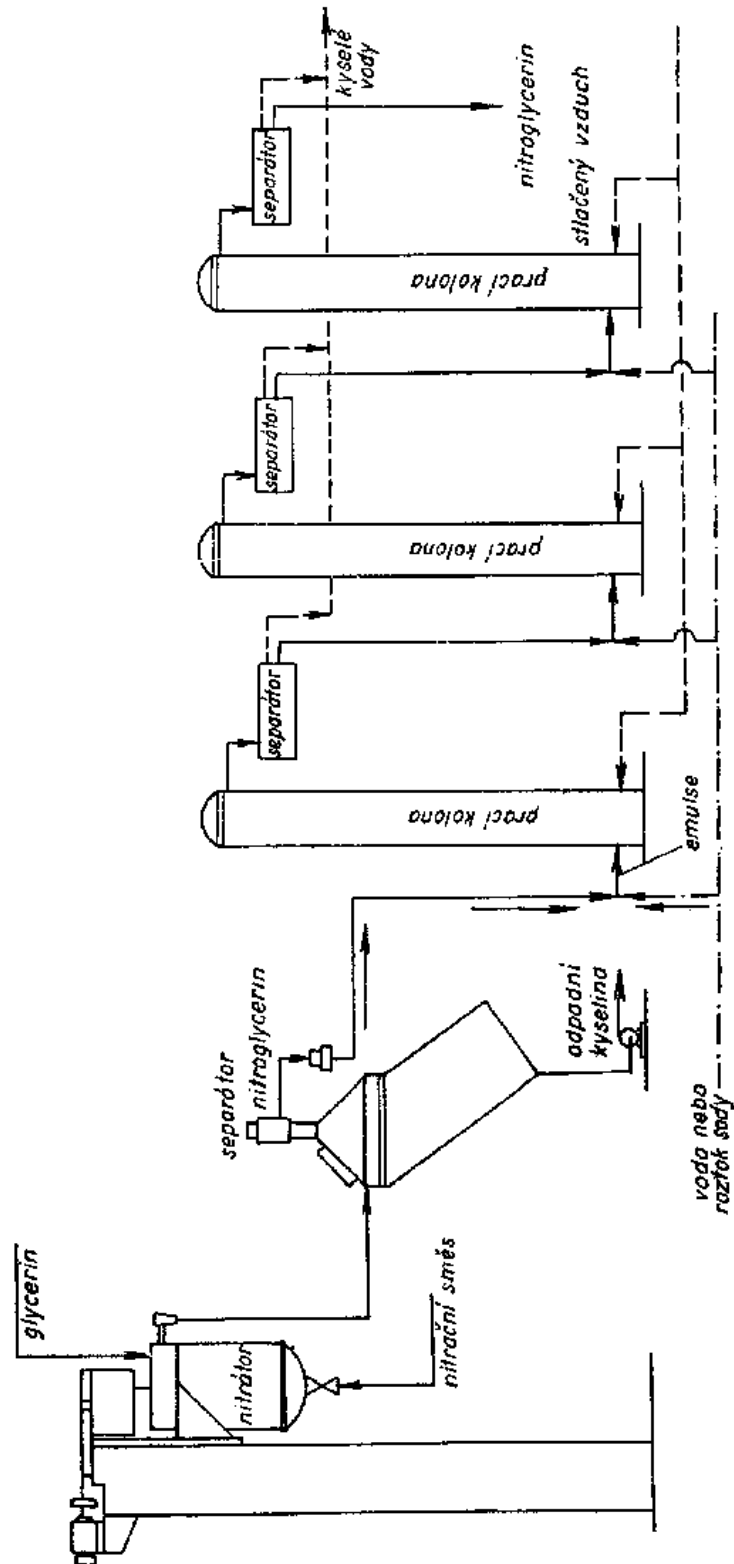


Obr. 27. Schema prací kolony pro kontinuální promývání nitroglycerinu (Schmid)

Nitroglycerin je veden ze separátoru do injektoru, jímž proudí buď voda, nebo roztok uhličitanu sodného nebo hydroxydu amonného. Vytvoří se emulze, která je vedena do spodní části věže. Pro zajištění dokonalého rozmíchání se přivádí spodem věže též stlačený vzduch. Také patra podporují dokonalé rozmíchání emulze. Emulze stoupá vzhůru a vytéká sifonem do meziseparátoru. Meziseparátor z parafinového dřeva (nebo hliníkového plechu) má několik přepážek a tvar labyrintu (viz obr. 13). Emulze se zde rozvrství, voda přetéká horním sifonem a nitroglycerin spodním.

Obyčejně se používá dvou věží. V první se nitroglycerin propírá vodou a ve druhé roztokem uhličitanu sodného nebo zředěným amoniakem.

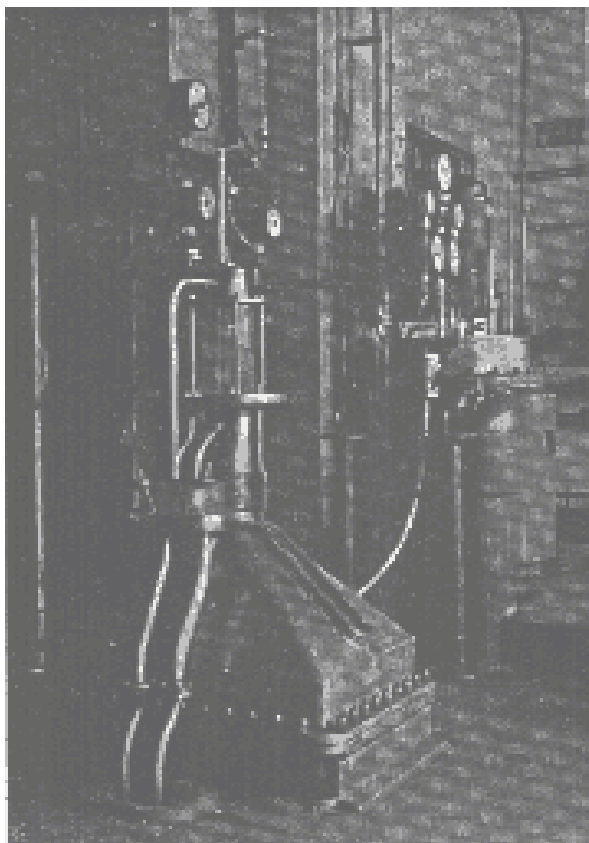
Menší zařízení (nitrátor obsahu 25 l) s kapacitou asi 100 kg nitroglycerinu za hodinu má, prací kolony těchto rozměrů: kolony k promývání vodou mají průměr 0,2 m a výšku 2 m, kolony k alkalickému praní mají průměr 0,3 m a výšku 2,5 m.



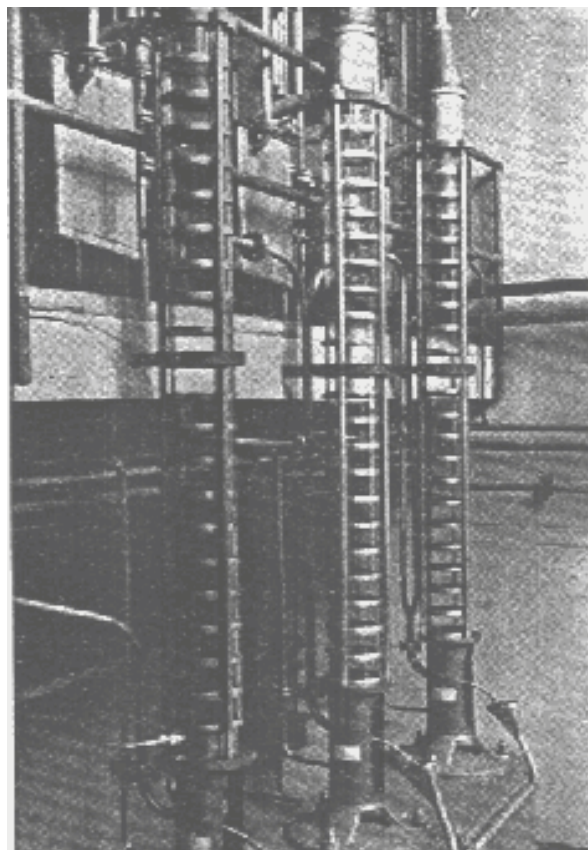
Obr. 28. Schema výroby nitroglycerinu kontinuální metodou podle Schmidy

Schema instalace v výroby nitroglycerinu Schmidovou kontinuální metodou (podle Bostanzogla, 1939) znázorňuje obr. 28. Nitrátor a separátor je znázorněn na obr. 28a, meziseparátory a prací kolony na obr. 28b.

Celé zařízení je obvykle instalováno v jedné místnosti, což usnadňuje kontrolu jeho funkce. Při kontinuální výrobě je v aparatuře několikrát (4-5krát) méně nitroglycerinu než v obvyklých systémech pracujících periodicky.



Obr. 28a. Nitrátor a separátor

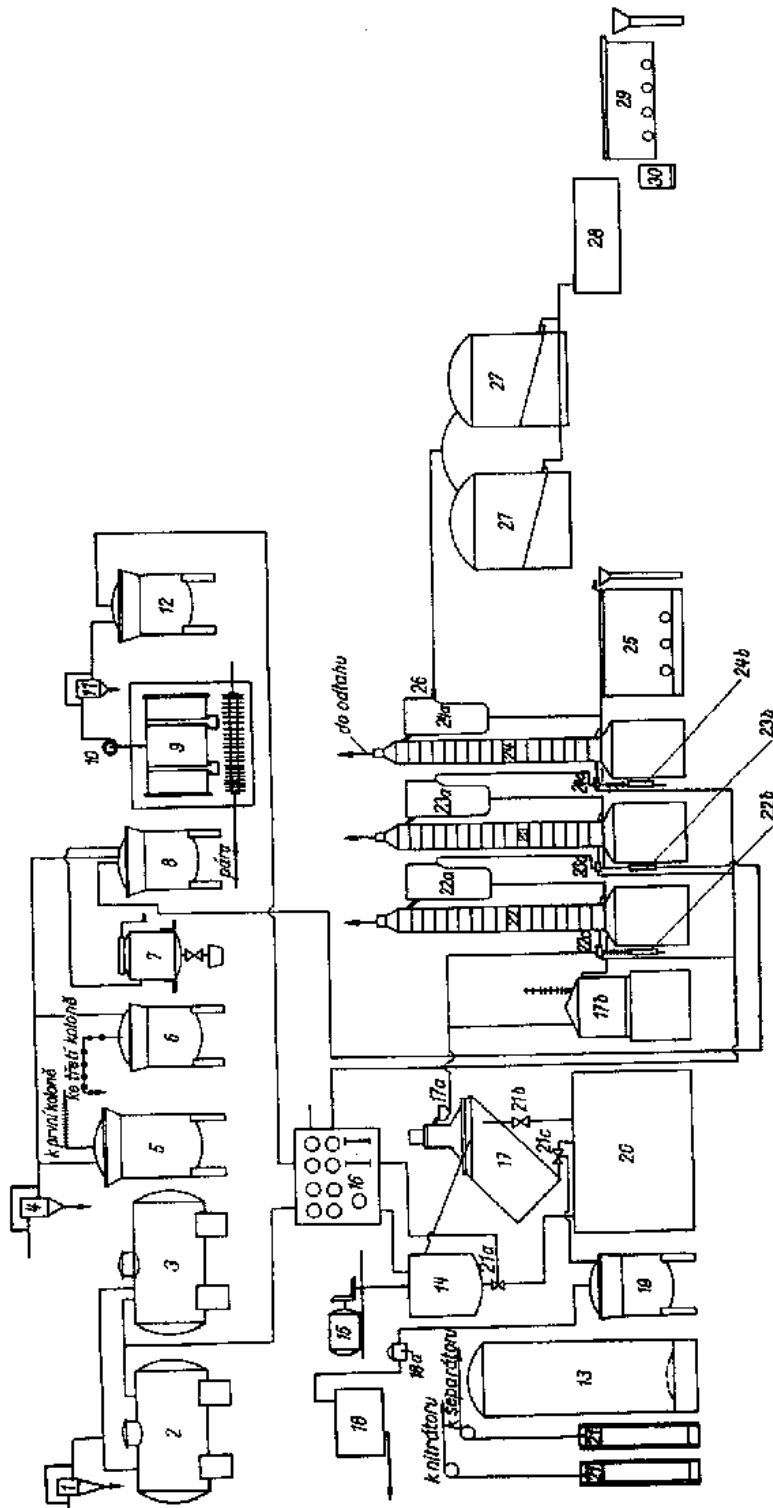


Obr. 28b. Meziseparátory a prací kolony

Vypraný produkt vytéká z kolony již za 30 minut po zahájení nitrace, kdežto podle moderních periodických method se nitroglycerin promývá až po dvou hodinách od zahájení nitrace. Výroba nitroglycerinu kontinuální metodou, je tedy bezpečnější. Nebezpečí také klesá tím, že není dlouhých nitroglycerinových potrubí, která by mohla být znečištěna kyselinou. Nitroglycerin protéká kohouty pouze v podobě emulse, takže manipulace je bezpečnější.

Stettbacher (1933) uvádí tyto hodnoty pro Schmidovu aparaturu (Gittorp, Švédsko) o kapacitě 600 kg nitroglycerinu za hodinu :

obsah nitrátoru . . . . .75 l  
chladicí plocha . . . . .15 m<sup>2</sup>  
teplota chladicí kapaliny . . . . .10 °C  
teplota při nitraci . . . . . +18 °C  
složení nitrační směsi . . . . . 50% HNO<sub>3</sub> + 50 %  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
poměr glycerinu ke kyselině . . . . .1 : 5  
výťažnost . . . . . 231,5 %



Obr. 29. Schema zařízení používaného při kontinuální výrobě nitroglycerinu methodou Schmidovou-Meissnerovou:

1-keramický filtr, 2,3-zásobníky nitrační směsi, 4,11-filtry z bronzových sít, 5-zásobník chladné vody, 6-zásobník teplé vody, 7-zásobník sody, 8-roztok uhličitanu sodného, 9-předehříváč glycerinu, 10-čerpadlo glycerinu, 12-dávkovač glycerinu, 13-zásobník stlačeného vzduchu, 14-nitrátor, 15-motor s regulací otáček, pohánějící míchadlo nitrátoru, 16-panel s měřicími a regulačními přístroji, 17-separátor, 17a-přepad nitroglycerinu, 17b-pomocná pračka nitroglycerinu, 18-zásobník odpadní kyseliny, 18a-přepad odpadní kyseliny (ze separátoru), 19-monžík, 20-bezpečnostní kádě, 21-padací kladiva od nitrátoru a separátoru, 21a,b,c-trojcestné kohouty u nitrátoru (a) nebo u separátoru (b,c) s potrubím do bezpečnostní kádě, 22,23,24-prací kolony na praní nitroglycerinu, 22a,23a,24a-separátory pro první dělení, 22b,23b,24b-dávkovací rotametry, 22c,23c,24c-injektory ve spodní části kolon, emulgující nitroglycerin s vodou nebo roztokem sody, 25,29-labyrint, 26-injektory k dopravě stabilisovaného nitroglycerinu, 27-zásobníky-separátory, 28-filtr na nitroglycerin, 30-konev na nitroglycerin

## **Kontinuální metoda podle Schmida a Meissnera**

Schmidova metoda, propracovaná a zdokonalená Meissnerem, byla realizována v mnoha továrnách. Zdokonalenou metodu charakterisuje používání dávkovacího zařízení (hlavně rotametrů) a měřících přístrojů. Schema zařízení je znázorněno na obr. 29.

**Funkce zařízení.** Nitrační směs, zbavená nečistot na keramickém filtru 1 se přetlačí stlačeným vzduchem ze zásobníků 2 a 3 do nitrátoru přes rotametr na panelu 16. Glycerin zahřátý v temperačním zásobníku 9 se čerpadlem 10 vede přes filtr z bronzového pletiva 11 do dávkovače glycerinu 12. Odtamtud protéká měřičem, v němž příslušný regulátor (na panelu 16) zajišťuje stálý tlak vzduchu. Pak se glycerin přivádí do nitrátoru. Použití rotametru k dávkování glycerinu není výhodné, protože viskozita glycerinu se značně mění při kolísání teploty.

Nitroglycerin vytéká ze separátoru 17 přepadem 17a přes injektory 22c, 23c, 24c postupně do pracích kolon 22, 23 a 24. Při zahajování výroby bývají první podíly nitroglycerinu znečištěny kalem z nitrátoru a separátoru. Odvádějí se do pomocné pračky 17b, kde se produkt promývá způsobem obvyklým u dříve popsanych periodických method.

Do separátoru ústí přepad odpadní kyseliny 18a, kterým se reguluje výška hranice mezi oběma kapalnými fázemi. Odpadní kyselina se svádí do monžíku 19 a odtamtud se stlačeným vzduchem přetlačuje do zásobníku 18 a pak do usazováků. Kyselina ze zásobníku 18 slouží zároveň k vytěsňování nitroglycerinu z usazováků (jako při smíšené metodě - str. 56).

Prací kolony jsou vyplněny skleněnými kroužky, uloženými na patrech z nerezavějící oceli. Spodem se do první kolony 22 přivádí emulze nitroglycerinu s chladnou vodou, vytvořená injektorem 22c. Teplota v koloně se měří dálkovým teploměrem na panelu 16. Ve druhé koloně 23 se pere podobným způsobem, s tím rozdílem, že se k praní používá teplého 3 %ního roztoku sody a v třetí koloně 24 teplé vody, která z nitroglycerinu odstraňuje zbytky sody.

Nitroglycerin se z vody nebo roztoku sody odlučuje v meziseparátorech 22a, 23a a 24a. Na dně kolon a meziseparátorů bývají kohouty, kterými se po zastavení výroby vypouští zbylý nitroglycerin s roztokem sody nebo vodou do labyrintu 25 a odtamtud se produkt svádí do pračky 17b.

Stabilisovaný nitroglycerin se emulguje značně zředěným sodovým roztokem injektorem 26. Pryžovou hadicí (elektricky vodivou) protéká emulze do zásobníků separátorů 27, kde dojde ke konečnému rozdělení. Nitroglycerin se vede přes filtr 28 a vodní vrstva stéká do labyrintu 29. Nitroglycerin z labyrintu se stabilisuje v pračce 17b.



## Kontinuální metoda podle Raczyňského

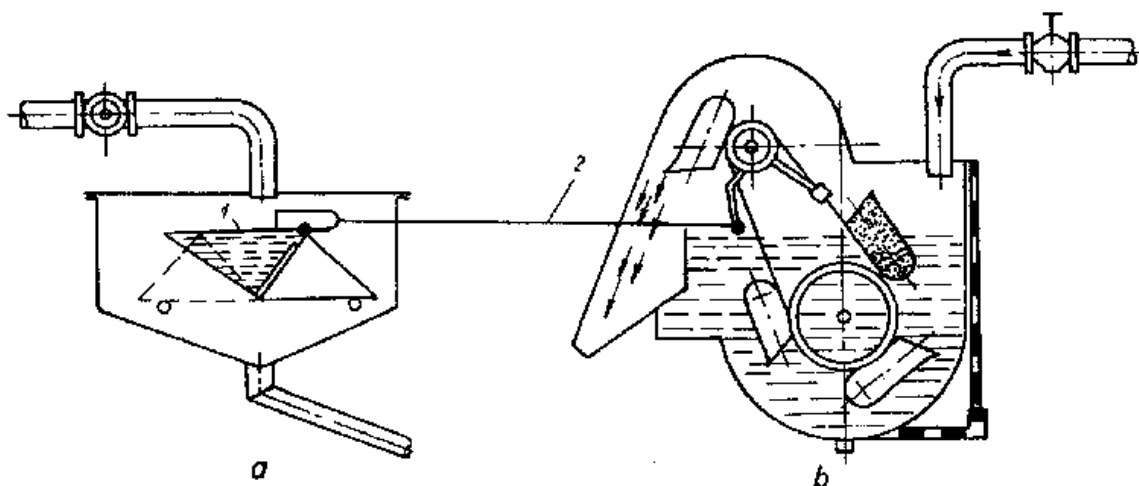
Raczyňského metodu (1935) charakterisuje přesné dávkování nitrační směsi a glycerinu automatizovaným mechanickým zařízením.

Nitrační směs se dávkuje dosovací nádobkou, upevněnou na vodorovném hřídeli (obr. 30a).

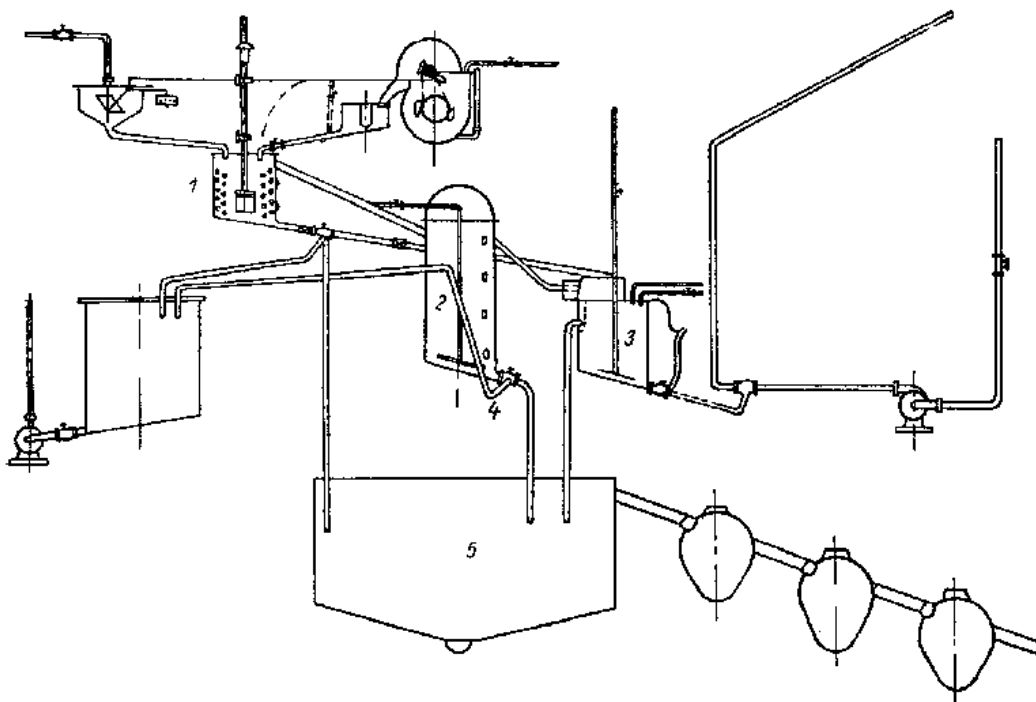
Nádobka 4 se naplní kyselinou vytékající z potrubí. Potrubí s nádobkou je umístěno ve skřini z nerezavějící oceli nebo olova. Natékající kyselina vyplní nádobku, dosáhne určité váhy, převrátí se a pod přítok se samočinně podstavi druhá prázdná nádobka. Nádobky se střídají a postup se stále opakuje. Měřič připojený k aparátu ukazuje celkovou spotřebu kyseliny. Z dávkovače kyselina vytéká do nitrátoru.

Glycerin se odměřuje korečkovým dávkovačem (obr. 30b), poháněným vodní turbinou.

Dávkovače kyseliny a glycerinu jsou spolu spřaženy tak, aby kyselina i glycerin stékaly ve stanoveném poměru. K tomuto účelu slouží táhlo 2. Je uváděno do pohybu pohybem překlápěcí nádoby a uvolní zarážku, brzdící jedno z vodících koleček pásu korečkového dávkovače. Korečkový pás se pohybuje tak dlouho, až dávkovač kyseliny posune opět táhlo do původní polohy a zabrzdí je.



Obr. 30. Schema kontinuálního dávkování kyseliny (a) a glycerinu (b) podle metody Raczyňského



Obr. 31. Schema nitrace glycerinu kontinuální metodou podle Raczyňského.

Schema zařízení k výrobě nitroglycerinu kontinuální metodou Raczyňského se zařízením na odlučování a praní produktu je znázorněno na obr. 31.

Nitrace se provádí v nitrátoru 1, vybaveném chladicími hady a mechanickým míchadlem, jež tvoří turbínové lopatky ve válcovitém rotoru. Při vyhovujícím počtu otáček protéká kapalina rotorem míchadla, čímž je zajištěn pravidelný krouživý pohyb kapaliny mezi hady.

Emulze nitroglycerinu s kyselinou natéká do válcovitého separátoru 2, z něhož horní vrstva - nitroglycerin - vytéká horním potrubím do kádě 3 k prvnímu praní. Odpadní kyselina odtéká spodem sifonem 4. Při nebezpečí rozkladu se může obsah nitrátoru nebo separátoru spustit do bezpečnostní kádě 5. Při vypouštění separátoru se zároveň musí přivádět stlačený vzduch, aby se nitroglycerin opět promíchal s kyselinou.

### **Kontinuální metoda Biazziho**

Nitrace kontinuální metodou Biazziho (1935-1942) byla zavedena na př. i v továrně v Schlebuschi. Aparatura s kapacitou 800-1000 kg nitroglycerinu za hodinu (obr. 32) má nitrátor z nerezavějící oceli, obsahu asi 250 l, chlazený solankou, procházející šesti koncentrickými hady. Míchadlo dosahuje rychlosti asi 400 ot/min. Nitrační směs má toto složení :

HNO<sub>3</sub> . . . . . 50 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 50 %

Nitrační směs se 10 dní před použitím skladuje ve zvláštním zásobníku, v němž sedimentují různé nečistoty. Po odstranění kalů se nitrační směs vede přes sítku z nerezavějícího pletiva do nitrátoru. Glycerin a kyselina (v poměru 1:5) se dávkuje rotametry.

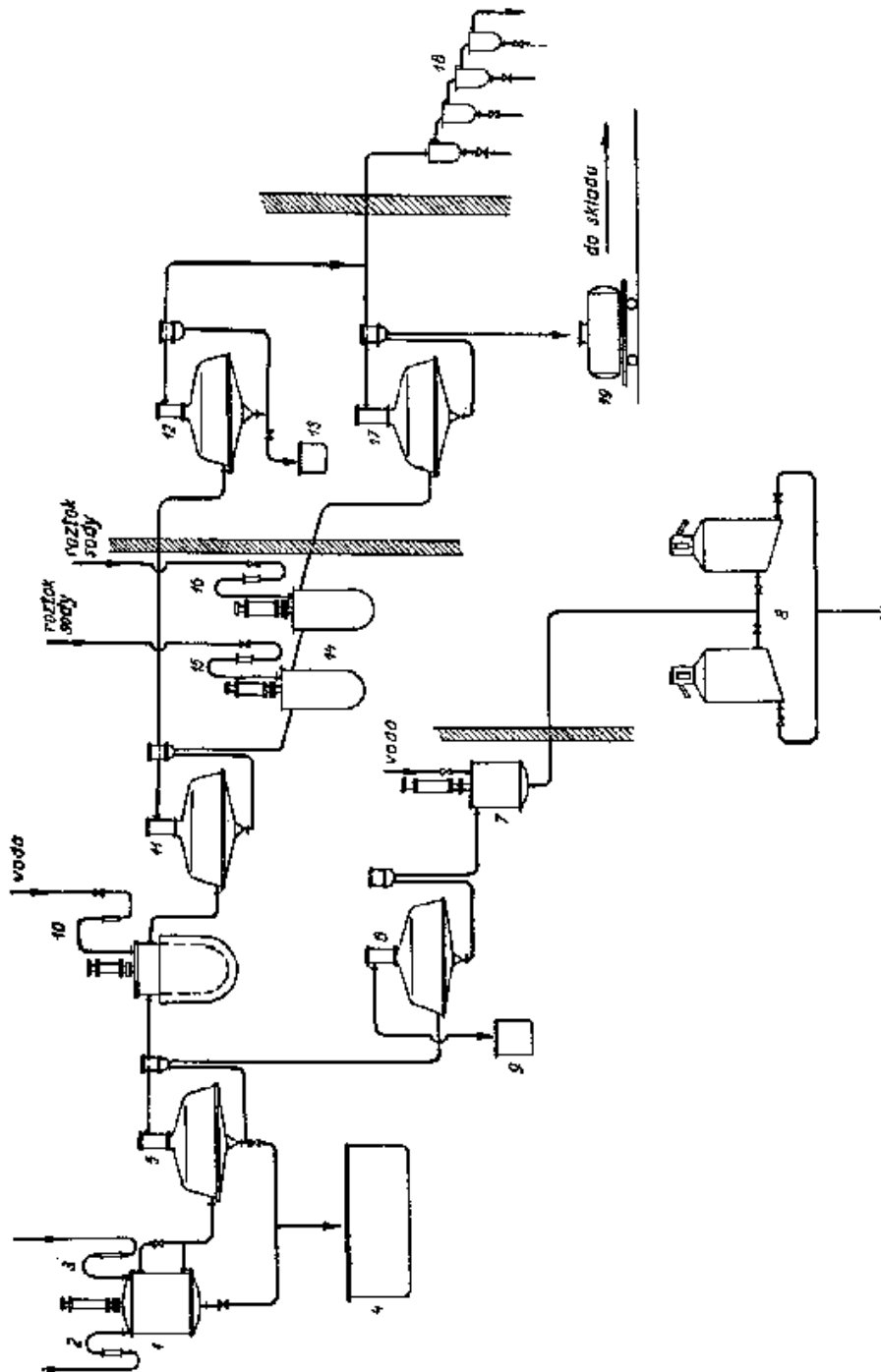
Ve dně nitrátoru je skleněný kotouč, který se v případě nebezpečí rozbije kladivem, spouštěným pneumaticky od vchodu objektu. Obsah nitrátoru vyteče do níže umístěné bezpečnostní kádě, obsahující 95 %ní kyselinu sírovou v pětinasobném přebytku.

Nitrace trvá od zahájení dávkování glycerinu do prvního přepadu nitroglycerinu 3-4 minuty. Emulze přetéká z nitrátoru 1 přímo do separátoru 5 z nerezavějící oceli. Biazziho metoda používá separátorů zvláštní konstrukce. Potrubí pro přívod nitroglycerinu je do separátoru zavedeno tangenciálně, asi 0,6 m pod úroveň přepadu z nitrátoru. Separátor je nádoba válcového tvaru o značném průměru (asi 1,2 m) téměř dvakrát větším, než je průměr nitrátoru. Horní část je kuželovitá a je zakončena válcovitým "komínkem".

Proud natékající emulze nerozvíruje vrstvu emulze v separátoru. Nad vrstvou emulze je vrstva nitroglycerinu a pod ní vrstva kyseliny. Vlivem tangenciálního zavedení proudu emulze zvolna rotuje mezi vrstvami již oddělenými. Protože separátor má velký průměr, je otáčivý pohyb velmi pomalý. To podporuje aglomeraci malých kapek obou kapalných fází. Podle popisu v Biazziho patentu se proto rozdělení dokončuje již během 10 minut.

Teplota v separátoru se měří teploměry ve dvou výškách : v horní vrstvě (nitroglycerinové) a v dolní vrstvě (kyselinové). Z boku separátoru lze pozorovat zorným sklem rozhraní obou kapalných fází.

Odpadní kyselina vytéká spodem ze separátoru sifonem (výšku přepadu je možno regulovat) do druhého separátoru 6, ve kterém se odlučují zbytky nitroglycerinu.



Obr. 32. Schema zařízení k nitraci glycerinu kontinuální metodou podle Biazziho:

1-nitrátor, 2,3,15,16-rotametry, 4-bezpečnostní káď, 5,6,11,12,17-separátory Biazzi, 7-nádoba na ředění odpadní kyseliny vodou, 8-usazováký na odpadní kyselinu, 9,13-přenosné nádoby, 10-první pračka nitroglycerinu, 14-neutralisátor nitroglycerinu, 18-lapače zbytků nitroglycerinu, 19-cisterna k dopravě nitroglycerinu

Odpadní kyselina se vede ze separátoru 5 do zásobníku s míchadlem 7. V zásobníku 7 se kyselina ředí 3-4 % vody. Odtamtud přetéká do oddělení, kde se provádí konečné odlučování zbytků nitroglycerinu. V tomto objektu je dvanáct olověných usazováků 8 (prvních šest má obsah po 300 kg a dalších

šest po 600 kg), které stačí kapacitou třem nitračním linkám. Z 1000 kg kyseliny se získá 6 kg nitroglycerinu.

Odpadní kyselina ze zásobníku 7 má toto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 11 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 73,7 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 14 %

nitroglycerinu . . . 1,3 %

Nitroglycerin přepadá ze separátoru 5 horním potrubím do aparátu 10 z nerezavějící oceli, opatřeného míchadlem (asi 400 ot/min). Tam se výrobek po prvé pere. Nátok vody se měří rotametrem. Z pračky 10 přetéká vodná emulze nitroglycerinu do separátoru 11, kde se odděluje nitroglycerin od vody. Voda však ještě obsahuje 10,6 % HNO<sub>3</sub>, 11 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,7 % nitroglycerinu. Vypouští se do dalšího separátoru 12 za objektem nitrace.

Po prvním promytí se nitroglycerin neutralisuje 15 %ním roztokem uhličitanu sodného. Proto se přivádí do nerezových aparátů 14 a míchadly. Do pračky natéká, roztok uhličitanu sodného rychlostí, která se reguluje rotametrem. Emulze nitroglycerinu v roztoku uhličitanu sodného se odlučuje v separátoru za objektem nitrace. Promytý nitroglycerin natéká do hliníkových cisternových vozíků a převáží se po betonové cestě kryté stříškou do skladu nitroglycerinu. Každá cisterna pojme 600 kg nitroglycerinu, obsahujícího asi 1,5 % vody. Nitroglycerin se plní do šesti kaskádovitě umístěných olověných separátorů, zapojených kontinuálně (v každém aparátu je 300 kg nitroglycerinu). V separátorech se pak oddělí voda, která se během 1-2 dní odloučí na povrchu nitroglycerinu. Mezi dvěma posledními separátory je filtr ze dvou vrstev flanelu.

Voda z kyselého praní (z aparátu 10) a z alkalického praní (z aparátů 14) natéká do dvou oddělených olověných separátorů 12 a 17, kde se odloučí zbytky nitroglycerinu. Produkt oddělený z kyselých vod se přidává k nitroglycerinu, natékajícímu do aparátů 14. Nitroglycerin izolovaný z alkalických vod se přidává k čistému nitroglycerinu.

Popisované zařízení má kapacitu až asi 1000 kg nitroglycerinu za hodinu. Ze 100 kg glycerinu se vyrobí 232 kg nitroglycerinu, který vydrží při Abelově zkoušce 14 minut při teplotě 82 °C.

Spotřeba energie při této metodě na 100 kg glycerinu:

stlačený vzduch . . . 75,0 m<sup>3</sup>

voda . . . . . 7,0 m<sup>3</sup>

elektrina . . . . . 7,5 kWh

Továrna v Schlebuschi občas doplňovala nitrační směs odpadní kyselinou z produkce tritolu. Jakost výrobku se původně tímto způsobem zhoršovala (Abelovu testu totiž tento nitroglycerin nevyhovoval). Zabránilo se tomu tím, že se k roztoku uhličitanu sodného, používaného k praní nitroglycerinu, přidávalo 0,1-0,2 % siřičitanu sodného (viz str. 34 a 43).

Velkou předností Biazziho metody i jiných kontinuálních method je malé množství výbušiny v aparatuře. Vyrábí-li se na př. v zařízení kapacity 500 kg nitroglycerinu za hodinu, je v každém okamžiku v kyselém separátoru a v separátoru po praní nitroglycerinu pouze 15-20 kg separovaného nitroglycerinu.

Jedna z nejnovějších aparatur systému Biazziho, která byla dána do provozu roku 1956 ve Velké Británii v Aedeer (továrna patří I.C.I. Nobel Division), má kapacitu asi 1130 kg/h. Zařízení se skládá z nitrátoru, separátoru a tří praček, vybavených mechanickými míchadly.

Hady nitrátoru jsou chlazeny solankou (roztok dusičnanu sodného) o teplotě -5 °C. V nitrátoru se udržuje teplota 10 až 15 °C.

Tangenciální separátor má tři zorná skla, kterými lze sledovat průběh separace.

Nitroglycerin se promývá v pračkách stejného obsahu 12 %ním roztokem uhličitanu sodného.

Charakteristickým rysem nejnovějšího Biazziho zařízení je rozsáhlé použití automatické kontroly a dálkového řízení. Bezpečnost práce se tím zvýší na maximum.

Některá z hlavních bezpečnostních zařízení:

1. Nátok glycerinu do nitrátoru se může otevřít teprve tehdy, když

- a) kontrolní zařízení je pod proudem,
- b) míchadlo nitrátoru je v chodu,
- c) odměrka kyseliny je plná,
- d) rychlost kyseliny přitékající do nitrátoru je dostatečná,
- e) solanka protéká chladicími hady,
- f) v nitrátoru je přípustná teplota,

g) stlačený vzduch, nutný ke spuštění různých bezpečnostních zařízení, má dostatečný tlak, takže při poruše funkce (a)-(g) (na příklad klesne-li rychlost míchadla o více než 30 %) se automaticky zastaví přívod glycerinu.

2. Červená poplachová signální žárovka se rozsvítí, když

- a) teplota v nitrátoru, separátoru nebo první pračce je příliš vysoká,
- b) teplota v nitrátoru nebo v první pračce je příliš nízká,
- c) množství kyseliny natékající do nitrátoru nebo roztoku sody do pračky je příliš malé,
- d) zmenší se počet otáček míchadla v nitrátoru nebo v první pračce,
- e) zmenší se množství solanky, protékající hady,
- f) klesne tlak vzduchu.

3. Další signální žárovka se rozsvítí, když hladina kyseliny nebo roztoku sody v odměrkách příliš klesne, když jsou odměrky naplněny atd.

4. pH-metr neustále registruje alkalitu emulze nitroglycerinu, vytékajícího z první pračky.

5. Pračky jsou vybaveny potrubím pro přívod stlačeného vzduchu, jehož se použije při nesprávné funkci nebo zastavení míchadla.

6. Obsah nitrátoru a separátoru se automaticky vypustí do bezpečnostní kádě, jestliže teplota v těchto aparátech překročí "druhou mez" bezpečnosti.

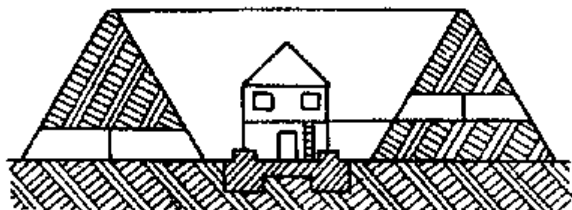
7. Obsah bezpečnostní kádě se energicky míchá silným proudem chladné vody, která automaticky natéká do kádě. Kontrolní a ovládací elektrické zařízení se napájí stejnosměrným proudem o napětí 24 V. Baterie se automaticky dobíjejí přes usměrňovač.

Biazzioho metoda se uplatnila i při nitraci jiných látek. V uvedeném zařízení se vyrábějí nejen estery podobné nitroglycerinu, ale i pentrit, hexogen, tritol a jiné.

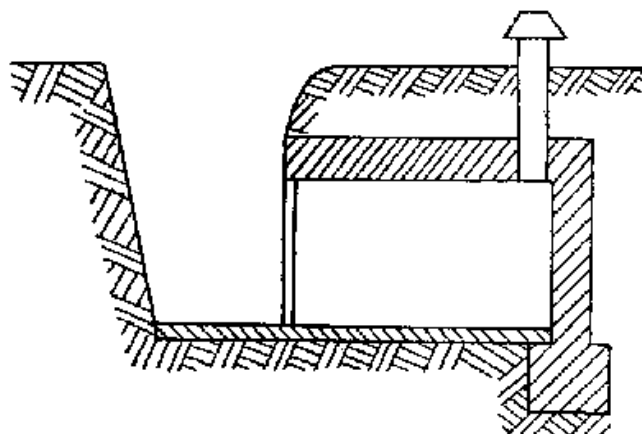
### **Základní bezpečnostní předpisy**

První provozní aparatury k výrobě nitroglycerinu byly instalovány ve stavbách lehké konstrukce (dřevěných), obehnaných vysokým valem (obr. 33). Při výbuchu nitroglycerinu, který bývá velmi mohutný, bylo mnoho drobných střepin zachyceno těmito valy. Tyto lehké

stavby však neodolávaly tlakové vlně při výbuchu sousedního objektu. Další nevýhodou lehké konstrukce objektu je to, že část úlomků není valy zadržena a rozmetá se po okolí, takže může způsobit výbuch sousedních objektů.



Obr. 33. Schema objektu lehkého typu pro výrobu nitroglycerinu; příchod do přízemí i patra lomeným tunelem ve valech



Obr. 34. Schema objektu masivního bunkrového typu pro výrobu nitroglycerinu

V poslední době (za první světové války i později) se rozvinula konstrukce masivních podzemních staveb z betonu. Tohoto způsobu stavby se dříve používalo pouze pro sklady. Bunkrové stavby mají tvar poloviny válce, zasypaného zeminou ze všech stran kromě výfukové stěny, v níž jsou též východy (obr. 34 a 35). Při výbuchu se bunkr zničí, ale zásluhou masivní konstrukce nevznikají větší úlomky. Nebezpečí přeskočení detonace na další objekty je omezeno na minimum. Koncem první světové války explodovalo v jedné továrně v Porýní 360 kg nitroglycerinu. Masivní konstrukce zabránila rozšíření detonace na okolní objekty.

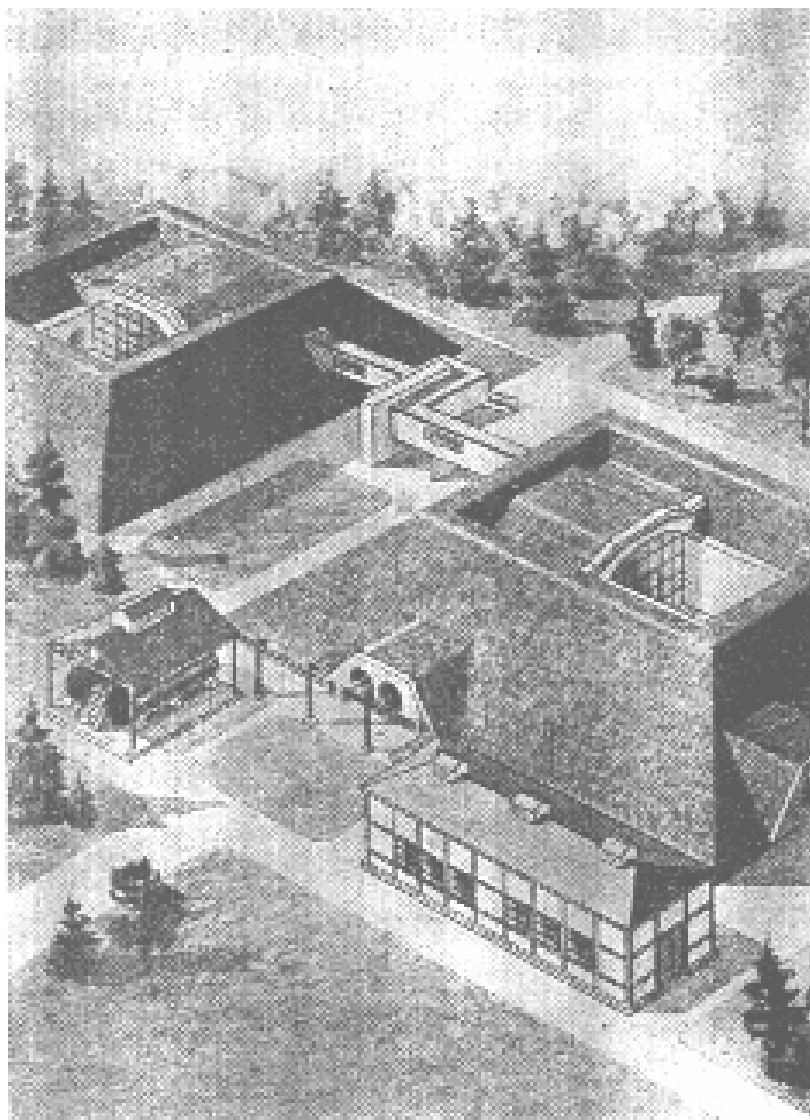
Podzemní stavba zajišťuje dokonalé uzemnění, takže nebezpečí výbuchu bleskem je rovněž minimální. Nevýhodou tohoto druhu staveb je malý prostor objektu, nemožnost změn a instalací a nákladné větrání.

Uvnitř v objektu musí být podlaha kryta olověným plechem, který musí na krajích u stěn a dveří tvořit oblouk a končit na stěně 10 cm nad podlahou. Účelem je zachycení nitroglycerinu při náhodném rozlité.

Rozlitý nitroglycerin (na podlaze, částech aparatury, můstcích a pod.) se má vysát houbou a houba se má vyždímat pod vodou ve zvláštní nádobě na odpadní nitroglycerin. Polité místo se pak omyje vodou pomocí jiné mycí houby. Při rozlité kyseliny se polité místo posype infusoriovou hlinkou nebo jemným pískem, načež se vše smete na měděnou lopatku (měděná musí být proto, že v kyselině může být nitroglycerin) a vsype se do většího množství vody.



Celou aparaturu je nutno dokonale čistit a promýváním odstraňovat “olověný kal” ( $\text{PbSO}_4$ ) nejméně jednou týdně. Při všech operacích se musí co nejpřísněji dbát na čistotu.



Obr. 35. Celkový pohled na podzemní bunkrovou stavbu masivní konstrukce

## Jiné estery glycerinu

Největší závadou nitroglycerinu je nebezpečí při výrobě a manipulaci a poměrně vysoký bod tuhnutí. Nebezpečný výrobní proces se částečně podařilo ovládnout zdokonalením výrobních metod a přísným dodržováním bezpečnostních předpisů, vypracovaných na základě dlouholetých zkušeností.

Problém snížení bodu tuhnutí nitroglycerinu byl předmětem mnoha prací. Tato otázka je důležitá s praktického hlediska. Je-li nitroglycerin v dynamitu nebo v bezdýmném prachu a zmrzne-li tato želatina, oddělí se nitroglycerin při rozmrznutí v olejovité formě. Zřídka se to stává u nitroglycerinových prachů, které nitroglycerinu obsahují málo, avšak bývá to častým zjevem u dynamitů. Manipulace s dynamity, z nichž se částečně oddělil nitroglycerin, je nebezpečná, protože nitroglycerin je značně citlivý k mechanickým impulsům.

Problém snížení bodu tuhnutí byl řešen různým způsobem. Většina method však dnes má již pouze historický význam, protože se při nich používá příměsí látek, které buď značně zmenšují výkon nitroglycerinu, nebo zdražují výrobek.

Pokusy o snížení bodu tuhnutí nitroglycerinu zahájil Rudberg (1866). Přidával k nitroglycerinu benzen a nitrobenzen. Nobel (1876) navrhoval přídavek methylnitrátu, ethylnitrátu, nitrobenzenu a acetátů glycerinu. Použití methylnitrátu a ethylnitrátu bylo úspěšné, avšak velká těkavost těchto látek způsobila, že tato metoda nemohla dosáhnout praktického významu. Použití ostatních uvedených látek zmenšovalo výkon výbušiny.

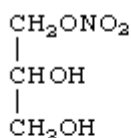
První pozoruhodné pokusy konal Wohl (1890); navrhl polymeraci glycerinu a následující nitraci. Tento způsob se z počátku nevžil vlivem různých technických potíží a byl zaveden teprve o mnoho let později (viz estery diglycerinu str. 80). Za vynálezce t. zv. nezamrzavých dynamitů se oprávněně považuje Antoni Mikolajczak, jenž roku 1903 patentoval výrobu glycerindinitrátu (t. zv. dinitroglycerinu) a navrhl přidávat tuto látku do nitroglycerinu pro zmenšení bodu tuhnutí. Dinitroglycerin je levný, takže již po několika letech byl Mikolajczakův objev v praxi běžně zaveden. Mikolajczak též udal směr dalším výzkumům. Většina látek, snižujících bod tuhnutí nitroglycerinu, které byly navrženy po uveřejnění Mikolajczakovy práce, obsahuje dvě nitroesterové skupiny v jedné molekule glycerinu; třetí, alkoholická skupina je esterifikována jinou kyselinou nebo je vázána ethericky. K těmto látkám patří t. zv. dinitrochlorhydrin, formyldinitroglycerin, acetyldinitroglycerin a tetranitrodiglycerin. Méně byly používány sloučeniny s jednou nitroesterovou skupinou, t. zv. mononitroglycerin, nitrodichlorhydrin a nitroglycid.

Rozvojem průmyslu organických syntes se stal dostupný ethylenglykol připravovaný z ethylenu, takže mohla být zahájena jeho výroba ve velkém měřítku. Do nitroglycerinu pro nezamrzavé dynamity se přidával glykoldinitrát (nitroglykol).

(O nitroglykolu a o použití dusičnanů jiných glykolů se podrobně hovoří v dalších kapitolách.)

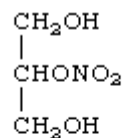
### Glycerinmononitrát

Mononitrát glycerinu (t. zv. mononitroglycerin) se vyskytuje ve dvou isomerních formách -  $\alpha$  a  $\beta$ :



$\alpha$

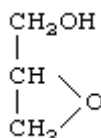
bod tání 58 - 59 °C  
bod varu 155 - 160 °C (15 mm Hg)  
spec. váha 1,53 g/cm<sup>3</sup>



$\beta$

bod tání 54 °C  
bod varu 155 - 160 °C (15 mm Hg)

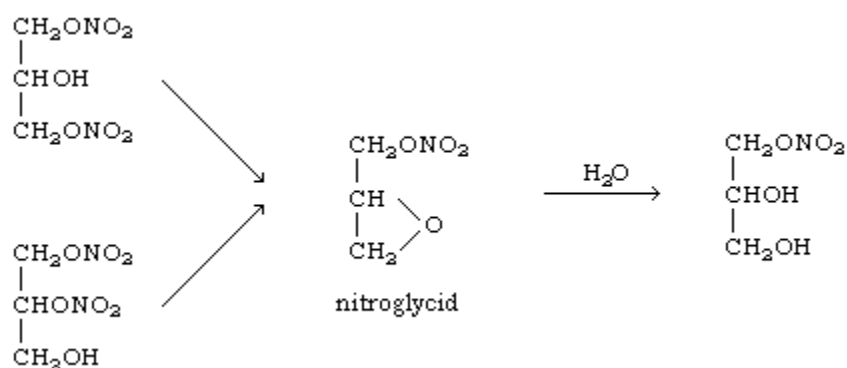
Čistý isomer  $\alpha$  připravil nejdříve Henriot (1879) nitrací glycidu:



Vlastnosti mononitroglycerinu studovali Will (1908) a Naoum (1924).

Mononitroglycerin (hlavně isomer  $\alpha$ ) je vedlejším produktem, znečišťujícím dinitroglycerin připravený Mikolajczakovou methodou. Vylučování mononitrátů glycerinu je podle Naouma založeno na tom, že jsou značně rozpustné ve vodě, avšak poměrně málo v etheru, čímž se liší od dinitrátů, které se ve vodě rozpouštějí obtížně a v etheru snadno. K oddělení mononitroglycerinu se tedy připraví vodný roztok technického dinitroglycerinu a etherem se z něho extrahují dinitráty. Mononitráty zůstávají ve vodném roztoku. Odpařením za sníženého tlaku se odstraní voda a zůstanou mononitráty.

Čistý  $\alpha$ -mononitrát lze připravit hydrolysou dinitroglycerinu na nitroglycid(str. 73), který se teplou vodou hydrolysuje na mononitrát. Voda se odstraní vakuovou destilací:



Obě volné alkoholické skupiny podléhají snadno esterifikaci. Působením benzoylchloridu vznikají tyto dibenzoany:

nitrát  $\alpha$  dává dibenzoan s bodem tání 68-69 °C,

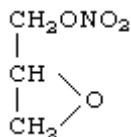
nitrát  $\beta$  dává dibenzoan s bodem tání 52 °C.

Charakteristický je produkt adice nitrátu s dusičnanem vápenatým o složení  $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2]_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (bod tání 117 °C). Čistí se krystalisací z alkoholu. Nitrát  $\beta$  podobnou sloučeninu netvoří.

Mononitráty glycerinu jsou stabilní látky, které se při zahřívání na nepřiliš vysokou teplotu nerozkládají. Zahříváním v zatavené kapiláře se rozkládají se vzbuchem při teplotě asi 170 °C.

Mononitroglycerin má slabé výbušnářské vlastnosti. Silně záporná kyslíková bilance je příčinou toho, že se při rozkladu uvolňuje pouze 434 kcal/kg (voda v plynné fázi). Citlivost k nárazu je nepatrná (je prakticky necitlivý). Citlivost k iniciaci závisí na skupenství. Kapalný mononitroglycerin dává podle Naouma v olověném bloku výduť 75 cm<sup>3</sup> za vzniku produktů neúplného rozkladu (na př. akroleinů). Krystalický produkt však detonuje snadno, při čemž výduť je 245 cm<sup>3</sup>.

## Glycidnitrát



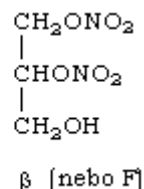
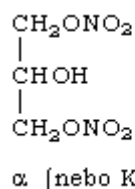
Nitrát glycidu (t. zv. nitroglycid) vře za rozkladu při teplotě 174-175 °C, za sníženého tlaku (20 mm Hg) při teplotě 94 °C. Jeho specifická váha je 1,332 g/cm<sup>3</sup> (20 °C).

Jak již bylo řečeno, je glycidnitrát produktem hydrolysy obou isomerních dinitrátů glycerinu. Dinitráty se hydrolysuji (Naoum, 1907) 30 %ním

roztokem hydroxydu draselného při normální teplotě. Po určitém čase se vyloučí glycidnitrát jako olej s výtěžkem 95 %. Olej se oddělí, promyje se vodou a suší v exsikátoru. Nitroglycid se špatně rozpouští ve studené vodě (5 g ve 100 ml vody při teplotě 20 °C). Zahřátím s vodou dává  $\alpha$ -nitrát glycerinu. Želatinuje snadno nitrocelulosu. Má silné výbušnářské vlastnosti: při výbušném rozkladu se vyvine 824 kcal/kg. Snadno detonuje nárazem (2 kg z výšky 10-20 cm), k výbuchu dochází při zahřátí na 195-200 °C. V olověném bloku (uzávěr vodou) dává výduť 430 cm<sup>3</sup>.

### Glycerindinitrát

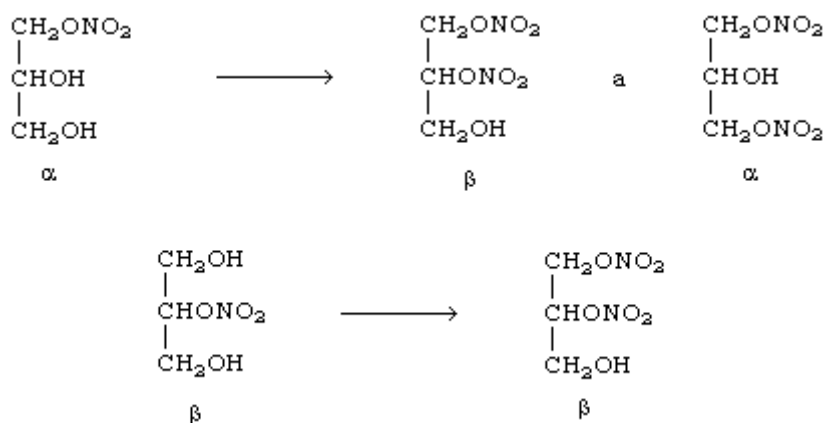
Známe dva isomerní dinitráty glycerinu, zvané **dinitroglycerin** :



Podle Willa (1908) a Naouma má technický produkt, složený z obou isomerů, specifickou váhu 1,47 g/cm<sup>3</sup> (při 15 °C). Ochlazením tuhne při teplotě -40 °C. Při vakuu 15 mm Hg destiluje při teplotě 146 °C téměř bez rozkladu. Rozpouští se ve vodě v množství 8 % při 15 °C a 10 % při 50 °C. Snadno se rozpouští ve většině organických rozpouštědel. Nerozpouští se v chloridu uhličitým a v benzenu. Je hygroskopický a za normální teploty pohlcuje až 10 % vlhkosti. Snadno želatinuje nitrocelulosu. Dinitroglycerin je skoro dvakrát těžavější než nitroglycerin. Fysiologické účinky jsou rovněž obdobné jako u nitroglycerinu. Viskosita dinitroglycerinu je téměř dvakrát větší než viskosita nitroglycerinu.

Will, Haanen a Stöhrer (1908) rozdělili isomery dinitroglycerinu na základě schopnosti isomeru  $\alpha$  tvořit krystalický hydrát. Ochlazením dinitroglycerinu, obsahujícího 3,2 % vody, dochází ke krystalisaci hydrátu o složení  $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kdežto hydrát isomeru  $\beta$  zůstává v kapalně fázi. Hydrát isomeru  $\alpha$  taje při teplotě 26 °C. Rozpouští se snadno ve vodě a v benzenu. Při teplotě 40 °C ztrácejí oba hydráty,  $\alpha$  i  $\beta$ , krystalovou vodu.

Will podal důkaz struktury obou isomerů. Z nitroglycidu se tvoří  $\alpha$ -mononitrát glycerinu, který zavedením další nitroskupiny dává dva isomerní dinitráty (symetrický a asymetrický). Mononitrát  $\beta$  může nitrací dávat pouze jeden produkt - asymetrický dinitrát:



Jak již bylo uvedeno, dinitroglycerin se působením koncentrovaného roztoku hydroxydu draselného za studena hydrolysuje za vzniku nitroglycidu.

Při zahřívání je stabilnější než nitroglycerin. Stopy rozkladu se objevují teprve po čtrnáctidenním zahřívání na 75 °C. Při zahřátí na 150 °C se začnou vyvíjet žluté dýmy kyslíčků dusíku. Stoupne-li teplota nad 170 °C, nastává výbušný rozklad, který je tím energičtější, čím větší je množství zahřívané látky.

### Výbušinářské vlastnosti

Výbušný rozklad dinitroglycerinu probíhá podle rovnice (Naoum)



Vysoký tepelný efekt dovoluje zařadit tuto látku mezi velmi výkonné výbušiny. Citlivost k nárazu je trochu menší než u nitroglycerinu. Dinitroglycerin vybuchuje nárazem padacího kladiva o váze 2 kg s výšky 7-10 cm.

Krystalický hydrát dinitrátu a vyžaduje náraz s výšky 90-100 cm, kapalný isomer  $\beta$  s výšky 30-40 cm.

Dinitroglycerin dává v olověném bloku pod vodou výduť 500 cm<sup>3</sup> (nitroglycerin dává za těchto podmínek výduť 600 cm<sup>3</sup>). Trhací želatina (92 %ní) z dinitroglycerinu dává výduť 440 cm<sup>3</sup>, kdežto stejná želatina z čistého nitroglycerinu dává výduť 585 cm<sup>3</sup>. Síla f dinitroglycerinu se rovná, soudě podle těchto pokusů a výbuchového tepla, asi 80 % síly nitroglycerinu.

Podobně jako kapalný nitroglycerin vyžaduje i dinitroglycerin silnější iniciaci, aby došlo k úplné detonaci. Rozbuškou č.1 dává v Trauzlově bloku výduť 290 cm<sup>3</sup>, rozbuškou č. 8 výduť 500 cm<sup>3</sup> (pod vodou).

Detonační rychlost (podle Blochmana, 1905) 92 %ní dinitroglycerinové trhací želatiny je 3300 m/s (nitroglycerinová trhací želatina má detonační rychlost 7000 m/s). Detonační rychlost 75 %ního hlinkového dynamitu z dinitroglycerinu je 4300 m/s (dynamit téhož složení, ale z nitroglycerinu, má detonační rychlost 6800 m/s).

Přeskok detonace (podle Blochmana) 100 g náložky z trhací želatiny bývá pro dinitroglycerinovou želatinu 5 cm, pro nitroglycerinovou 25 cm.

### **Příprava dinitroglycerinu**

Jedinou metodu, která má praktický význam, vypracoval Antoni Mikolajczak (1903). Podle této metody se glycerin rozpouští při teplotě 15-20 °C v 3-4 dílech kyseliny dusičné (spec. váha 1,5 g/cm<sup>3</sup>) pokud možno prostá kyslíčnicků dusíku. Roztok se ponechá několik (2-6) hodin v klidu až do úplného znitrování. Zředí se vodou v poměru 1 díl ledové tříště k 1 dílu kyseliny a neutralisuje se uhličitanem vápenatým. Vznikne koncentrovaný roztok dusičnanu vápenatého hustoty 1,51, ve kterém se dinitroglycerin nerozpouští. Protože roztok má velkou hustotu, vyloučí se na povrchu dinitroglycerin jako olej. Ten se pak dekantuje a promývá se koncentrovaným roztokem chloridu sodného s přídavkem uhličitanu sodného nebo amoniaku. Chlorid sodný se přidává proto, aby se zmenšila rozpustnost dinitroglycerinu. Proto lze promývat i za teplot 40-50 °C, při čemž ztráty produktu nejsou značné (dinitroglycerinu se ve 100 dílech vody při 20 °C rozpustí asi 8 dílů a v 30 %ním roztoku chloridu sodného asi 2 díly). Nakonec se dinitroglycerin promývá čistým roztokem chloridu sodného. Aby se zmenšily ztráty dinitroglycerinu, použije se roztoku chloridu sodného několikrát.

Obsahuje-li kyselina dusičná kyslíčnický dusíku, může vzniknout větší množství oxydačních produktů, které znečišťují produkt, takže produkt se musí promývat zvlášť důkladně. Promytý dinitroglycerin se suší probubláváním proudem teplého vzduchu.

Roztoku dusičnanu vápenatého se využije tak, že přídavkem vypočítaného množství síranu amonného se vyloučí síran vápenatý. Z filtrátu se odpařením získá dusičnan amonný, jehož se pak využije k výrobě výbušin.

Spotřeba surovin k výrobě 100 kg dinitroglycerinu:

71,4 kg glycerinu,

250 kg kyseliny dusičné,

75 kg ledu,

125 kg uhličitanu  
vápenatého,

165 kg síranu amonného a

1,5 kg čpavkové vody.

Jako vedlejší produkty vznikají:

200 kg dusičnanu  
amonného a

165 kg síranu vápenatého.

Ze spotřeby surovin vyplývá, že výrobní cena dinitroglycerinu je větší než u nitroglycerinu.

Technický dinitroglycerin obsahuje určité množství mononitrátu a trinitrátu glycerinu. Protože se dinitroglycerin mísí v dynamitech s nitroglycerinem, navrhuje řada patentů nitrovat glycerin za takových podmínek, aby zároveň vznikla směs nitroglycerinu s dinitroglycerinem, s nízkým bodem tuhnutí. Zásadně jsou při použití většího množství kyseliny k nitraci i větší výtěžky. Naoum dosáhl při nitraci 100 váhových dílů glycerinu těchto výtěžků:

Tabulka 12

### Výsledky nitrace 100 váhových dílů glycerinu (podle Naouma)

| Množství 95%ní<br>HNO <sub>3</sub> , použité<br>k nitraci,<br>váh. díly | Výtěžek esterů,<br>váh. díly |                     |                       | Složení<br>%        |                       |
|---|------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
|   | celkem                       | nitro-<br>glycerinu | dinitro-<br>glycerinu | nitro-<br>glycerinu | dinitro-<br>glycerinu |
|   |                              | 250                 | 77,3                  | 6,8                 | 70,5                  |
| 350   | 127,5                        | 20,5                | 107,0                 | 16                  | 84                    |
| 450   | 175,6                        | 44,8                | 130,8                 | 26                  | 74                    |
| 500   | 191,0                        | 51,0                | 140,0                 | 27                  | 73                    |

V četných patentech se navrhovalo připravovat dinitroglycerin nitrací zředěnou nitrační směsí, obsahující na př.



HNO<sub>3</sub> . . . . . 23 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 68 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 9 %

a pak ředěním obsahu vodou, aby se oddělil dinitroglycerin. Tento způsob však není hospodárný.

Podle jiných patentů byla doporučována příprava směsí dinitroglycerinu s nitroglycerinem v libovolném poměru nitrací glycerinu nitrační směsí, v níž byl změněn obsah kyseliny sírové, takže obsahovala na př.

HNO<sub>3</sub> . . . . . 60 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 30 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 10 %

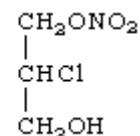
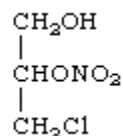
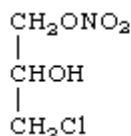
Nitrací za těchto podmínek vzniká olejovitý produkt s poměrem dinitrátu k trinitrátu 70 : 30. Po oddělení oleje se odpadní kyselina zředí vodou a vyloučí se ještě určité množství oleje bohatšího na dinitroglycerin (na př. v poměru 90 :10).

Mikolajczakova metoda je celkem bezpečnější než výroba nitroglycerinu. Je však nezbytné dodržovat nízkou teplotu při nitraci a použít kyseliny pokud možná zbavené kyslíčnicků dusíku, které podporují oxydační reakce. Dalším nebezpečným momentem může být ředění (vodou a ledem), kdy se musíme pečlivě vyhýbat místnímu přehřátí, protože zředěná kyselina by mohla snadno vyvolat oxydační procesy. Jinak je manipulace s dinitroglycerinem bezpečnější než manipulace s nitroglycerinem.

## Smíšené estery glycerinu

### Nitráty chlorhydrinu

**Mononitrochlorhydrin.** Mononitrochlorhydrin, správněji chlorhydrinmononitrát, se vyskytuje ve třech isomerních formách:



Všechny isomery vznikají nitrací chlorhydrinu nepříliš koncentrovanou, kyselinou dusičnou (na př. 80 %ní, použitou v trojnásobném přebytku); také mohou být přítomny jako nečistoty dinitrochlorhydrinu. V důsledku přítomnosti alkoholické skupiny se mírně rozpouštějí ve vodě. Za tepla želatínují nitrocelulosu. Mononitrochlorhydrin má slabé, ale již zřetelné výbušinářské vlastnosti. Silnou rozbuškou se dá přivést k detonaci, nárazem však neexploduje.

**Dinitrochlorhydrin.** Z nitrátů chlorhydrinu mají největší význam **dinitráty**, t. zv. dinitrochlorhydriny, které se vyskytují ve formě dvou isomerů:

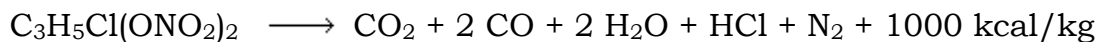


Jako první připravil dinitrochlorhydrin Henry (1870) a na výbušinářské vlastnosti této látky upozornil Volney (1881). Roku 1904 bylo dinitrochlorhydrinu po prvé použito ve směsi s nitroglycerinem k výrobě nezamrzavých dynamitů. Pro levnost a snadnost výroby se v některých zemích začal brzy zavádět. Technický produkt je směsí obou isomerů, obsahující převážně isomer  $\alpha$ . Ochlazením na  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  obyčejně netuhne a dá se značně podchladiť, aniž přejde do tuhé fáze. Specifická váha při teplotě  $15\text{ }^\circ\text{C}$  je  $1,541\text{ g/cm}^3$ . Technický dinitrochlorhydrin vře za silného rozkladu při teplotě  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , za tlaku  $10\text{ mm Hg}$  při teplotě  $117,5\text{ }^\circ\text{C}$  za mírného rozkladu. Je těkavější než nitroglycerin (podle Naouma jsou ztráty na váze v kádince o průměru  $50\text{ mm}$  po 24hodinové expozici při teplotě  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , u dinitrochlorhydrinu  $3,1\%$  a u nitroglycerinu  $0,35\%$ ), nehygroskopický, ve vodě slabě rozpustný (kolem  $2,3\text{ g}$  v  $1\text{ litru}$  vody při teplotě  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ). Snadno se však rozpouští ve většině organických rozpouštědel, obtížně v sirouhlíku a benzínu. Dinitrochlorhydrin se mísí v každém poměru s nitroglycerinem a směs má velmi nízký bod tuhnutí. Směs  $75\%$  nitroglycerinu s  $25\%$  dinitrochlorhydrinu můžeme považovat za prakticky nezamrzavou.

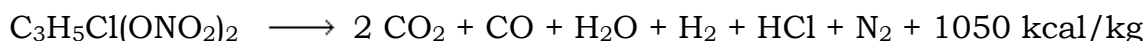
Čistý dinitrochlorhydrin želatínuje nitrocelulosu poměrně obtížně. Při zahřívání probíhá želatínace lépe, ale po ochlazení se dinitrochlorhydrin snadno vypocuje. Dinitrochlorhydrin smíšený s nitroglycerinem želatínuje nitrocelulosu snadno. Je méně viskosní než nitroglycerin; podle Naouma má poměrnou viskozitu (pro vodu přijata hodnota  $100$ )  $155$ , kdežto poměrná viskozita nitroglycerinu je  $278$ .

Chemickou stabilitu má dinitrochlorhydrin větší než nitroglycerin. Snáší Abelův test při teplotě  $72\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu  $30\text{ minut}$ . Zahříváním na  $75\text{ }^\circ\text{C}$  se začne viditelně rozkládat a kyselé produkty vznikají teprve po  $10\text{-}12$  dnech. V malém množství ve zkumavce se teplem rozkládá za vývoje kysličníků dusíku po dosažení  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . K úplnému rozkladu dinitrochlorhydrinu (bez vzbuchu) dochází při  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Zahřívá-li se rychle větší množství této látky, dochází při teplotě  $190\text{ }^\circ\text{C}$  k rozkladu se slabým vzbuchem.

**Výbušinářské vlastnosti** dinitrochlorhydrinu. Výbuchové teplo (v kalorimetrické tlakové láhvi, voda v kapalně fázi, chlorovodík jako kyselina solná) podle Naouma je 1140 kcal/kg. Odpovídá to výbuchovému teplu (voda v plynné fázi, plynný chlorovodík) 1000 kcal/kg, uvolněnému podle Naoumovy rovnice



Možný je též rozklad podle rovnice



Dinitrochlorhydrin se zapaluje dosti nesnadno. Po zapálení hoří klidně, bez výbuchu charakteristického pro nitroglycerin. Dinitrochlorhydrin v plechové krabici, vhozený do ohně, klidně shoří (nitroglycerin za těchto podmínek vybuchuje).

K nárazu je dinitrochlorhydrin méně citlivý než nitroglycerin nebo dinitroglycerin. Kast (1921) uvádí, že dinitroglycerin vybuchuje nárazem padacího kladiva, vážícího 2 kg z výšky 10-20 cm (nitroglycerin z výšky 4 cm). Výbuch dinitrochlorhydrinu, způsobený nárazem, je mnohem slabší než nitroglycerinu. Menší citlivost dinitrochlorhydrinu k nárazu a menší pravděpodobnost výbuchu při zapálení vedly k tomu, že v Německu bylo povoleno dopravovat dinitrochlorhydrin po železnici v nádobách po 25 kg v celkovém množství do 200 kg jako manipulačně bezpečnou výbušinu.

Dinitrochlorhydrin dává tyto hodnoty výdutí v olověném bloku:

rozbuškou č. 8 (pod vodou) - 475 cm<sup>3</sup>

rozbuškou č. 1 (pod vodou) - 380 cm<sup>3</sup>

trhací želatinu (42 %ní) - 440 cm<sup>3</sup>

Detonační rychlost dinitrochlorhydrinu je menší než nitroglycerinu (v literatuře však není dostatek přesných údajů).

Výkon dinitrochlorhydrinu odpovídá 80 % hodnoty pro nitroglycerin. Vadou dinitrochlorhydrinu jako složky průmyslových trhavin je okolnost, že při výbuchu se uvolňuje chlorovodík škodlivý lidskému zdraví.

Výchozí látkou k **přípravě dinitrochlorhydrinu** je chlorhydrin, který se připraví působením kyseliny solné na glycerin při teplotě 100-120 °C. Produkt je směsí isomerů  $\alpha$  a  $\beta$ ; bod varu  $\alpha$ -chlorhydrinu je 130 °C (18 mm Hg),  $\beta$ -chlorhydrinu 146 °C (18 mm Hg).

Chlorhydrin určený k výrobě dinitrochlorhydrinu musí být pokud možno čistý. Obsah vody, kyseliny solné a produktů polymerace glycerinu musí být minimální, protože tyto látky podporují vznik emulze při nitraci a při

promývání produktu. Chlorhydrin se obvykle připravuje ve výbušinářských továrnách a po jednom predestilování se ho přímo používá k nitraci, většinou ve směsi s glycerinem.

Dinitrochlorhydrin vzniká nitrací monochlorhydrinu nitrační směsí analogicky jako u nitroglycerinu. Během nitrace se uvolňuje méně tepla než při nitraci glycerinu, takže lze nitrovat rychleji. Viskosita chlorhydrinu je menší než glycerinu, takže i separace probíhá rychleji než u nitroglycerinu. Z těchto důvodů a také pro výhodné vlastnosti dinitrochlorhydrinu se jeho výroba považuje za bezpečnější než výroba nitroglycerinu.

Na 100 dílů chlorhydrinu se používá 450 dílů nitrační směsi tohoto složení:



Reakce probíhá, při teplotě 10-15 °C. Výtěžek bývá 161 dílů dinitrochlorhydrinu (směsi isomerů) čili 89 % theorie (theoretický výtěžek je 181,5 dílu).

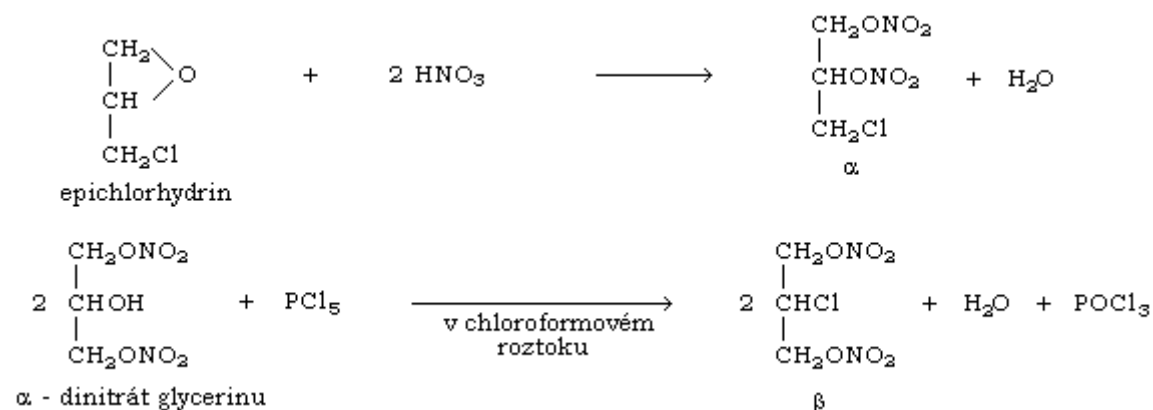
Odpadní kyselina má toto složení:



Rozpustnost dinitrochlorhydrinu v odpadní kyselině je malá.

V praxi se nitruje nejčastěji směs chlorhydrinu s 10-20 % glycerinu. Výtěžky jsou 165-175 dílů směsi příslušných esterů.

Čisté isomery se připravují podle těchto rovnic:



## Nitráty dichlorhydrinu

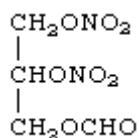
Známe dva isomery mononitrátu dichlorhydrinu čili nitrodichlorhydrinu:



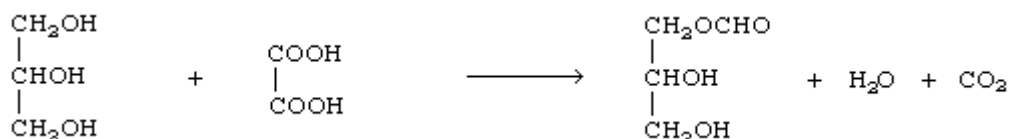
Bylo navrženo použít (1906) směsi těchto isomerů jako příměsí nitroglycerinu do nezamrzavých dynamitů. Nitrodichlorhydrin však není vhodnou složkou těchto trhavin, protože je těkavější než chlorhydrin, neželatinuje nitrocelulosu a jeho výkon není velký. Výbuchové teplo dinitrochlorhydrinu je přibližně 350 kcal/kg a výduť v Trauzlově bloku (i s účinkem rozbušky) činí 75 cm<sup>3</sup>. Nitrodichlorhydrin proto nenalezl většího použití.

Nitrace dichlorhydrinu bezvodou nitrační směsí je snadná a výtěžky jsou kolem 94,6 % (ze 100 dílů dichlorhydrinu se získá 127,5 dílu nitrodichlorhydrinu).

## Formylglycerindinitrát



Dinitrát formylglycerinu neboli dinitroformylglycerin je silnou výbušinou, uvolňující při výbuchu kolem 1000 kcal/kg. Připravuje se takto: 2 moly glycerinu a 1 mol bezvodé kyseliny šťavelové se zahřívají 20 hodin při teplotě 140-150 °C, při čemž vzniká monoformylglycerin:



Část glycerinu zůstává nezreagovalá, takže produktem je roztok formylglycerinu v glycerinu. Produkt se nitruje směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou. Připraví se tak směs 70 % nitroglycerinu s 30 % dinitroformylglycerinu.

Směs 70 % nitroglycerinu s 30 % dinitroformylglycerinu (navrhovaná Venderem jako přídavek k nitroglycerinu do nezamrzavých dynamitů, 1906) má výkon přibližně 90 % nitroglycerinu.

### Acetylglycerindinitrát

Dinitrát acetylglycerinu čili dinitroacetin existuje ve dvou isomerech:



Tato výbušina byla navržena Venderem (1906) ke snížení bodu tuhnutí nitroglycerinu.

Technický produkt obsahující směs isomerů netuhne ani při teplotě  $-20^\circ\text{C}$ . Vře při teplotě  $147^\circ\text{C}$  za tlaku 15 mm Hg. Jeho hustota je asi 1,42 (při  $15^\circ\text{C}$ ). Je těkavější než nitroglycerin, ale méně těkavý než dinitrochlorhydrin. Viskositu má vyšší než nitroglycerin. Nerozpouští se ve vodě a snadno rozpouští kolodiovou bavlnu i výše nitrované celulosy. Je poněkud méně stabilní než nitroglycerin; zřetelný rozklad za vývoje kyslíčků dusíku nastává po 24 hodinách zahřívání na teplotu  $75^\circ\text{C}$ . Zahřátím ve zkumavce se rozkládá po dosažení teploty  $160^\circ\text{C}$ ; rozklad se stává energickým při  $170\text{--}180^\circ\text{C}$ . Při výbušném rozkladu se podle Naouma vyvine asi 660 kcal/kg.

Acetylglycerindinitrát je málo citlivý k nárazu. V olověném bloku dává výduť kolem  $200\text{ cm}^3$  (rozbuškou č. 8). Dinitroacetinová 92 %ní trhací želatina dává výduť kolem  $145\text{ cm}^3$ .

Ve srovnání s dinitrochlorhydrinem je dinitroacetin nevýhodný, protože je dražší. Jeho předností však je to, že při výbuchu nevznikají zdraví škodlivé plyny (jako u derivátů chlorhydrinu), ale přesto se této látky používalo jen omezeně a přechodně.

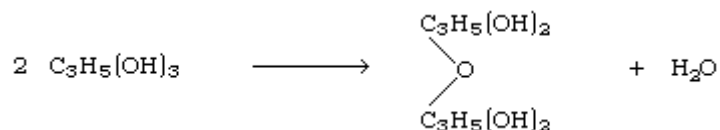
Do směsných výbušin se většinou používalo 80 dílů nitroglycerinu s 20 díly dinitroacetinu. Tato směs má výkon asi 90 % nitroglycerinu.

Příprava dinitroacetinu (podle Vendera) je založena na nitraci monoacetylglycerinu (t. zv. monoacetinu) bezvodou nitrační směsí při teplotě pod  $25^\circ\text{C}$ . Reakce probíhá ve stejné aparatuře jako nitrace glycerinu. Produkt se promývá obvyklým způsobem. Výtěžky jsou 159 dílů dinitroacetinu ze 100 dílů monoacetinu čili 98 % z theoretického výtěžku.

## Estery polyglycerinu

Použití glycerinu, polymerovaného dehydratací, k nitraci navrhl Wohl (1890). Dokázal, že nitrací se připraví trhací olej, který obtížně zamrzá. Tato myšlenka však tehdy nenalezla praktického využití. Jednou z příčin nezdaru byla velká viskozita a obtížné dávkování polyglycerinu do nitrátoru tenkým praménkem nebo v rozptýleném stavu. Větším nedostatkem byla obtížná separace a praní, protože nitrát polyglycerinu tvořil vlivem nečistot emulsi.

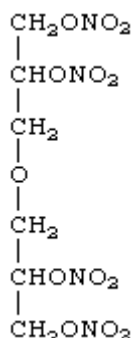
Wohl navrhoval polymerovat glycerin zahříváním s malým množstvím kyseliny sírové při teplotě 130-160 °C. Další výzkumy prováděl Will (1906), při čemž dokázal, že reakce kondensační polymerace (s odštěpením vod nejlépe probíhá při zahřívání glycerinu na teplotu blízkou bodu varu (290 °C s přidavkem (asi 0,5 %) uhličitanu nebo siřičitanu sodného. Jako hlavní produkt (v množství 50-60 %) vzniká diglycerylether - (t. zv. "diglycerin"):



Triglyceriny a polyglyceriny vznikají v malém množství (4-6 %). Zbytek (30-40 %) je nezreagovalý glycerin. Takto připravená směs se může nitrovat přímo, bez obtíží, jež znesnadňovaly nitraci polyglycerinu vyrobeného podle Wohlovy metody. Hlavní složka směsi - diglycerin - vře při teplotě 245-250 °C (8 mm Hg). Spec. váha je 1,33 g cm<sup>3</sup> a viskozita asi 11 krát větší než u glycerinu.

### Diglycerintetranitrát

Nitrací diglycerinu lze připravit tetranitrát diglycerinu čili **tetranitrodiglycerin**, jinak též nazývaný nitrodiglycerin :



Nitrodiglycerin je kapalina mnohem viskosnější než nitroglycerin. Netuhne ani při silném ochlazení, nerozpouští se ve vodě a není hygroskopický. Rozpouští se ve většině organických rozpouštědel jako nitroglycerin.

Kolodiovou bavlnu rozpouští jen částečně. Chemická stabilita není horší než u nitroglycerinu.

**Výbušinářské vlastnosti** nitrodiglycerinu. Podle Naouma a Willa podléhá nitrodiglycerin výbušnému rozkladu podle rovnice:



Tato látka je silnou výbušinou. Směs 75 % nitroglycerinu s 26 % nitrodiglycerinu má stejný tepelný efekt jako čistý nitroglycerin.

Nitrodiglycerin se od nitroglycerinu liší hlavně menší citlivostí k nárazu; k výbuchu dochází pádem závaží o váze 2 kg z výšky 8-10 cm.

Nitrodiglycerin se připravuje nitrací diglycerinu v podstatě stejným způsobem jako nitroglycerin. Odchytky jsou způsobeny rozdílnými vlastnostmi obou látek. Množství nitrační směsi, potřebné k nitraci diglycerinu, je poněkud menší než při nitraci glycerinu, což vyplývá ze stechiometrických poměrů. Vzhledem k velké viskozitě se diglycerin před dávkováním do nitrátoru předeřívá na teplotu 50-60 °C.

Separace nitrodiglycerinu je pomalejší než u nitroglycerinu, což je způsobeno hlavně větší viskozitou nitrodiglycerinu a snadnějším tvořením emulze. Vznik emulze je tím snadnější, čím více je nečistot. Nitrodiglycerin se po odloučení promývá roztokem kuchyňské soli, jejíž přítomnost zabraňuje vzniku emulze. Promytý produkt se obtížněji zbavuje vlhkosti než nitroglycerin.

Ze 100 dílů diglycerinu se připraví 168 dílů nitrodiglycerinu, což odpovídá 81 % theoretického výtěžku. V praxi se nitruje nejčastěji směs 60-70 % glycerinu s diglycerinem. Vzniká směs dusičných esterů, která prakticky nezamrzá.

Použití, nitrodiglycerinu do nezamrzavých dynamitů je výhodnější než použití dinitrochlorhydrinu, protože zplodiny výbuchu neobsahují zdraví škodlivý chlorovodík. Nitrodiglycerin ve srovnání s dinitroglycerinem má tu výhodu že není rozpustný ve vodě. Výhodou je též snadná příprava směsi diglycerinu s glycerinem. Obtížně se však z této směsi odstraňují nečistoty, které pak znesnadňují výrobu dusičného esteru. Také velká viskozita diglycerinu i znitrovaného produktu způsobuje při výrobě potíže.

Proto nebyl nitrodiglycerin v některých zemích prakticky vůbec zaveden na př. v Německu, kde se po mnoho let běžně používalo dinitrochlorhydrinu, používá se dnes nitroglykolu. V Americe a v Anglii se však v letech od roku 1920 do druhé světové války používání nitrodiglycerinu značně rozšířilo.

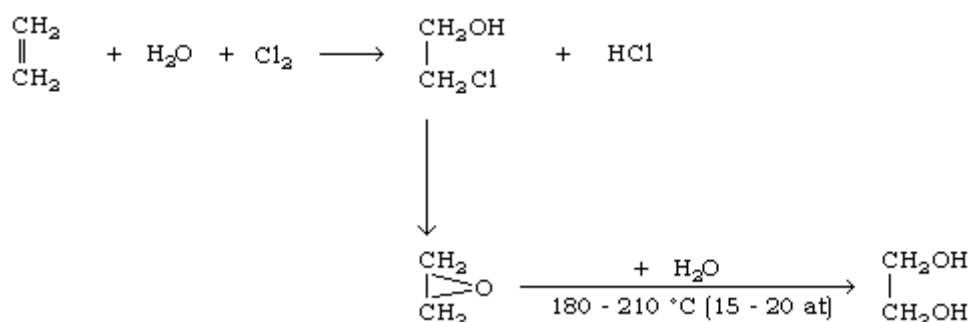


# ESTERY GLYKOLŮ

## Estery ethylenglykolu

První zmínka v literatuře o použití ethylenglykoldinitrátu, t. zv. nitroglykolu, jako složky směsných výbušnin pochází z roku 1904 (Claessen). V letech 1912-1914 byly zahájeny první pokusy o snížení bodu tuhnutí nitroglycerinu přidávkou nitroglykolu. Tehdejší výroba glykolu byla založena na hydrolyse dibromethanu. Byla to metoda příliš nákladná a nedávala ani dostatečné výtěžky. Technicky se glykol v té době nevyráběl.

V Německu, které mělo za první světové války citelný nedostatek glycerinu, byla vypracována metoda výroby ethylenglykolu hydrolyzou dichlorethanu. Při hydrolyse dichlorethanu však vznikají glykoly s různě dlouhými řetězci, utvořenými z molekul ethylenoxydu. Proto byla tato metoda nahrazena jinou, dnes běžnou metodou, založenou na těchto reakcích:



Ethylen dává s kyselinou chlornou (chlorem ve vodném roztoku) ethylenchlorhydrin, který působením hydroxydu vápenatého ve vodném prostředí přechází v ethylenoxyd. Ethylenoxyd se pak hydrolysuje vodou na glykol. Vedle ethylenglykolu (glykolu) vzniká určité množství diethylenglykolu (diglykolu) a triethylenglykolu (triglykolu). Produkt má toto průměrné složení:

glykolu . . . . . 87-89 %

diglykolu . . . . . 9-11 %

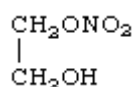
triglykolu . . . . . 2- 3 %

Všechny tyto složky se dají nitrovat.

Glykolu i diglykolu a triglykolu se nyní používá na celém světě k výrobě dusičných esterů. Glykoldinitrát čili **nitroglykol** je nejdůležitější příměsí nitroglycerinu v nezamrzavých dynamitech. Jeho značná těkavost však znemožňuje jeho použití k výrobě bezdýmného prachu.

Diglykol (dihydroxydiethylenether) může též nahrazovat glycerin. Diglykoldinitrát, t. zv. dinitrodiglykol, je méně těkavý než nitroglykol, a proto se ho používá hlavně k výrobě bezdýmného prachu.

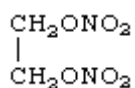
### Ethylenglykolmononitrát



Mononitrát glykolu, zvaný mononitroglykol, bývá vedlejším produktem při nitraci glykolu na nitroglykol (glykoldinitrát). Je to kapalina s bodem varu 91-92 °C (10 mm Hg) a spec. váhou 1,35 g cm<sup>3</sup> (při 20 °C), viskosity poněkud vyšší než nitroglykol. Rozpouští se ve vodě a ve většině organických rozpouštědel. Snadno želatinuje nitrocelulosu. Mononitroglykol je dosti silnou výbušinou - při výbuchu uvolní 856 kcal/kg (voda v plynné fázi). V olověném bloku dává výduť 375 cm<sup>3</sup>.

Mononitroglykol se může připravit podle Mikolajczakovy metody. Glykol se rozpustí ve 3 dílech kyseliny dusičné (spec. váha 1,51 g/cm<sup>3</sup>) při teplotě 0 °C; pak se roztok vylévá na led a neutralisuje se roztokem uhličitanu sodného. Nejdříve se oddělí olej obsahující mononitrát (75 %) a dinitrát (25 %) glykolu. Z oleje se extrahuje vodou mononitrát a ten se čistí vakuovou destilací. Čistota mononitrátu se může zlepšit opětovým rozpuštěním ve vodě a destilací extraktu. Výtěžky mononitrátu bývají asi 52 %.

### Ethylenglykoldinitrát



Dinitrát glykolu, jinak **nitroglykol**, je čirá kapalina s bodem tání - 22,3 °C nebo - 22,8 °C, s bodem varu 197,5 °C, 105,5 °C (19 mm Hg), 70 °C (2 mm Hg) a s hustotou 1,5176 (při 0 °C), 1,496 (při 15 °C) a 1,489 (při 20 °C). Latentní teplo tání ztuhlé látky je 30 cal/g. Nitroglykol se podobně jako nitroglycerin rozpouští ve většině organických rozpouštědel. Pouze v tetrachlormethanu a v benzínu se rozpouští trochu méně. Ve vodě je poněkud méně rozpustný než nitroglycerin. Rozpustnost nitroglykolu ve 100 ml vody v závislosti na teplotě podle Naouma :

|           |        |
|-----------|--------|
| při 15 °C | 0,62 g |
| 20 °C     | 0,68 g |
| 50 °C     | 0,92 g |

Podle jiných autorů:

|           |        |
|-----------|--------|
| při 25 °C | 0,52 g |
| 60 °C     | 0,85 g |

Nitroglykol rozpouští nitrocelulosu snadno již za studena (lépe než nitroglycerin). Prakticky je nehygroskopický a je mnohem těkavější než nitroglycerin.

Různí autoři udávají rozdílné hodnoty **těkavosti nitroglykolu**. Moreschi (1919) uvádí na př. tensi par 0,3 mm Hg při teplotě 20 °C. Tense par podle Rinckenbacha (1926) při teplotě 22 °C je 0,0565 mm Hg. Uvedené hodnoty potvrzují Naoum a Meyer (1929) a Crater (1929). Nejúplnější údaje publikoval pro teploty od 0 °C do 100 °C Marshall (1930):

| Teplota, °C | Tense par, mm Hg |
|-------------|------------------|
| 0           | 0,0044           |
| 20          | 0,038            |
| 40          | 0,26             |
| 60          | 1,3              |
| 80          | 5,9              |
| 100         | 22,0             |

Podle novějších prací (Rinckenbach, 1951) je těkavost nitroglykolu 2,2 mg/cm<sup>2</sup>/h, což je 20krát větší hodnota než pro nitroglycerin. Vlivem jeho poměrně velké tense par při 100 °C lze nitroglykol zvolna předestilovat s vodní parou.

**Viskosita nitroglykolu** je mnohem menší než viskosita nitroglycerinu (Moreschi, 1919). Při 15 °C bylo zjištěno 0,08056 g cm.s a při 40 °C 0,02831 g/cm.s. Podle Rinckenbacha (1926) má při teplotě 23,6 °C viskositu 0,0363g/cm.s (viskosita nitroglycerinu je 0,288 g/cm.s a vody 0,01 g/cm.s) a podle novějších měření téhož autora (1951) 4,2 centipoise (0,042 g/cm.s) při teplotě 20 °C.

Index lomu nitroglykolu podle Rinckenbacha:

| Teplota, °C |        |
|-------------|--------|
| 0           | 1,4546 |
| 15          | 1,4491 |
| 25          | 1,4454 |
| 35          | 1,4417 |

Nitroglykol podléhá podobně jako nitroglycerin hydrolyse při zahřívání s vodnými roztoky hydroxydu sodného nebo draselného. S alkoholickým roztokem hydroxydu draselného reaguje energicky za vzniku dusitanu draselného a glykolátu draselného.

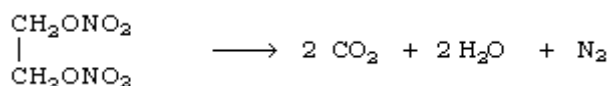
Horkou vodou se částečně hydrolysuje podobně jako nitroglycerin. Stupeň hydrolysy ve vodě (0,008 % látky při teplotě 60 °C za 5 dní) je poněkud vyšší než u nitroglycerinu, což je pravděpodobně způsobeno větší rozpustností nitroglykolu.

Nitroglykol se stejně jako nitroglycerin rozkládá při delším styku s koncentrovanějšími kyselinami, na př. s odpadní kyselinou po nitraci. Četné pokusy však dokázaly, že nitroglykol je mnohem stabilnější než nitroglycerin.

Nitroglykol je **chemicky stabilnější** než nitroglycerin. Při tepelné expozici na 75 °C se objeví stopy rozkladu teprve po jedenácti dnech zahřívání. Nitroglykol však dává obvykle pozitivní Abelův test při teplotě 72 °C. Vysvětluje se to jeho velkou těkavostí a hydrolysou produktu, kondenzujícího na jodoškrobovém papírku. Vzbuch nastává při zahřátí na 195-200 °C.

**Fysiologické vlastnosti** nitroglykolu jsou obdobné jako u nitroglycerinu. Účinky vdechování par nitroglykolu jsou obvykle silnější, protože tato látka, je těkavější a její koncentrace ve vzduchu je větší.

Nitroglykol je silnou výbušinou. Při výbuchu se rozkládá podle rovnice



Vlivem dokonalého využití uhlíku, vodíku a kyslíku při výbušném rozkladu je tepelný efekt větší než u nitroglycerinu. Při výbuchu 1 kg nitroglykolu se uvolní 1580 kcal (voda jako pára) nebo 1705 kcal (voda jako kapalina), tedy o 7 % více, než může poskytnout nitroglycerin. Slučovací teplo nitroglykolu je 67,7 kcal/mol.

Nitroglykol je méně citlivý k nárazu než nitroglycerin. Exploduje nárazem padacího kladiva, vážícího 2 kg, z výšky 20 až 25 cm. Přímým plamenem se zapálí a za syčení shoří. Hoření většího množství může přejít ve výbuch. Nitroglykol hoří klidněji než nitroglycerin a také pravděpodobnost výbuchu je menší. Kapalný nitroglykol detonuje při iniciaci rozbuškou snadněji než

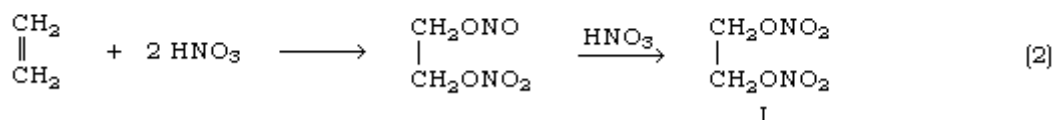
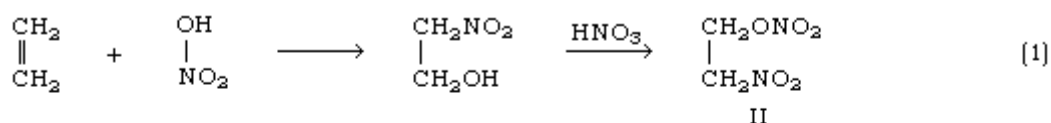
kapalný nitroglycerin. Podobně se chovají směsné výbušiny, obsahující nitroglykol.

Nitroglykol podobně jako nitroglycerin je schopen detonovat jak velkou, tak i malou rychlostí. Některé hodnoty detonační rychlosti jsou uvedeny v tabulce 13.

Nitroglykol dává v olověném bloku (uzávěr vodou výduť 650 cm<sup>3</sup> čili 110 % výdutě, kterou dává nitroglycerin.

První zmínky o přípravě a vlastnostech dinitrátu glykolu uvedli Champion (1871) a Henry (1872). Práce měly tenkrát pouze theoretický význam vzhledem k malé dostupnosti ethylenglykolu. Kekulé však již dávno (1869) připravil uváděním ethylenu do směsi kyseliny dusičné a kyseliny sírové olejovitou kapalinu, která se vodní parou hydrolysovala na kyselinu dusičnou, kysličníky dusíku, kyselinu glykolovou a kyselinu šťavelovou. Redukce amalgamem sodíku dávala určité množství glykolu a amoniaku.

Teprve Wieland a Sakellarios (1920) objasnili, že Kekulého olej obsahuje ethylenglykoldinitrát (I) a β-nitroethylnitrát (II). Nitrace ethylenu probíhá podle těchto autorů ve smyslu reakčních schémat (1) a (2) :



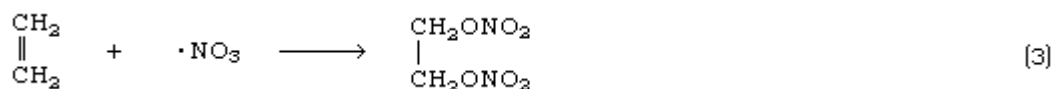
50-60 % ethylenu reaguje podle rovnice (1) a 40-50 % podle rovnice (2). Četné zkoušky použití směsi I a II k výrobě výbušin skončily nezdarem, protože nitroethylnitrát není dostatečně stabilní. Byla proto zkoušena částečná hydrolysa horkou vodou (80-90 °C). Rozkladu podléhá za těchto podmínek nitroethylnitrát, kdežto nitroglykol se nemění (Öhme, 1918 až 1923). Malé výtěžky nitroglykolu (asi 40 %, přepočítáno na váhu olejovitého produktu) způsobily, že se metoda v praxi neuplatnila.

Roku 1920 Öhme navrhl nitraci ethylenoxydu. Hlavní složkou vznikajícího oleje je nitroglykol. Zároveň se však tvoří nečistoty, které zhoršují jakost výrobku. Hlavně z těchto důvodů nebyla tato metoda zavedena.

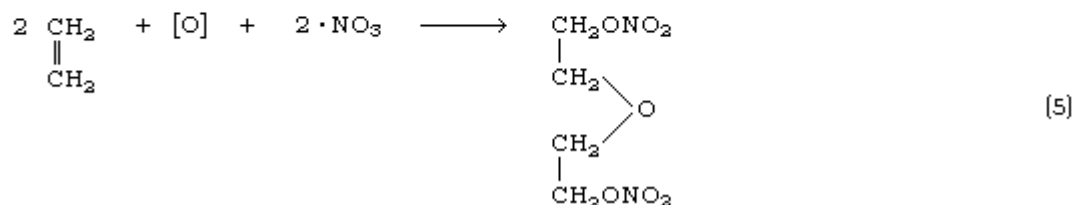
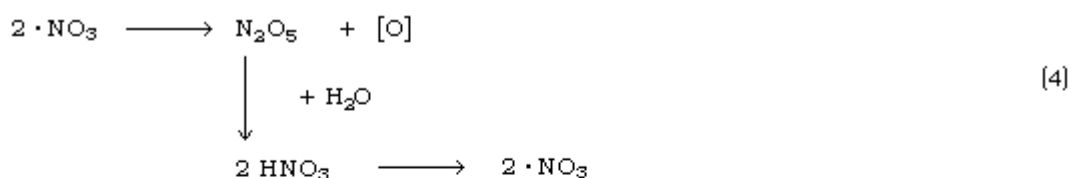
### Údaje o detonační rychlosti nitroglykolu

| Stav             | Způsob plnění                              | Iniciace                 | Detonační rychlost<br>m/s | Autor                     |
|------------------|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Kapalný          | v ocelové trubce<br>32/38 mm               | rozbuškou č.8            | 7830                      | Naoum a Bertman<br>(1931) |
| Kapalný          | v ocelové trubce<br>32/38 nebo 35/43<br>mm | 80 g kyseliny<br>pikrové | 8200-<br>8300             | Naoum a Bertman<br>(1931) |
| Kapalný          | v kelímku                                  | rozbuškou č.8            | 1000-<br>3000             | Stettbacher (1930)        |
| Tuhý<br>(-70 °C) | v kelímku                                  | rozbuškou č.8            | nad 8000                  | Stettbacher (1930)        |

Öhmann (1936-1938) vypracoval elektrochemickou metodu výroby nitroglykolu a nitrodiglykolu z ethylenu. Anodou je platinová síťka, ponořená v acetonovém roztoku dusičnanu vápenatého, kterým nepřetržitě probublává ethylen. Prostor u hliníkové katody je vyplněn roztokem dusičnanu vápenatého v kyselině dusičné. Nitrátový ion, vylučující se na katodě, dává volný radikál  $\bullet\text{NO}_3$ , který zčásti reaguje s ethylenem za vzniku nitroglykolu (3):



Podle Öhmanna reaguje část volných nitrátových radikálů mezi sebou podle rovnice (4). Uvolňuje se pravděpodobně kyslík, který reaguje s radikály  $\bullet\text{NO}_3$  za vzniku diethylenglykoldinitrátu podle schematu (5):



Anodová kapalina se neutralisuje hydroxydem vápenatým a oddestiluje se z ní aceton. Ve zbytku je dusičnan vápenatý a ethylenglykoldinitrát. Kapalina se oddělí filtrací a promývá se vodou obvyklým způsobem. Tato metoda byla po určitou dobu zavedena i v průmyslovém měřítku.

Nitroglykol se dnes připravuje stejně jako nitroglycerin esterifikací glykolu směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou (a oleem).

**V provozním měřítku** se nitroglykol vyrábí ve stejné aparatuře jako nitroglycerin.

Podle hodnot předepsaných v Německu musí glykol k nitraci vyhovovat těmto technickým podmínkám: Rozmezí bodu varu 196 až 200 °C, spec. váha 1,1130-1,1135 g/cm<sup>3</sup> (20°/4°C), acidita nejvýše 0,1 %, číslo zmýdelnění nejvýše 1,0 (Na<sub>2</sub>O).

V průběhu nitrace glykolu jsou proti nitraci glycerinu určité rozdíly, způsobené poněkud odlišnými vlastnostmi výchozí látky i produktu. Glykol se před nitrací nemusí zahřívat, protože je mnohem méně viskosní než glycerin. Teplo uvolněné při nitraci je o něco menší než u nitroglycerinu, takže tato operace může být rychlejší. Chladit lze intenzivněji, aniž je třeba obávat se ztuhnutí produktu. Optimální teplota při nitraci je 10-15 °C; vyšší teplota snižuje výtěžky.

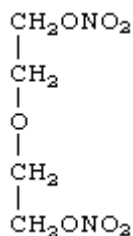
Vzhledem k větší rozpustnosti nitroglykolu ve vodě je třeba používat co nejméně pracích vod. Z tohoto důvodu a také pro větší těkavost nitroglykolu se při praní nesmí používat příliš teplých vod. Ztráty nitroglykolu těkáním se zmenší tím, že se při praní vodou a neutralizačními roztoky k míchání použije minimálního množství stlačeného vzduchu. Na promytí produktu to nemá nepříznivý vliv, protože nitroglykol je méně viskosní než nitroglycerin, takže míchání nemusí být příliš energické.

Větší rozpustnost a těkavost nitroglykolu způsobuje poměrně značné ztráty, a proto jsou výtěžky menší než při výrobě nitroglycerinu. Ze 100 kg glykolu se při nitraci za teploty 10-12 °C připraví 222 kg nitroglykolu čili výtěžek je 90,5 % (theoreticky 245 kg).

Manipulace s odpadními kyselinami po výrobě nitroglykolu je bezpečnější než s kyselinami po nitraci glycerinu, protože nitroglykol je ve styku s odpadní kyselinou stabilnější. Tento důvod spolu s menší citlivostí nitroglykolu k nárazu a obtížnějším přechodem v detonaci po zapálení způsobuje, že se výroba nitroglykolu považuje za bezpečnější než výroba nitroglycerinu. V praxi se obvykle nitruje směs glycerinu s glykolem (50 : 50) tak, aby se zároveň připravila vhodná směs pro nezamrzavé dynamity.

### Diethylenglykoldinitrát

Dinitrát diethylenglykolu se obvykle nazývá diglykoldinitrát nebo dinitrodiethylenglykol. Technické názvy jsou: dinitrodiglykol a DNDG; v anglosaských zemích se používá zkratky DGDN nebo DEGN.



Dinitrodiglykol existuje ve dvou krystalických modifikacích : **stabilní** s bodem tání +2 °C a **labilní** s bodem tání - 10,9 °C (jako nitroglycerin). Za normální teploty je to olejovitá kapalina, vroucí za rozkladu při teplotě 160 °C, hustoty 1,385 (20 °C), mající index lomu 1,4517 (při 20 °C).

Dinitrodiglykol je mnohem těkavější než nitroglycerin. Tense páry je 0,0036 mm Hg při teplotě 20 °C a 0,130 mm Hg při teplotě 60 °C.

Těkavost při teplotě 60 °C je 0,19 mg/cm<sup>2</sup>/h.

Dinitrodiglykol se rozpouští v nitroglycerinu, nitroglykolu a ve většině organických rozpouštědel. Málo rozpustný je v ethanolu, chloridu uhličitém a sirouhlíku. Rozpustnost ve 100 g vody je 0,40 g při 25 °C a 0,46 g při 60 °C. Dobře želatinuje nitrocelulosu - lépe než nitroglycerin. Viskozitu má menší než nitroglycerin - při teplotě 20 °C jen 8,1 centipoise.

Chemická stabilita dinitrodiglykolu je obdobou nitroglycerinu. Zahříváním ve vodě se hydrolysuje méně než nitroglycerin (při teplotě 60 °C podléhá za 5 dní hydrolyse z 0,003 %). Hydrolyzuje se rovněž obtížněji působením hydroxydu sodného. Dinitrodiglykol je však citlivější k působení kyselin a rozkládá se (snadněji než nitroglycerin) účinkem odpadní kyseliny. Jedovatost je stejná jako u nitroglycerinu.

Teplota vzbuchu dinitrodiglykolu je 200 °C. Výbuchové teplo není vysoké (1070 kcal/kg). Této vlastnosti se široce využívá, k výrobě bezplamenných a neerosivních bezdýmných prachů.



Dinitrodiglykol je nepoměrně méně citlivý k nárazu než nitroglycerin a přibližně stejně citlivý jako nitrosloučeniny - tritol a jiné. Vybuchuje pádem kladiva 2 kg z výšky 160 cm. Přímým plamenem se zapaluje obtížně. Po zapálení na rozdíl od nitroglycerinu nevybuchuje. Detonační rychlost je buď velká (6800 m/s), nebo malá (1800-2300 m/s). Vyžaduje silnější iniciace než nitroglycerin. V oloveném bloku dává výduť 425 cm<sup>3</sup>, tedy 70 % výduť nitroglycerinu.

Za své široké použití vděčí dinitrodiglykol své levnosti (je levnější než nitroglykol a jen nepatrně dražší než nitroglycerin), dobré schopnosti želatínovat nitrocelulosu a poměrně velké manipulační bezpečnosti. Nevýhodou je možnost snadného rozkladu kyselinou a tedy větší nebezpečí při skladování odpadní kyseliny, než tomu je při výrobě nitroglycerinu.

Výchozí látku k výrobě dinitrodiglykolu - diethylenglykol - připravil již roku 1859 Wurtz působením ethylenoxydu na vodu nebo na glykol za teploty 100 °C. Wurtz se pokoušel nitrovat diethylenglykol, avšak pravděpodobně vlivem příliš vysoké teploty dostal pouze produkty oxydace a hydrolysy - kyselinu glykolovou, kyselinu šťavelovou a jiné kyseliny.

Dinitrodiethylenglykol popsal po prvé Rinkenbach (1927) a technologický postup nitrace vypracovali Rinkenbach a Aaronson (1931). Tito autoři zjistili, že nejlepší jsou výtěžky při použití nitrační směsi obsahující

HNO<sub>3</sub> . . . . . 50 %

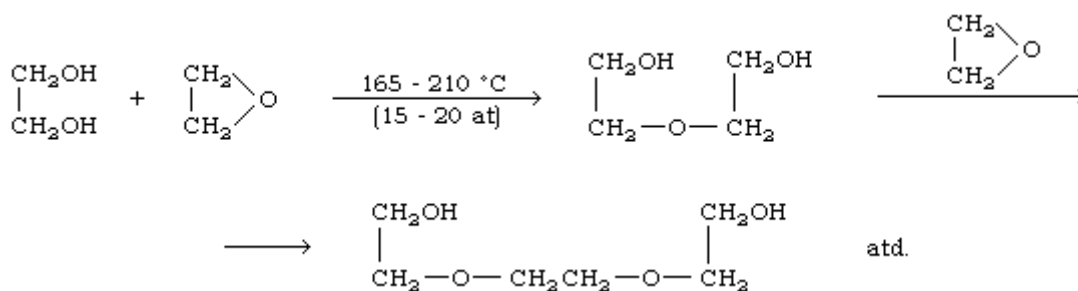
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 45 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 5 %

a při poměru 367 dílů kyseliny na 100 dílů diethylenglykolu při teplotě 10-15 °C.

Tímto postupem dostali 158 dílů produktu ze 100 dílů diethylenglykolu, čili výtěžek byl 85,5 % (theoreticky se má ze 100 dílů diethylenglykolu připravit 185 dílů dinitrátu).

Výroba **dinitrodiethylenglykolu** v Krümmelu začínala přípravou diethylenglykolu z glykolu a ethylenoxydu podle rovnic



Vzniklý diethylenglykol se izoloval z reakční směsi frakcionovanou destilací. Produkt musí odpovídat těmto technickým podmínkám: čirá kapalina, bezbarvá nebo slabě zbarvená, bez zápachu, smí obsahovat nejvýše 0,5 % vody. Specifická váha je 1,1157-1,1165 (při 20 °C); 99 % produktu musí predestilovat za tlaku 760 mm Hg v rozmezí od 241,0 °C (začátek destilace) do 246,5 °C a zbytek - 1 % - do 250,0 °C, při čemž destilace 100 ml má trvat 25 min (na barometrický tlak se počítá oprava 0,05 °C na každý milimetr). Acidita (jako H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) má být pod 0,02 % a číslo zmýdelnění do 0,05 % (jako Na<sub>2</sub>O); chloridy smějí být obsaženy pouze ve stopách, redukující látky nesmějí být vůbec přítomny a glykolu smí být nejvýše 2,0 %.

Diethylenglykol je hygroskopický (hygroskopičtější než ethylenglykol), a proto se musí uchovávat v hermeticky uzavřených nádobách. Viskosita diethylenglykolu je trochu větší než viskosita ethylenglykolu, ale mnohem menší než viskosita glycerinu. Diethylenglykol se proto nemusí před dávkováním do nitrátoru přehřívat.

V Krümmelu se připravovala **nitrační směs** složení

HNO<sub>3</sub> . . . . . 65 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 35 %

mícháním 98-99 %ní kyseliny dusičné s 26 %ním oleem a kyselinou sírovou. Nitrační směs má být pokud možno prosta kyslíčků dusíku.

**Nitrace** se prováděla periodicky. Na každou šarži se spotřebovalo 420 kg diglykolu a 1218 kg nitrační směsi. Pro bezpečnost skladování odpadní kyseliny se do nitrační směsi dával přebytek 293 kg HNO<sub>3</sub> (ke znitrování 420 kg diglykolu je theoreticky zapotřebí 499 kg HNO<sub>3</sub>).

K nitraci se používá obvyklé aparatury. Teplota nesmí překročit 25 °C (chlazení 35 %ním roztokem NaNO<sub>3</sub> o teplotě -15 °C. Nitrace za těchto podmínek trvá asi 25 minut. Po znitrování se obsah nitrátoru ochladí na 15 °C a vypustí se do separátoru. Separace trvá 7 minut. Odpadní kyselina se vede k denitraci. Je třeba hlavně dbát, aby odpadní kyselina nezůstávala v zásobníku, protože rozklad zbytků dinitrodiethylenglykolu může začít již po několika hodinách. Takový rozklad je však méně nebezpečný než odpovídající rozklad nitroglycerinu v odpadní kyselině, protože dinitrodiethylenglykol vybuchuje pouze tehdy, když je zásobník uzavřen.

Odpadní kyselina má toto složení :

kyselina dusičná. . . . . 28-29 %

kyselina sírová . . . . . 44-46 %

voda . . . . . 20-24 %

dinitrodiglykol . . . . . 4- 5 %

Po oddělení v separátoru se dinitrodiethylenglykol dvakrát **promývá**. Po prvé se pere v pračce a předlohou 300 l vody. Z tohoto praní odpadá kyselá voda tohoto složení:

kyselina dusičná. . . . . 3-4 %

kyselina sírová. . . . . 5 %

dinitrodiglykol. . . . . 2-3 %

Voda se po oddělení dinitrodiglykolu též posílá, k denitraci.

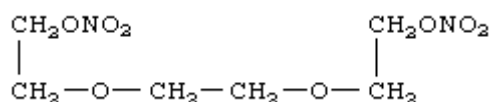
Při druhém praní se použije 500 l chladné vody. Pak se produkt neutralisuje 150 l 5%ního roztoku uhličitanu sodného, zahřátého na 60 °C, načechá následuje poslední praní 500 l vody.

Abelův test vzorku dinitrodiglykolu při teplotě 82 °C musí být minimálně 20 min (na papírek KJ + škrob). Nevyhoví-li produkt Abelově testu, promývá se znovu roztokem uhličitanu sodného a vodou.

Každá šarže dávala 710-715 kg dinitrodiethylenglykolu, což odpovídá 92 % theoretického výtěžku.

### **Triethylenglykoldinitrát**

Dinitrát triethylenglykolu čili dinitrotriethylenglykol



je olejovitá kapalina spec. váhy 1,335 g/cm<sup>3</sup>. Vyznačuje se malou citlivostí k nárazu; odpovídající dinitrobenzenu. Dinitrotriethylenglykol se stabilitou podobá dinitrodiethylenglykolu. Výbuchové teplo je 750 kcal/kg.

Surovina k výrobě dinitrotriethylenglykolu, **triethylenglykol** ("triglykol"), musí vyhovovat těmto technickým podmínkám: Má to být čirá kapalina nažloutlé barvy; slabý zápach, působený příměsmi, je přípustný, surovina však nesmí obsahovat glykol. Obsah vody může být nejvýše 0,1 %, spec. váha 1,1217 g/cm<sup>3</sup> (při 20 °C), index lomu (při 20 °C) 1,4552, destilace v rozmezí teplot od 278,8 °C do 310 °C (musí predestilovat 95,2 % objemových), odparek nejvýše 0,001 %, acidita (jako H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nejvýše 0,006 %, číslo zmýdelnění nejvýše 0,632 % (jako Na<sub>2</sub>O), chlor smí být obsažen pouze ve stopách; redukující látky nesmějí být přítomny.

Podle údajů továrny v Krümmelu se nitruje triethylenglykol kyselinou tohoto složení:

$\text{HNO}_3$  . . . . . 70 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . . 30 %

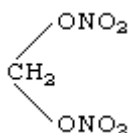
Na 500 kg triglykolu se používá 1250 kg nitrační směsi. Nitrace trvá 30 minut.

Rozpustnost dinitrotriethylenglykolu v odpadní kyselině je značná (8-9 %). Denitrace takové kyseliny může být riskantní vzhledem k velkému množství rozpuštěné výbušiny. Separace je pomalá a trvá vždy déle než 30 minut, což také zvětšuje nebezpečí, protože dinitrotriglykol se v odpadní kyselině snadno rozkládá. Proto se upouští od přímé separace produktu z odpadní kyseliny. Nejprve se přidává voda, tím se odloučí olejovitá výbušina a kyselina se pak posílá k denitraci. Separovaný olej se dvakrát promývá vodou, roztokem sody a znovu vodou. Promytý a neutralizovaný dinitrotriethylenglykol musí vydržet Abelovu zkoušku při teplotě 82 °C minimálně 20 minut.

Z 500 kg triglykolu se připraví 650 kg dinitrotriethylenglykolu.

## Estery jiných glykolů

### Methylenglykoldinitrát



Dinitrát methylenglykolu, jinak nitromethylenglykol, je olejovitá kapalina s bodem varu 75-77 °C (20 mm Hg).

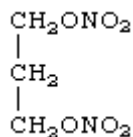
Je to silná výbušina želatinující nitrocelulosu. Není však stabilní, protože snadno podléhá hydrolyse, takže nemá praktický význam.

Travagli a Torboli (1935) patentovali výrobu této výbušiny nitrací paraformaldehydu, obsahujícího vodu (formaldehyd s vodou reaguje jako methylenglykol).

Podle Travagliho (1938) se methylenglykoldinitrát připravuje takto: Paraformaldehyd se rozpustí v kyselině sírové a tento roztok se přidává po kapkách do směsi kyseliny dusičné s kyselinou sírovou při teplotě 3-5 °C. Vyloučený olej se oddělí a promývá vodou. Výtěžky bývají 35 %.

## Trimethylenglykoldinitrát

Dinitrát trimethylenglykolu, jinak 1,3-propylenglykoldinitrát nebo nitropropylenglykol



je olejovitá kapalina s bodem varu 180 °C (10 mm Hg) a spec. váhou 1,393 g/cm<sup>3</sup> při 20 °C; je těkavější a méně viskosní než nitroglycerin. Rozpouští se ve stejných rozpouštědlech jako nitroglycerin. Dobře želatinuje nitrocelulosu.. Koncentrovaná kyselina dusičná způsobuje oxydační rozklad.

Chemická stabilita trimethylenglykoldinitrátu je velká. Ani 25 denní zahřívání při teplotě 75 °C nevede k rozkladu. Při Abelově zkoušce se jodoškrobový papírek zabarví pouze v důsledku těkavosti této látky.

Nitropropylenglykol je poměrně silná výbušina. Jeho teplota vzbuchu je 225 °C, výbuchové teplo je 1140 kcal/kg (voda jako pára). Citlivost k nárazu je malá (nitropropylenglykol nevybuchuje pádem kladiva 2 kg z výšky 100 cm). Výduť v Trauzlově bloku je podle Naouma 540 cm<sup>3</sup> (pod vodou), tedy 90 % výduti způsobené nitroglycerinem. Trimethylenglykoldinitrátová 93 %ní trhací želatina dává výduť 470 cm<sup>3</sup> (80 % výduti, kterou dává odpovídající nitroglycerinová želatina).

Trimethylenglykoldinitrátu byla věnována zvýšená pozornost za první světové války, protože ve fermentačním glycerinu je poměrně značné množství trimethylenglykolu. Podle výzkumů polského chemika Freunda, (1881) může glycerin přejít vlivem některých bakterií v trimethylenglykol. Zjistilo se též, že při vlastní fermentaci glycerinu není množství vznikajícího glykolu značné, tvoří se však z glycerinu hlavně sekundárními fermentačními procesy. Větší obsah siřičitanu ve fermentačních kádích zabraňuje vzniku glykolu, kdežto zmenšení koncentrace cukru v břečce naopak tvorbu glykolu podporuje.

Větší část trimethylenglykolu se dá z glycerinu oddestilovat, protože glykol má mnohem nižší bod varu.

Prítomnost glykolu nemá nepříznivý vliv na nitraci, zmenšuje pouze výtěžek.

Čistý trimethylenglykol má specifickou váhu 1,0526 g/cm<sup>3</sup> (při 18 °C) a vře při 211 °C. Trimethylenglykol oddestilovaný z fermentačního glycerinu obsahuje určité množství sirných sloučenin (0,6-0,7 %, počítáno na síru).

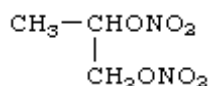
Nitrace trimethylenglykolu vyžaduje nižší teploty než nitrace glycerinu. Vysvětluje se to tím, že střední methylenová skupina při vyšší teplotě snadno podléhá oxydaci. Teplota se musí udržovat v mezích 0-10 °C, protože při +15 °C již může začít rozklad a při 20 °C se uvolňují žluté dýmy. Separace produktu z odpadní kyseliny probíhá snadno při teplotě 10 °C. Ze 100 dílů trimethylenglykolu se připraví 198 dílů dinitrátu, tedy 90,6 % theoretického výtěžku.

Odpadní kyselina se chová jinak než kyselina po nitraci glycerinu. Po určité době začíná rozklad (oxydace) glykoldinitrátu, obsaženého v roztoku. Teplota stoupne na 30 °C a uvolňují se kysličníky dusíku a kysličník uhličitý.

Směs **glycerinu** s 10 % **trimethylenglykolu** se bez obtíží nitruje při teplotě do 30 °C a chová se tedy jako čistý glycerin. Jestliže se však obsah trimethylenglykolu zvětší na 20 %, projevují se počátky oxydačního procesu při 20 °C, avšak po uklidnění reakce lze nitraci dokončit při teplotě 25 °C.

Odpadní kyselina z nitrace takových směsí se chová podobně jako kyselina z nitrace glycerinu. Pouze obsah NO<sub>2</sub> v kyselině je větší než v případě nitroglycerinu.

### **Methylglykoldinitrát**



Dinitrát methylglykolu, jinak 1,2-propylenglykoldinitrát, je olejovitá kapalina bodu varu 92 °C (10 mm Hg) a specifické váhy 1,368 g/cm<sup>3</sup> (při 20 °C). Netuhne při teplotě -20 °C a je těkavější než isomerní 1,3-propylenglykoldinitrát. Ostatními fyzikálními a výbušinářskými vlastnostmi se podobá svému isomeru. Výbušné teplo je 1110 kcal/kg (voda jako pára), výduť v olověném bloku (pod vodou dosahuje 540 cm<sup>3</sup>).

Tato látka byla navržena již roku 1904 ke snížení bodu tuhnutí nitroglycerinu, překážkou však byla nedostupnost 1,2-propylenglykolu. Teprve v poslední době se podařilo vypracovat metodu přípravy methylglykolu z propylenu přes chlorhydrin podle vzoru syntesy glykolu z ethylenu; 1,2-propylenglykol je poněkud dražší než deriváty ethylenglykolu.

Naoum (1924) nitroval 1,2-propylenglykol nitrační směsí složení

HNO<sub>3</sub> . . . . . 40 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 10 %

při teplotě 20 °C s výtěžkem 86 % (187 dílů produktu ze 100 dílů glykolu).

Matignon, Moureu a Dode (1932-1933) použili nitrační směsi obsahující 7 % vody. Měla toto složení:

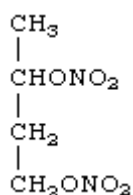
$\text{HNO}_3$  . . . . . 47,5 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 45,5 %

$\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 7 %

Nitrací při teplotě 10 °C s přebytkem 10 %  $\text{HNO}_3$  dostali výtěžky 91-93 %.

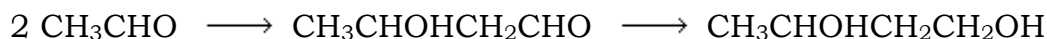
### 1,3-Butylenglykoldinitrát



Dinitrát 1,3-butylenglykolu, jinak dinitrobutylenglykol, je olejovitá kapalina netuhnoucí při teplotě -20 °C, specifické váhy 1,32 g/cm<sup>3</sup> (při 15 °C). Je těkavější než nitroglycerin, avšak méně těkavý než nitroglykol. Dobře rozpouští nitrocelulosu. Chemicky je stabilní. Výkon v Trauzlově bloku je 75 % výkonu nitroglycerinu.

Dinitrobutylenglykol byl navržen roku 1911 jako složka výbušnin buď samotný, nebo ve směsi s nitroglycerinem.

Výchozí látka - 1,3-butylenglykol - se připravuje z acetaldehydu přes aldol redukci:



Naoum (1924) nitroval 1,3-butylenglykol a výtěžkem 93,7% (ze 100 dílů butylenglykolu připravil 187,5 dílu dinitrátu).

# ESTERY JINÝCH ALKOHOLŮ

## Estery jednomocných alkoholů

### Methylnitrát

Methylnitrát  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  vzbuzoval již dávno zájem jako nejjednodušší ester kyseliny dusičné a zároveň jako jedna z nejsilnějších výbušnin. Protože je velmi těkavý a má nízký bod varu, v praxi se ho až do druhé světové války nepoužívalo. Pouze v organickém průmyslu se v určité době (XIX. století) uplatňoval jako náhradní methylační činidlo, na příklad místo methylsulfátu. Brzy se ho však přestalo užívat pro nebezpečí při manipulaci. Teprve za druhé světové války byl zaveden jako pohonná hmota pro raketové motory pod názvem **myrol**.

Methylnitrát je bezbarvá kapalina s bodem varu  $65-66\text{ }^\circ\text{C}$  a spec. vahou  $1,21\text{ g cm}^3$  (při  $16\text{ }^\circ\text{C}$ ), velmi reaktivní a méně viskosní než voda. Ve vodě se rozpouští málo (za normální teploty se ve 100 ml vody rozpustí 3,85 g methylnitrátu). Snadno želatinuje nitrocelulosu. Má silnou, příjemnou vůni. Vdechování par methylnitrátu způsobuje bolest hlavy. Fysiologické účinky jsou podobné jako u nitroglycerinu, projevují se však rychleji a také rychleji mizí. Páry methylnitrátu jsou snadno zápalné, explodují zahřátím na  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

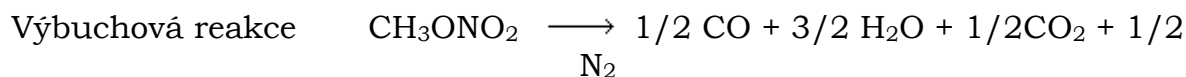
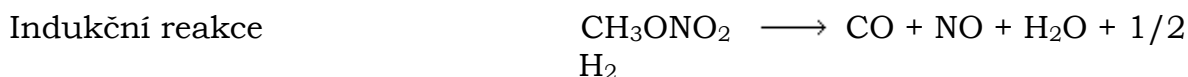
Methylnitrát byl předmětem mnoha výzkumů, jejichž cílem bylo vyjasnění chemismu jeho výbušného rozkladu v plynné fázi zahříváním na dostatečně vysoké teploty (na příklad  $250-300\text{ }^\circ\text{C}$ ), jiskrou nebo ozářením.

Rozklad vede za těchto podmínek ke spontánnímu výbušnému rozkladu. Jako první studovali tyto problémy Apin, Chariton a Todes (1936).

Předpokládali, že spontánní rozklad je výsledkem exothermičnosti reakce:



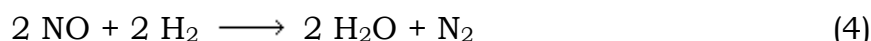
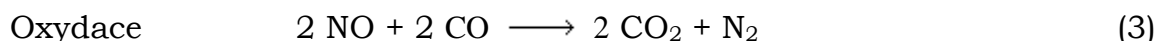
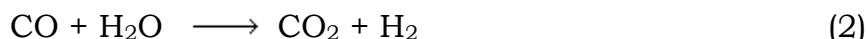
Zeldovič a Šaulov (1946) zkoumali výbuchy par methylnitrátu, vyvolané elektrickou jiskrou při teplotě  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Zjistili, že se liší od výbuchů způsobených zahřátím. Rozklad jiskrou lze podle názoru těchto autorů vyjádřit těmito rovnicemi:



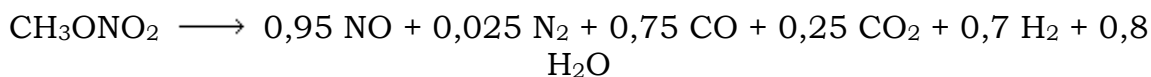


Gray a Rogers (1954) studovali rozklad plynného methylnitrátu, který může být vyvolán zahříváním i osvětlením.

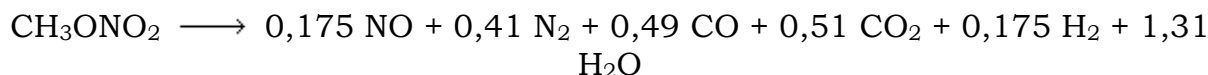
Spontánní rozklad při teplotě 300 °C probíhá podle názoru autorů v těchto stupních:



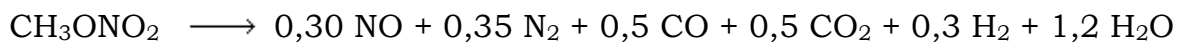
Sumární rovnice rozkladu má tvar



Reakce vyvolaná elektrickou jiskrou probíhá podle rovnice



Reakci vyvolanou ozářením můžeme podle názoru Grayova a Rogersova vyjádřit rovnicí



Gray a Rogers se domnívají, že ve všech reakcích výbušného rozkladu methylnitrátu mají úlohu volně radikály. Tepelný efekt výbuchu methylnitrátu je o 1 % větší než u nitroglycerinu.

Methylnitrát je méně citlivý k nárazu než nitroglycerin. Vybuchuje pádem kladiva o váze 2 kg z výšky 40 cm. Zapálen hoří klidným plamenem. Jestliže však zapálená látka je v uzavřeném prostoru, může dojít k energickému výbuchu. Citlivost k iniciaci je značná, větší než u nitroglycerinu. Detonace methylnitrátu nastává již při iniciaci rozbuškou č. 1. V olověném bloku (pod vodou) dává výduť:

rozbuškou č.1 - 520 cm<sup>3</sup> (nitroglycerin dává 190 cm<sup>3</sup>)

rozbuškou č.8 - 615 cm<sup>3</sup> (nitroglycerin dává 590 cm<sup>3</sup>)

Snadnost detonace lze částečně vysvětlit malou viskositou této sloučeniny. Berthelot (1891-1901) uvádí tyto výsledky měření detonační rychlosti:

Ve skleněné trubce Ø 3/12 mm - 2480 m/s

Ve skleněné trubce Ø 3/7 mm - 2190 m/s

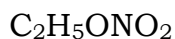
V ocelové trubce  $\varnothing$  3/15 mm - 2085 m/s

V trubce průměru 30-40 mm dosahuje detonační rychlost 8000 m/s. S.B. Ratner (1944) změřil v trubce malé světlosti detonační rychlost kolem 1500 m/s a v trubce většího průměru nad 6000 m/s.

V menším množství lze připravit methylnitrát opatrnou destilací směsi methylalkoholu s kyselinou dusičnou. Průmyslově se připravuje podobně jako nitroglycerin, s tím rozdílem, že se pro velkou těkavost methylalkoholu a methylnitrátu nesmí v nitrátoru míchat stlačeným vzduchem. Používá se nitrátoru systému Schmid, s mechanickým míchadlem. Pro nízký bod varu a těkavost methylnitrátu se k praní nepoužívá teplé vody. Malá viskozita kapaliny umožňuje dobré promytí vodou i chladnými roztoky.

Ze 100 dílů methylalkoholu se připraví 200 dílů methylnitrátu, což je výtěžek 83 % theorie.

## **Ethylnitrát**



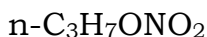
Ethylnitrát je kapalina s bodem varu 87 °C a spec. váhou 1,12 g/cm<sup>3</sup> (při 15 °C). Obtížně se rozpouští ve vodě, snadno v organických rozpouštědlech. Snadno želatinuje nitrocelulosu. Při výbuchu se uvolní 816 kcal/kg (voda jako pára). V olověném bloku (pod vodou) dává výduť 345 cm<sup>3</sup>. Detonační rychlost může dosáhnout (v trubicích většího průměru) 6000-7000 m/s.

Podle novějších zpráv (Médard, 1954) detonuje ethylnitrát v kovových tlustostěnných trubicích při energické iniciaci, na př. asi 40 g pentritu. Při průměru trubice 27 mm je detonační rychlost 5800 m/s a při průměru 60 mm dosahuje 6020 m/s; v skleněné trubici průměru 10 mm ethylnitrát nedetonuje. V olověném bloku dává výduť o 20 % větší než kyselina pikrová. Citlivost k nárazu je poměrně vysoká (pád kladiva o váze 2 kg z výšky 50 cm způsobuje 50 % výbuchů).

Ethylnitrát nebyl prakticky využit jako výbušina. V malém množství se připravuje rozpuštěním, ethylalkoholu za studena v koncentrované kyselině dusičné (hustoty 1,41 g/cm<sup>3</sup>, prosté kysličníků dusíku) a destilací produktu.

Ethylalkohol se za přítomnosti kysličníků dusíku snadno oxyduje na acetaldehyd. Tato reakce může převládnout nad esterifikační reakcí, je-li v kyselině hodně kysličníku dusíku.

## n-Propylnitrát



n-Propylnitrát je kapalina s bodem varu 110,5 °C, a spec. váhy 1,063 g cm<sup>3</sup> při 15 °C). Výbušinářské vlastnosti má tato látka slabé a k detonaci se přivádí obtížně. Obtížnost detonace se vysvětluje hlavně tím, že n-propylnitrát je kapalinou. V oloveném bloku dává výduť sotva 15 cm<sup>3</sup> (po odečtení účinku rozbušky), ve směsi s infusoriovou hlinkou (71,5 : 28,5) zřetelně detonuje a dává výduť 230 cm<sup>3</sup>.

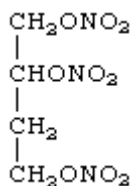
n-Propylnitrát se připravuje podobně jako ethylnitrát.

## Isopropylnitrát

Isopropylnitrát vře při teplotě 101-102 °C. Dá se připravit jedinec nepřímou cestou, a to z isopropyljodidu a dusičnanu stříbrného. Nitrace isopropylalkoholu se nedaří, protože nastane oxydace uhlíku se sekundární alkoholickou skupinou.

## Estery vícemocných alkoholů

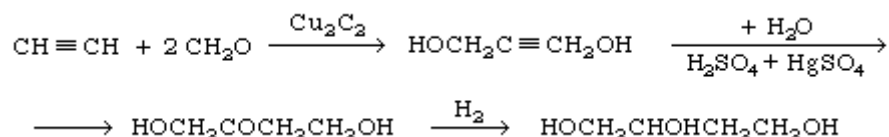
### 1,2,4-Butantrioltrinitrát



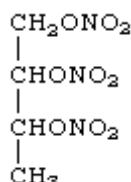
Trinitrát 1,2,4-butantriolu neboli nitrobutantriol je dosti dobrým želatinátorem nitrocelulosity. Chemicky je stabilní a je méně těkavý než nitroglycerin. Výkonností se blíží nitroglycerinu a jeho výbuchové teplo je 1440 kcal/kg.

Nitrobutantriol se vyráběl poloprovozně v Německu za druhé světové války.

Jeho výroba závisí na dostupnosti výchozí látky, 1,2,4-butantriolu, který se připravuje z acetyleny tímto postupem:

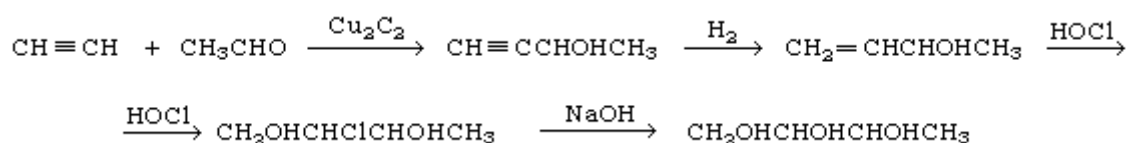


### 1,2,3-Butantrioltrinitrát

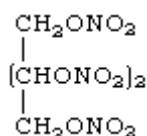


Groll (1839) navrhl trinitrát 1,2,3-butantriolu jako výbušinu. Možnost jeho praktického použití závisí na průmyslové synthese výchozí látky, 1,2,3-butantriolu.

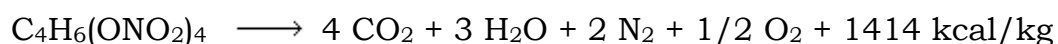
Reppe (1949) uvádí tento postup výroby:



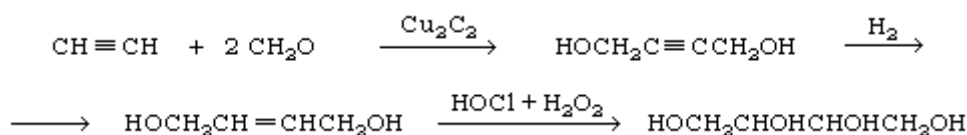
### Erythrittetranitrát



Tetranitrát erythritu, zvaný též nitroerythrit, je tuhá látka s bodem tání 61 °C. Připravil jej Stenhouse již roku 1849. Rozpouštěl za studena erythrit v kyselině dusičné a produkt vyloučil kyselinou sírovou. Látka krystalizuje snadno z alkoholu. Tvoří molekulární sloučeniny s  $\alpha$ -trinitrotoluenem a trinitroanisolem (T. Urbański 1935). Chemická stabilita a citlivost k nárazu je obdobná jako u nitroglycerinu. Je to velmi brisantní výbušina s aktivní kyslíkovou bilancí:

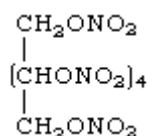


Překážkou praktickému použití je nedostupnost suroviny. Zdrojem erythritu byly do této doby rostliny, a to některé mechy a vodní řasy. Dnes máme možnost syntetizovat erythrit z acetyleny (Reppe, 1949) podle schematu



Nitroerythritu se používá v lékařství místo nitroglycerinu. Fysiologické účinky jsou podobné, ale mírnější.

### Mannithexanitrát



Hexanitrát mannitu, zvaný nitromannit, připravil Sobrero (1847) nitrací mannitu. Sobrero na základě její citlivosti, k nárazu a snadnosti detonace prohlásil, že lze tuto látku řadit k třaskavinám. Zkoušky provedené ve zbrojovce v Turinu však jeho názor nepotvrdily. Domonte a Menard (1847) připravili tuto látku současně se Sobrerem. Pro snadnou přípravu a čištění nitromannitu byly jeho chemické a výbušinářské vlastnosti všestranně prozkoumány. Důležité jsou práce Sokolovovy (1873), Berthelotovy (1883), Sarrauovy a Vieilleovy (1884-1889), Wignerovy (1903), Taylorovy a Rinckenbachovy (1927).

Nitromannit krystalisuje z alkoholu ve formě jehlic s bodem tání 112-113 °C a spec. váhou 1,604 g/cm<sup>3</sup>. Ve vodě je nerozpustný, snadno se však rozpouští v etheru a v horkém alkoholu; ve studeném alkoholu se rozpouští špatně. T. Urbaňski (1933-1937) dokázal, že nitromannit tvoří s mononitroaromáty (na př. nitrobenzenem, nitrotoluenem, nitroanisolem, a-nitronaftalenem atd.) neostře tající adiční sloučeniny.

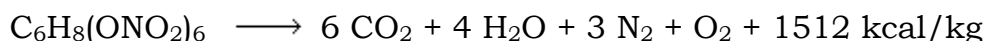
Při zahřívání ve zkumavce nastává za teploty 160-170 °C vzbuch. Názory různých autorů na chemickou stabilitu se rozcházejí. Stabilita velmi čisté, několikrát krystalované látky je značná, asi jako stabilita nitroglycerinu (Guastalla a Racciu, 1933). Krystalovaný produkt snese pouze jednou nebo dvakrát expozici při teplotě 75 °C, sotva několik hodin, načež se začnou uvolňovat oranžové dýmy.

Tichanovič (1863-1884) dokázal, že působením etherického roztoku NH<sub>3</sub> se nitromannit částečně denitruje za vzniku **mannitpentanitrátu** (s bodem tání 81-82 °C) a alkoholických derivátů mannitanu C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O(OH)<sub>4</sub>, hlavně tetranitrátu mannitu C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (olejovitá kapalina) a krystalického mannitantetraminu C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Wigner (1903) zjistil, že nitromannit zahříváný s pyridinem se denitruje na pentanitromannit.

Hayward (1951) dokázal, že denitrace pyridinem na pentanitrát (bod tání 81-82 °C) probíhá již za normální teploty. Po 15 hodinách jsou výtěžky pentanitrátu kolem 65 %.

Nitromannit je silnou výbušinou s aktivní kyslíkovou bilancí. Rozkládá se podle rovnice



Citlivost k nárazu je stejná jako u nitroglycerinu. Vybuchuje pádem kladiva o váze 2 kg z výšky 4 cm. Při styku s přímým plamenem taje a poměrně obtížně se zapaluje. Zapálený nitromannit však hoří dosti rychle, při větším množství dochází i k výbuchu. V olověném bloku (pod vodou) dává výduť 560 cm<sup>3</sup>, což odpovídá 93 % výduti způsobené nitroglycerinem.

### **Detonační rychlost**

Při hustotě 0,9 v ocelové trubce o 25/35 mm 5600 m/s (Naoum),

při hustotě 1,5 v ocelové trubce o 4 mm 7000 m/s (Berthelot) a

při hustotě 1,73 v ocelové trubce o 12/8 mm 8260 m/s (Kast, 1923).

Surovina k výrobě nitromannitu, mannit, se připravovala ze šťávy bobulí - hlavně *Traxinus ornus* (t. zv. manna). Dnes se připravuje redukcí  $\alpha$ -mannosy nebo  $\alpha$ -fruktosy; v posledním případě vzniká zároveň i sorbit.

Nitromannit lze připravit nitrací mannitu směsí kyseliny dusičné a sírové, což však není jednoduché. Při této reakci vzniká těžko mísitelná hustá krystalická masa, takže nitrace může probíhat nerovnoměrně. Proto se nitruje tak, že se mannit rozpouští v pětinasobku kyseliny dusičné ( $\rho = 1,51$ ) při teplotě pod 0 °C. Do tohoto roztoku se vlévá desetinásobné množství kyseliny sírové ( $\rho = 1,84$ ) za udržování stálé teploty 0 °C. Vyloučí se drobně krystalický produkt, který se odsaje na vakuovém filtru. Produkt bývá mírně znečištěn mannitpentanitrátem. Kyselý produkt se ihned rozmíchá ve studené vodě, znovu se odsaje a promývá se studenou vodou, neutralisuje zředěným roztokem primárního uhličitanu sodného a znovu se promyje vodou. Nitromannit se rekrystaluje z alkoholu s přidávkou stabilisátoru (difenylaminu).

Nitromannitu se používá jako sekundární náplně rozbušek (místo tetrylu), a to na př. do rozbušek, kde je primární náloží diazodinitrofenol. Vyrábějí se též rozbušky, v nichž bývá nitromannit smíšen s tetrazenem. Tato směs má vlastnosti iniciátoru.

Nitromannit krystaluje ve formě jehlic, které se snadno shlukují a špatně se sypou do rozbušek. Krystalisace se proto vede tak, aby se produkt vyloučil ve formě granulek. Dosáhne se toho přidávkem některých látek do roztoků, působících jako ochranné koloidy, nebo trifenylnmethanových barviv a pod.

Nitromannitu se používá v lékařství místo nitroglycerinu, od kterého se liší pozvolnějším a dlouhodobějším působením.

### **Dulcithexanitrát**

Hexanitrát dulcitu, zvaný nitrodulcit, je isomerem nitromannitu. Je to krystalický produkt a bodem tání 94-95 °C. Vlastnosti nitrodulcitu jsou obdobné vlastnostem nitromannitu (Taylor a Rinckenbach, 1927).

**Dulcit** je obsažen v rostlinách (manna z Madagaskaru). Přípravuje se též redukcí  $\alpha$ -galaktosy nebo laktosy.

### **Sorbithexanitrát**

Hexanitrát sorbitu neboli nitrosorbit je isomerem nitromannitu. Vylučuje se ve formě krystalků bodu tání 55 °C. Připravil jej Bergheim (1930), Tettamanzi a Arnaldi (1942).

Podle Davise (1943) je to olejovitá kapalina, která se ve Spojených státech přidává k nitroglycerinu do nezamrzavých dynamitů.

Urbański a Kwiatkowska (1951) dokázali, že rozpuštěním sorbitu v pětinasobném přebytku kyseliny dusičné ( $\rho=1,52$ ) při teplotě 0 °C a pak vyloučením produktu desetinásobným množstvím 20 %ního olea při teplotě 5 °C, vzniká hexanitrát lehce znečištěný pentanitrátem. Nitrací a vyloučením produktu při teplotě -10 °C vzniká olejovitá směs hexanitrátu a pentanitrátu sorbitu. Pravděpodobně tuto směs popisuje Davis.

Výbušinářské vlastnosti má nitrosorbit podobné jako nitromannit.

**Sorbit** je dnes průmyslovým výrobkem, vyráběným katalytickou redukcí D-glukosy. Nitrovaný produkt proto může mít větší praktický význam.

### **Polyvinylnitrát**

Nitrát polyvinylalkoholu se též nazývá polyvinylnitrát. Cílem pokusů o jeho přípravu byla výroba syntetického polymeru, který by nahradil nitrocelulosu.

První práce pocházejí již z roku 1924 (Lawton, Burrows a Filbert). Na polyvinylalkohol se působí kyselinou dusičnou při teplotě 10-20 °C. Autoři upozorňují na snadnost oxydace alkoholu a nutnost zabránit této oxydaci. Tuto okolnost potvrdili též Börschman a Funk (1929), a proto postupovali při nitraci takto:

Polyvinylalkohol rozpouštěli nejprve v kyselině sírové při teplotě asi 0 °C a pak tento roztok přidávali do nitrační směsi. Roztok zvolna zahřívali na teplotu 40-50 °C. Zahříváním se vylučoval polyvinylnitrat. Sraženina se po odfiltrování důkladně promyje vodou. Z počátku se plastická hmota stává křehkou a snadno se rozmělní. Produkt obsahuje asi 10 % dusíku.

Noma, Oya a Nakamura (1947) zkoumali průběh nitrace polyvinylalkoholu. Došli k závěru, že nitrace směsí kyseliny dusičné a sírové nebo kyseliny dusičné a octové nemůže vést k esterifikaci všech alkoholových skupin, pravděpodobně vlivem současné hydrolysy. Doporučují proto nitraci směsí kyseliny dusičné s acetanhydridem nebo roztokem kyseliny dusičné v chloridu uhličitém. Podle těchto autorů vzniká výše nitrovaný produkt s bodem měknutí 40-50 °C.

Le Roux a Sartorius (1952) uvádějí, že polyvinylnitrat může obsahovat 13,5 až 14,5 % dusíku, kdežto maximální theoretické množství je 15,75 %. Polyvinylnitrat má detonační rychlost jako nitrocelulosa se stejným obsahem dusíku. V lepenkové trubici průměru 30 mm byly změřeny tyto detonační rychlosti nitrátu, obsahujícího 13,4 % dusíku.

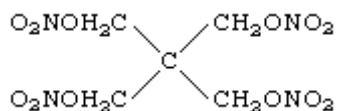
|                 |               |
|-----------------|---------------|
| Při hustotě 0,3 | 2030 m/s      |
| 0,6             | 3450-3520 m/s |
| 1,0             | 4920-5020 m/s |
| 1,4             | 6090 m/s      |
| 1,5             | 6560 m/s      |

Polyvinylnitrat je hořlavina; hoří aniž taje. Nenalezl použití pro svou špatnou chemickou stabilitu a také proto, že netvoří jako nitrocelulosa roztoky, které by po odpaření dávaly vrstvy velké mechanické odolnosti.



## Estery vicemocných alkoholů s rozvětveným řetězcem

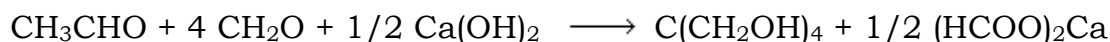
### Pentaerythritetranitrát (pentrit)



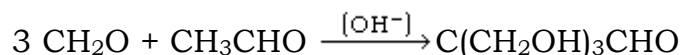
Pentaerythritetranitrát, zvaný nitropentaerythrit, má též tato technická označení: *pentryt*, *NP* (Polsko), *ten* (SSSR), *pentrit*, *niperyth*, *nitropenta*, *NP* (Německo), *PETN* (anglosaské země), *pentrit a nitropenta* (ČSR).

Pentrit byl připraven již roku 1894 (Rheinisch Westphälische Sprengstoff A. G.) nitrací pentaerythritu.

Pentaerythrit připravili Tollens a Wigand roku 1891 z acetaldehydu a formaldehydu :



Reakce probíhá ve dvou stupních : zprvu se aldolisují tři molekuly formaldehydu s acetaldehydem



Vzniklá pentaerythritosa reaguje se čtvrtou molekulou formaldehydu podle Cannizzarovy reakce :



Z novějších prací o podmínkách přípravy pentaerythritu je nutné uvést práci Peterse a Guinna (1955).

Výtěžek pentaerythritu - přepočteno na použitý acetaldehyd - kolísá v rozmezí 50-90 %.

Výzkumy Friedrichovými a Brünovými (1930) byl dokázán jako vedlejší produkt též ether pentaerythritu, t. zv. dipentaerythrit. Množství této látky závisí na podmínkách reakce (viz str. 113).

Pentrit je velmi výkonnou výbušinou značné chemické stability. Prakticky se ho však mohlo používat teprve tehdy, když se formaldehyd i acetaldehyd staly běžnými výrobky chemického průmyslu. Ještě za první světové války byl studován pouze z theoretických důvodů. Za druhé světové války se touto látkou plnily rozbušky (jako sekundární nálož místo tetrylu), bleskovice,

malorážové střelivo a různé směsi výbušin. Německo vyrábělo za války 1440 tun pentritu měsíčně.

### **Fysikální vlastnosti**

Pentrit je bílá krystalická látka s bodem tání 140-141 °C. Bod tání chemicky čisté sloučeniny je 141,3 °C.

Pentrit obvykle krystaluje ve formě jehlic nebo sloupků. V této formě je těžko sypný. Rekrystalisací z ethylacetátu se dosáhne snadno sypných krystalů, jejichž tvar se podobá šestibokým hranolkům.

Edwards (1953) uvádí tyto hodnoty tense par pentritu:

| Teplota, °C | cm Hg                |
|-------------|----------------------|
| 97,0        | $8,38 \cdot 10^{-5}$ |
| 110,6       | $3,12 \cdot 10^{-4}$ |
| 121,0       | $1,09 \cdot 10^{-3}$ |
| 131,6       | $3,76 \cdot 10^{-3}$ |
| 138,8       | $7,08 \cdot 10^{-3}$ |

Edwards odvodil z těchto hodnot empirickou rovnici

$$\log_{10}p = 16,73 - 7700 \cdot 1/T$$

kde  $p$  je tense páry v cm Hg a  $T$  - absolutní teplota.

Pentrit je prakticky nerozpustný ve vodě. Podle Desvergnese (1931) se ve 100 g vody při teplotě 50 °C rozpustí jen 0,01 g pentritu a při teplotě 100 °C pouze 0,035 g. Rozpouští se však ve většině organických rozpouštědel. Údaje o rozpustnosti pentritu podle Urbaňského a Kwiatkowského (1933) byly shrnuty v tab. 14.

### Rozpustnost pentritu v organických rozpouštědlech

| Teplota,<br>°C | Množství pentritu rozpuštěného ve 100 g rozpouštědla, g |       |        |        |        |
|----------------|---|-------|--------|--------|--------|
|                | Ethanol   | Ether | Aceton | Benzen | Toluen |
| 0              | 0,070   | 0,200 | 14,37  | -      | 0,150  |
| 10             | 0,085   | 0,225 | 16,43  | 0,150  | 0,170  |
| 20             | 0,115   | 0,250 | 20,26  | 0,300  | 0,230  |
| 30             | 0,275   | 0,340 | 24,95  | 0,450  | 0,430  |
| 34,7           | -   | 0,450 | -      | -      | -      |
| 40             | 0,415   | -     | 36,16  | 1,460  | 0,620  |
| 50             | 0,705   | -     | -      | 2,010  | 1,100  |
| 60             | 1,205   | -     | -      | 3,350  | 2,490  |
| 62             | -   | -     | 42,68  | -      | -      |
| 70             | 2,225   | -     | -      | 5,400  | 3,290  |
| 78,2           | 3,795   | -     | -      | 5,400  | -      |
| 80,2           | -   | -     | -      | 7,900  | -      |
| 90             | -   | -     | -      | -      | 9,120  |
| 113            | -   | -     | -      | -      | 30,960 |

Výsledky stanovení rozpustnosti pentritu v ethylacetátu a v pyridinu (Desvergnese) jsou uvedeny v tab. 15.

Tabulka 15

### Rozpustnost pentritu podle Desvergnese

| Teplota,<br>°C | Množství pentritu rozpuštěného ve 100 g rozpouštědla, g |         |
|----------------|---|---------|
|                | Ethylacetát   | Pyridin |
| 19             | 6,322   | 5,436   |
| 50             | 17,868  | 8,567   |

Pro praxi je zvláště důležitá znalost rozpustnosti pentritu ve směsi aceton-voda. Údaje podle Auberteina (1952) jsou uvedeny v tab. 16.

Dobrym rozpouštědlem pentritu je dimethylformamid (Lang, 1953):

Při 40 °C obsahuje 100 g roztoku 40 g pentritu,

při 60 °C obsahuje 100 g roztoku 50 g pentritu,

při 100 °C obsahuje 100 g roztoku 70 g pentritu.

Pentrit se též rozpouští v kapalných nebo roztavených aromatických nitrolátkách a esterech kyseliny dusičné za vzniku eutektické směsi. T. Urbański (1933-1934) zjistil složení a body tání eutektik:

20 % pentritu a 80 % *m*-dinitrobenzenu bod tání 82,4 °C

10 % pentritu a 90 % 2,4-dinitrotoluenu bod tání 67,3 °C

13 % pentritu a 87 %  $\alpha$ -trinitrotoluenu bod tání 76,1 °C

30 % pentritu a 70 % tetrylu bod tání 111,3 °C

20 % pentritu a 80 % nitromannitu bod tání 101,3 °C

**Rozpustnost pentritu ve směsi acetonu s vodou**

| Množství pentritu<br>rozpuštěného ve 100 g<br>rozpuštědla,<br>g | Koncentrace acetonu, váh. % |      |      |      |      |
|---|-----------------------------|------|------|------|------|
|   | 55 %                        | 70 % | 80 % | 90 % | 92 % |
|   | Teplota roztoku, °C         |      |      |      |      |
| 1   | 41                          | -    |      |      |      |
| 2   | 52                          | -    |      |      |      |
| 2,5   | -                           | 24,5 |      |      |      |
| 4   | 62                          | -    | -    |      |      |
| 5   | -                           | 41,5 | 22   | -    | -    |
| 10  |                             | 54,5 | 38,5 | 15   | 10   |
| 15  |                             | 62   | 48   | 26,5 | 20,5 |
| 17,5  |                             | 65   | -    | -    | -    |
| 20  |                             | -    | 54   | 34,5 | 29   |
| 25  |                             |      | 59   | 41,5 | 34   |
| 30  |                             |      | 63   | 46,5 | 40,5 |
| 35  |                             |      | -    | 51,5 | 45   |
| 40  |                             |      |      | 55   | 50   |
| 45  |                             |      |      | 58,5 | 54   |
| 50  |                             |      |      | 61,5 | 57,5 |
| 55  |                             |      |      | -    | 60,5 |
| 60  |                             |      |      |      | 62,5 |

Pentrit dává eutektickou směs (Hackel, 1936) s nitroglycerinem (str. 21). S difenyldiethylmočovinou (centralitem I) dává eutektickou směs obsahující 12 % pentritu s bodem tání 68,0 °C.

Hajbašev a Boguš (1945) studovali ternární systém, který tvoří eutektikum obsahující 12,5 % pentritu s 71,0 % *m*-dinitrobenzenu a 16,5 % 1,8-dinitronaftalenu. Bod tání této eutektické směsi je 69 °C.

Pentrit se od jiných dusičných esterů liší tím, že netvoří s nitrocelulosou koloidy. Způsobuje to symetrická struktura pentritu (dipólový moment pentritu je roven nule). Pentrit je zcela nehygroskopický a má spec. váhu 1,77 g/cm<sup>3</sup>. Lisováním lze dosáhnout této hustoty:

| Tlak, kg/cm <sup>3</sup> | Hustota |
|--------------------------|---------|
| 351                      | 1,578   |
| 703                      | 1,638   |
| 1406                     | 1,710   |
| 2109                     | 1,725   |
| 2812                     | 1,740   |

Specifické teplo pentritu je 0,4 cal/g °C, spalné teplo 1974 kcal/kg, z toho slučovací teplo +390 kcal/kg čili +123 kcal/mol.

### **Chemické vlastnosti**

Pentrit má symetrickou strukturu a vyznačuje se proto velkou odolností proti mnoha činidlům. Na rozdíl od většiny dusičných esterů se při 50 °C nerozkládá snadno roztokem siřníku sodného. Rychlému rozkladu však podléhá při zahřívání s roztokem chloridu železnatého. Vaření ve 2,5 %ním roztoku. NaOH způsobuje jen mírný rozklad (nitrocelulosa se za těchto podmínek rozkládá velmi rychle).

Podle novějších výzkumů (Aubertein a Rehling, 1953) podléhá pentrit hydrolyse při zahřívání ve vodě teplé asi 100 °C; za tlaku a teploty 125 °C probíhá hydrolysa dosti rychle. Přítomnost kyseliny dusičné ve vodě v množství do 0,1 % hydrolysu značně urychluje. V obojím případě (v čisté vodě i ve vodě obsahující kyselinu dusičnou) vede hydrolysa hlavně ke vzniku pentaerythritdinitrátu. Zředěný roztok hydroxydu sodného hydrolysuje pentrit rychleji než kyselá voda. Pentrit nereaguje s Fehlingovým činidlem. Netvoří ani adiční sloučeniny s nitroaromáty, čímž se liší od nitroerythritu a nitromannitu.

Chemická stabilita pentritu je velká, větší než stabilita všech ostatních esterů kyseliny dusičné. Při Abelově zkoušce při teplotě 80 °C vydrží expozici několik hodin. Při zahřívání může dojít k rozkladu teprve nad bodem tání,

tedy za teploty nad 141 °C. Při rozkladu unikají červenohnědé dýmy kysličníku dusíku.

Aubertein (1953) dokázal, že krystalky pentritu, přečištěné krystalisací z acetonu a vody, obsahují okludovanou vodu, což zhoršuje výsledky zkoušek stability pentritu při 132 °C. Odstraněním okluse rozemletím krystalů a jejich vysušením se výsledek stabilitní zkoušky zlepší.

Urbański, Kwiatkowski a Miladowski (1935) dokázali experimentálně, že přídavek nitrolátek, jako je nitrobenzen, nitrotoluen, dinitrobenzen, dinitrotoluen, trinitrobenzen a trinitrotoluen k pentritu zmenšuje jeho stabilitu, zejména při zahřívání na 120-135 °C. Sledováním acidity rozkladných produktů, které vznikají při zahřívání pentritu samotného i ve směsích (tab. 17), lze zkoumat stupeň jeho rozkladu.

Tabulka 17

### Pokles stability pentritu vlivem příměsí

| Příměsí                         | pH vodného výluhu vzorku po zahřívání na 120 °C trvajícím |          |          |         |
|---------------------------------|---|----------|----------|---------|
|                                 | 1 hodinu  | 2 hodiny | 4 hodiny | 6 hodin |
| samotný pentrit                 | 7,18  | 7,15     | 6,33     | 5,86    |
| 9,1 % <i>p</i> -nitrotoluenu    | 5,34  | 3,80     | 3,19     | 2,92    |
| 9,1 % 2,4-dinitrotoluenu        | 6,30  | 4,20     | 3,13     | 2,90    |
| 9,1 % $\alpha$ -trinitrotoluenu | 6,54  | 5,70     | 3,23     | 3,03    |

Obdobné výsledky byly získány měřením doby, jež uplyne do dosažení určitého tlaku plynů, vznikajících rozkladem produktu při zahřívání na 134,5 °C (metoda Talianiho-Goujonova):

|   |          |
|---|----------|
| samotný pentrit                                     | 68,5 min |
| pentrit s přídavkem 9,1 % <i>p</i> nitrotoluenu     | 26,5 min |
| pentrit s přídavkem 9,1 % 2,4-dinitrotoluenu        | 27,5 min |
| pentrit s přídavkem 9,1 % $\alpha$ -trinitrotoluenu | 30,5 min |

Pravděpodobnou příčinou zmenšené stability je pokles bodu tání pentritu. Pentrit tedy přechází při poměrně nízké teplotě do kapalné fáze, která je méně stabilní.

Na zmenšení stability pentritu má podobný vliv přídavek jiných látek, na př. rozpouštědel zmenšujících jeho bod tání.

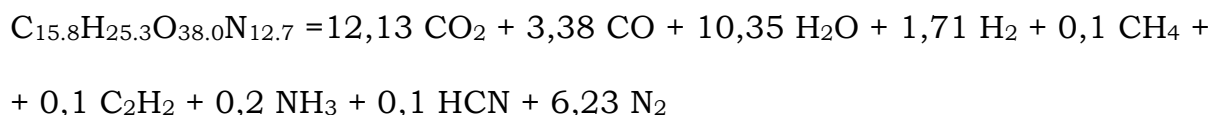
Fysiologické účinky jsou stejné jako účinky jiných esterů kyseliny dusičné, avšak vdechování pentritových par není vlivem jejich malé tense nebezpečné.

Ani vdechování malého množství pentritového prachu se nijak škodlivě neprojevuje, protože je tato látka málo rozpustná. Lazarev (1951) uvádí, že toxické účinky pentritu jsou slabší než účinky nitroglycerinu.

### Výbušinářské vlastnosti

Čistý pentrit, zahříváný nad bod tání, prudce vzbuchuje při teplotě 205 až 225 °C.

A. Schmidt (1936) udává rovnici rozkladu pentritu, sestavenou pro 1000 g látky:



Výbuchové teplo . . . . . 1530 kcal/kg

Specifický objem plynů,  $V_0$ . . . . . 768 l/kg

Výbuchová teplota,  $t$ . . . . . 4230 °C

Podle pokusů Haidových s Schmidtových (1931) nezávisí složení zplodin prakticky na nabíjecí hustotě.

**Citlivost k nárazu.** Pentrit exploduje (podle T. Urbaňského, 1936) s 50 %ní pravděpodobností padacím kladivem, konajícím práci 0,20 kgm/cm<sup>2</sup> (pro tetryl kolem 0,95 kgm/cm<sup>2</sup>). Podobné hodnoty uvádějí Naoum (1924) a Izzo (1933). Podle Stettbachera je však citlivost pentritu k nárazu přesně stejná jako u tetrylu. Poměrně velká citlivost pentritu se zmenšuje flegmatisací montánním voskem (přídavek až 10 %). Zmírnění citlivosti nemá nepříznivý vliv na dokonalost detonace, protože pentrit detonuje snadno.

**Citlivost pentritu k tření** není velká. Zvlášť charakteristická je však jeho citlivost k **iniciaci detonací**. Pentrit detonuje již výbuchem 0,01 g azidu olovnatého (tetryl vyžaduje 0,025 g azidu). Pentrit smíšený s látkami zmenšujícími jeho citlivost ztrácí detonační schopnost velmi zvolna. Při obsahu 40 % vody (podle výzkumů Urbaňského a Galase, 1939) detonuje rozbuškou č. 8, kdežto tritol touto rozbuškou nevybuchuje při obsahu 15 % vody. Pentrit flegmatisovaný 10 % montánního vosku lze proto snadno přivést k detonaci.



**Detonační rychlost** pentritu může dosáhnout 8500 m/s. Podrobné výsledky měření detonační rychlosti pentritu při různých hustotách jsou shrnuty v tab. 18.

Výduť v olověném bloku při utěsnění pískem je 500 cm<sup>3</sup>, vodou 560 cm<sup>3</sup>. Pentrit tedy dává výkon rovnající se 93 % výkonu nitroglycerinu nebo asi 170 % výkonu kyseliny pikrové.

## **Výroba pentritu**

Z několika navržených výrobních metod se nejvíce rozšířila, metoda při níž se vsypává pentaerythrit do kyseliny dusičné ( $\rho = 1,50-1,52$ ) při teplotě do 25 °C. Pentrit se obtížně rozpouští v kyselině dusičné, a proto se již značně vylučuje ke konci nitrace. Odsaje se, promyje vodou a rekrystalisuje z acetonu.

Někteří autoři (Stettbacher, 1928) doporučují vylučovat pentrit z kyseliny dusičné přidávkem kyseliny sírové při teplotě 20 °C, načež se teprve produkt filtruje. Metoda však není vhodná, protože kyselinou sírovou se z roztoku kyseliny dusičné vyloučí i některé nečistoty. Malé zvětšení výtěžku nemůže nahradit zhoršení čistoty produktu.

**Detonační rychlosti pentritu, m/s**

| Hustota | Různí<br>autoři    | Roth<br>(1933)     | Friedrich<br>(1933) | Laffitte<br>a Parisot<br>(1939) <sup>11)</sup> | T. Urbański<br>a Galas<br>(1939) <sup>12)</sup> |
|---------|--------------------|--------------------|---------------------|--|---|
| 0,45    |                    | 3510 <sup>5)</sup> |                     |  |   |
| 0,50    |                    |                    | 3965 <sup>7)</sup>  |  |   |
| 0,76    |                    |                    |                     | 4200   |   |
| 0,80    |                    |                    |                     | 4400   |   |
| 0,84    |                    |                    |                     | 4860   |   |
| 0,85    | 5330 <sup>1)</sup> |                    |                     |  |   |
| 0,91    |                    | 5300 <sup>6)</sup> |                     | 5120   |   |
| 1,00    |                    |                    |                     | 5320-5470                                      |   |
| 1,03    |                    |                    | 5615 <sup>8)</sup>  |  |   |
| 1,04    |                    | 5730 <sup>6)</sup> |                     |  |   |
| 1,22    |                    | 7375 <sup>6)</sup> | 6355 <sup>9)</sup>  |  |   |
| 1,35    |                    |                    |                     |  | 6950  |
| 1,40    |                    |                    |                     |  | 7125  |
| 1,45    |                    |                    |                     |  | 7295  |
| 1,50    |                    |                    | 7420 <sup>10)</sup> |  |   |
| 1,62    | 8000 <sup>2)</sup> |                    | 7913 <sup>10)</sup> |  |   |
| 1,71    | 8340 <sup>1)</sup> |                    |                     |  |   |
| 1,72    |                    | 8050 <sup>6)</sup> |                     |  |   |
| 1,73    |                    |                    | 8350 <sup>10)</sup> |  |   |
| 1,75    | 7750 <sup>4)</sup> |                    |                     |  |   |

<sup>1)</sup> Naoum (1924), v ocelové trubce Ø 25 mm, <sup>2)</sup> Kast (1923), <sup>3)</sup> Brün (1932), <sup>4)</sup> Haid a Könen (1930), <sup>5)</sup> v bakelitové trubce Ø 6/8,5 mm, <sup>6)</sup> v bakelitové trubce Ø 45/6,3 mm, <sup>7)</sup> v měděné trubce Ø 15/17 mm, <sup>8)</sup> ve skleněné trubce Ø 11,4/13 mm, <sup>9)</sup> v měděné trubce Ø 10/10,6 mm, <sup>10)</sup> volný, <sup>11)</sup> v trubce 6 mm, <sup>12)</sup> v ocelové trubce Ø 21/25 mm.

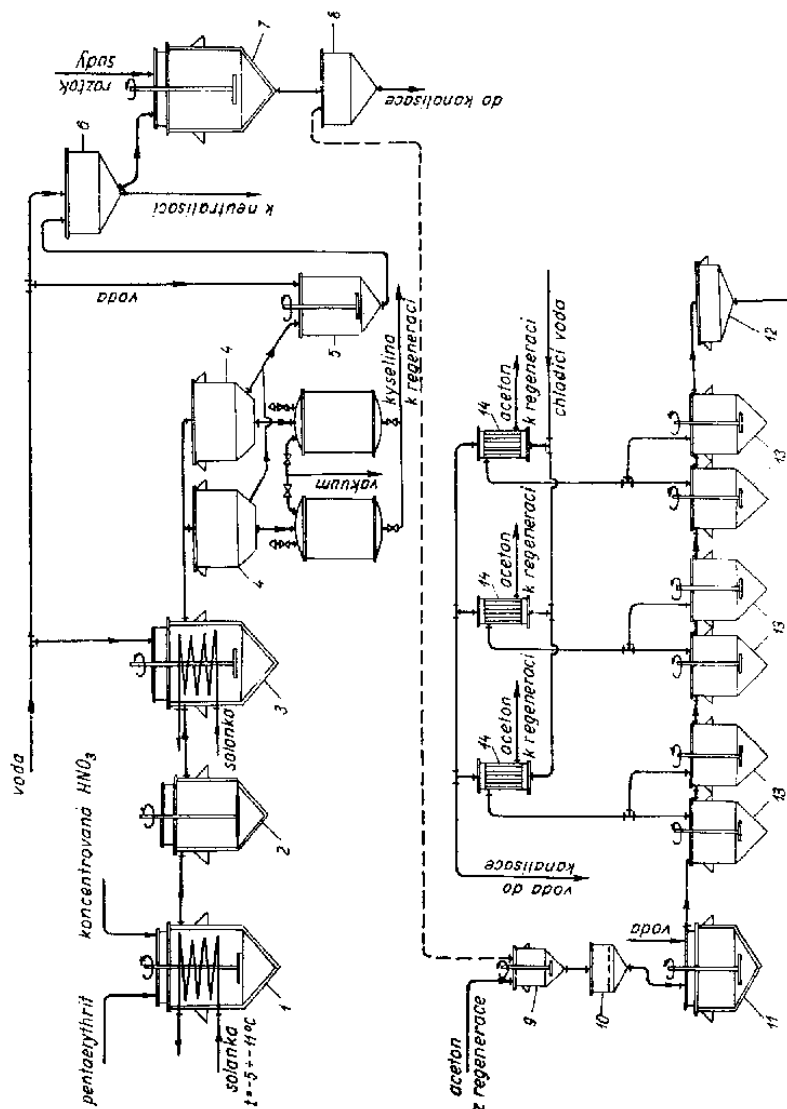
Další metoda, vypracovaná T. Urbaňským (1931), je založena na ředění kyseliny po nitraci vodou. Při určité koncové koncentraci kyseliny (na př. 30 až 50 % HNO<sub>3</sub>) se pentrit vyloučí dokonale a nečistoty zůstanou v roztoku. Uvedené metody lze použít tehdy, je-li k dispozici velmi čistá výchozí látka - pentaerythrit. V praxi se používá dvojí metody: 1. nitrace samotnou kyselinou dusičnou bez ředění a 2. s ředěním vodou.

**Pentaerythrit**, používaný k nitraci na pentrit, musí být velmi čistý. Pentaerythrit vyráběný v Německu pod značkou "M" musel vyhovovat těmto podmínkám:

Musel obsahovat nejméně 85 % krystalů procházejících sítím s oky o velikosti 2 mm a zachycujících se na sítu s oky o velikosti 0,2 mm. Nejvýše 15 % látky smělo projít sítím s oky 0,2 mm.

Minerálních látek (jako popel) smí být nejvýše 0,5 %, vlhkosti 0,7 % a dipentaerythritu max. 2 %; redukující látky nesmějí být přítomny; pokusná nitrace v laboratoři musí dávat výtěžky nad 98 %.

Pentaerythrit, vyhovující těmto technickým podmínkám, má bod tání 250 až 260 °C. Připravuje se působením formaldehydu na vodný roztok acetaldehydu za přítomnosti vápenného mléka. Teplota postupně stoupá od 15 do 55 °C. Po ukončení reakce se přilévá potřebné množství kyseliny sírové, aby se vápník vyloučil jako síran. Roztok se po odfiltrování síranu vápenatého zahustí ve vakuu. Vykrytalovaný produkt se odstředí a pak se čistí krystalisací z vody.



Obr. 36. Schema polokontinuální výroby pentritu:

- 1 - první nitrátor, 2 - druhý nitrátor, 3 - zředovací aparát, 4 - vakuový filtr, 5 - promývací aparát, 6, 8, 10, 12 - filtry, 7 - neutralisátor, 9 - rozpouštěcí aparát, 11 - krystalizační aparát, 12 - nuč, 13 - destilační aparáty, 14 - kondenzátory

Výtěžky přepočítané na acetaldehyd dosahují asi 62 % a na formaldehyd asi 51 %.

K nitraci se též používá pentaerythritu značky LG, připraveného reakcí formaldehydu s acetaldehydem za přítomnosti hydroxydu sodného při teplotě od 10 do 37 °C.

### Německá metoda

**Nitrace pentaerythritu** na pentrit polokontinuální methodou, používanou v Krümmelu (obr. 36).

Do nitrátoru 1 na 500 l se dávkuje 1000 kg 98-99 %ní kyseliny dusičné a 200 kg pentaerythritu. Kyselina dusičná se čerpá ze zásobníku do odměrky, kde se odváží, a odtamtud teprve natéká do nitrátoru. Pentaerythrit se vakuem nasává ze skladu do odvažovacího zásobníku a pak se dopravuje šnekem do nitrátoru. Vážení komponent trvá 10 minut a nitrace asi 40 minut. Pláštěm a chladícím hadem se v nitrátoru udržuje teplota 15-20 °C. Chladí se roztokem dusičnanu sodného (-5 až -10 °C).

Krátce po zahájení nitrace se začíná připravovat další dávka komponent, které se postupně dávkují do nitrátoru 1, odkud přepadem natéká kapalina do nitrátoru 2. Nitrátor 2 obsahu 170 l se chladí pouze pláštěm na teplotu 10 °C.

Nitrosní plyny z nitrátoru se odsávají ventilátorem do věže skrápěné vodou. V absorpční věži se tak získá 20 %ní kyselina dusičná.

V nitrátoru 2 je suspence krystalického pentritu v 80 %ní kyselině dusičné. Obsah přepadá do zředovače 3, chlazeného hadem a pláštěm. Do tohoto aparátu se přidává voda tak, aby koncentrace kyseliny dusičné klesla na 30 %. Teplota během ředění se udržuje v rozmezí 10-20 °C.

Suspence krystalů pentritu vytéká ze zředovače na některou z vakuových nučí 4, které pracují periodicky. Po naplnění filtru se nátok suspence vede na další filtr. Kyselina se odsaje co nejdokonaleji a pak se otevře výpust uprostřed filtrační přepážky, uzavíraná kuželovitou zátkou. Pentrit se spláchne vodou do vypouštěcího potrubí ve dnu nuče. Odtamtud natéká pentrit v suspensi s vodou širokým potrubím do kontinuálního promývacího zařízení.

Promývací zařízení se skládá z promývacího aparátu 5 k promývání vodou odkud se obsah vede na vakuový filtr 6, sloužící k odsátí kyselé vody. Promytý pentrit se v neutralisátoru 7 míchá 1,5 h s roztokem uhličitanu sodného při teplotě 60 °C a odsaje se na vakuovém filtru 8. Filtrát musí být alkalický.

Výtěžky pentritu jsou 96,8 % (ze 100 dílů pentaerythritu se připraví 225 dílů pentritu). Na 100 kg pentritu se spotřebuje 44,4 kg pentaerythritu a 224 kg 98-99 %ní HNO<sub>3</sub>; z toho přichází do reakce 80 kg HNO<sub>3</sub>, na ztráty připadá 16 kg HNO<sub>3</sub> a 128 kg HNO<sub>3</sub> se regeneruje jako 30 %ní kyselina.

Promytý surový pentrit se pak zbavuje nečistot krystalisací v kontinuálním zařízení. Pentrit s obsahem asi 10 % vody se sype do aparátu 9, kde se rozpustí v acetonu při teplotě 45 °C. Přidává se trochu uhličitanu sodného (na 200 kg pentaerythritu použitého k nitraci se spotřebuje 1000 l acetonu a 3 kg uhličitanu sodného). Roztok se pak zahřívá na teplotu 50 °C a filtruje se na filtru 10. Kapalina se vede do zředovače s míchadlem 11, kde se pentrit částečně vyloučí při teplotě 60 °C přidávkem takového množství vody, aby obsah acetonu klesl na 50-55 %. Zředěný roztok se suspendovaným pentritem pak postupně prochází šesti destilačními aparáty 13 s míchadly a

vyhříványými plášti nebo někde i topnými hady. Aceton destiluje a jeho páry kondenzují v chladičích 14. V prvním destilačním aparátu se udržuje teplota 85 °C a koncentrace acetonu 12-15 %, v druhém aparátu teplota 90 °C a koncentrace acetonu 3-5 %.

V třetím, čtvrtém a pátém je teplota 100 °C, takže acetonu zůstávají pouze stopy. Při destilaci acetonu se vylučují krystalky pentritu. Přecházející pentrit se zbaví vody na vakuovém filtru 12. V kondensátorech se získá zředěný aceton, který se pak rektifikuje.

**Flegmatisace pentritu** je založena na dokonalém promíchání produktu s montánním voskem v poměru 90 % pentritu k 10 % vosku. Postup flegmatisace: Do flegmatisačního aparátu, vybaveného účinným míchadlem, se předloží 1200 kg vody vyhřáté na 85 °C. Přidá se 315 kg stabilizovaného pentritu (s obsahem 10 % vody), 250 ml zředěného roztoku sudanové červeně k označení flegmatisovaného produktu a potom vypočtené množství vosku. Obsah se 10 minut míchá při teplotě 85 °C a pak se rychle ochladí na 70 °C přidáváním studené vody. Flegmatisovaný produkt se filtruje na nuči, promývá se studenou vodou a suší se ve dvou fázích při teplotě 70 °C v teplovzdušné sušárně. Nejdříve se suší na obsah vlhkosti 10-15 % a prosévá se sítím s oky velikosti 4 mm. Následuje konečné sušení a prosévání na sítích o velikosti ok 2 mm.

Neflegmatisovaný výrobek se nesuší, ale ponechává se v něm 10-15 % vody. V této formě se transportuje i zpracovává do směsí.

### **Starší sovětská metoda**

Šapšal a Belenkij (1934) popisují tuto technologickou metodu výroby pentritu :

60 kg pentaerythritu vysušeného při teplotě 100 °C se přidává do nitrátoru ,v němž je předloženo 300 kg 93-95 %ní kyseliny dusičné. Duplikátorovým pláštěm se chladí obsah nitrátoru na 20 °C. Hliníkový nitrátor s míchadlem (120 ot/min) je opatřen násypkou k dávkování pentaerythritu; na dně je výpust k vyprázdnění aparátu.

Po vsypání veškerého pentaerythritu se obsah nitrátoru ještě 30 minut míchá a pak se vypouští na vakuový filtr. Vlivem vhodné krystalické formy produktu je odsávání snadné - trvá sotva 10 nebo 15 minut. Odsátá kyselina je 78 %ní. Obsah kyseliny v pentritu po odsátí nepřesahuje 25 %.

Produkt se vybere a nasype do pračky z nerezavějící oceli, v níž je předloženo 800 l vody. Obsah se míchá 10 minut. Aparát má dvojité dno - horní je z pórovité kameniny, která slouží jako filtr. Promíchaný pentrit se odsaje a třikrát se promývá vodou (vždy 180 l). Promytý pentrit obsahuje 1 % kyseliny. Produkt se neutralisuje v jiném aparátě osminásobným až

10násobným množstvím 1 %ního roztoku uhličitanu sodného při teplotě 85-90 °C. Neutralisace trvá 1 hodinu. Pak se pentrit odstředí a dále zpracovává rekrystalisací. Odstředěný obsahuje ještě 0,3-0,5 % kyseliny.

Při rekrystalisaci se použije na 1 kg pentritu 2,2 kg acetonu a dvojnásobné množství uhličitanu potřebného k neutralisaci kyseliny, která je obsažena v produktu. Roztok se zahřívá na 58 °C a při této teplotě se hodinu míchá. Pak se filtruje za tlaku 1 at přes filtr do krystalisátoru. Filtr se musí vyhřát na 50 až 55 °C, krystalisátor musí mít teplotu 45-50 °C. Obsah krystalisátoru se pak pomalu ochlazuje, z počátku rychlostí asi 1 °C/5 min, později 2-2,5 °C/min. Krystalisace trvá 2 hodiny.

Vykrystalisovaný pentrit se odsaje na vakuovém filtru do obsahu 15-20 % acetonu. Aceton se pak z krystalů odstraňuje promýváním malým množstvím alkoholu. Produkt se suší při teplotě 40 °C. Po rekrystalisaci z acetonu musí pentrit vyhovovat těmto technickým podmínkám: Bod tání 138-140 °C, obsah vlhkosti a těkavých složek max. 0,1 %, nerozpustný zbytek v acetonu max. 0,1 %, minerální látky (jako popel) max. 0,2 %. Výrobek nesmí obsahovat kyselinu. Po 8 hodinovém zahřívání při teplotě 110 °C musí být pH vodného výluhu 5,0-7,0.

### **Japonská metoda**

V Japonsku se za druhé světové války vyráběl pentrit (továrna Maizur) v aparatuře složené z nitrátoru vyloženého nerezavějícím plechem s míchadlem (140 ot/min), pračky z nerezavějícího materiálu, odstředivky, ocelového krystalisátoru a zařízení na zpracování acetonu.

Do nitrátoru se předloží 825 kg 98 %ní kyseliny dusičné; kyselina se ochladí na 10-15 °C a zvolna se přidává 150 kg pentaerythritu, při čemž se chlazením udržuje teplota pod 15 °C. Přidávání pentaerythritu trvá asi 2,5 hodiny. Obsah nitrátoru se nechá 1/2 hodiny v klidu a pak se vypouští do 2000 l vody.

Vodný roztok se dekantací zbaví pentritu (kyselina se nezpracovává, protože je příliš zředěná). Pentrit se rozmíchá s vodou a voda se dekantuje, což se opakuje 5krát. K poslední práci vodě se přidá tolik roztoku hydroxydu sodného, aby vznikl 0,5 %ní roztok NaOH. Pak se pentrit opět čtyřikrát promývá vodou (rozmícháním a dekantací). Suspense promytého produktu ve vodě se přečerpá do centrifugy odstředivým čerpadlem. Odstředěný produkt se v jiném objektu přečišťuje.

Pentrit se čistí tak, že se do 150 kg acetonu ohřátého na teplotu 50-55 °C vsype 60 kg vlhkého pentritu a míchá se až do úplného rozpuštění. Roztok se filtruje přes bavlněnou tkaninu a spustí do 150 l vody. Vyloučený pentrit se odstředí a suší se 22 hodin při teplotě 55 °C ve zvláštním objektu.

## Smíšené estery a ester-ethery pentaerythritu

Problém přípravy asymetrických esterů kyseliny dusičné a pentaerythritu, smíšených esterů nebo ester-etherů pentaerythritu je thematem, na jehož vyřešení se pracuje, a které má zřejmě dvojí cíl:

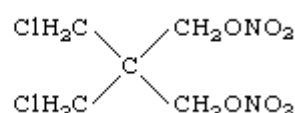
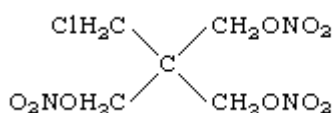
1. Příprava výbušných derivátů pentaerythritu, které by byly méně citlivé než pentrit. Zmenšovaly by citlivost pentritu a snižovaly jeho bod tání, takže by umožnily zpracovávat roztavenou směs výbušin, obsahující pentrit, litím.

2. Příprava výbušných derivátů pentaerythritu, které by měly asymetrickou strukturu, dipólový moment větší než 0 a rozpouštěly nitrocelulosu.

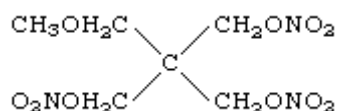
Takové látky by se mohlo použít jako složky bezdýmného prachu. Roku 1937 byly uveřejněny patenty Westphalisch Anhaltische Sprengstoff A. G. Popisují způsob přípravy smíšených esterů pentaerythritu. Tyto látky, obsahující dvě nebo tři hydroxyskupiny esterifikované kyselinou dusičnou, jsou méně citlivé k nárazu než pentrit. Vyrábějí se nitrací monoesterů nebo diesterů jiných než dusičných, na př. monochlorhydrinu nebo dichlorhydrinu pentaerythritu, monoformiátu, diformiátu nebo acetátu pentaerythritu a pod.

Poměrně výhodné vlastnosti mají nitráty esterů pentaerythritu, které se připravují nitrací na př. monomethylpentaerythritu a dimethylpentaerythritu.

Popsány byly tyto látky :



Směs těchto sloučenin s bodem tání 43-50 °C dává výduť v olověném bloku rovnající se 107 % výduti způsobené tritolem. Citlivost k nárazu je menší než u tritolu.



Trinitrát monomethyletheru má bod tání 79-80 °C (výduť je stejného řádu jako u tetrylu, citlivost k nárazu je menší než u tritolu).







1,630 g cm<sup>3</sup> (při 15 °C). Lisováním za tlaku 2500 kg/cm<sup>2</sup> lze dosáhnout hustoty 1,589.

Látka je méně citlivá k tření a nárazu než pentrit. Teplota vzbuchu je vyšší než u pentritu. Chemická stabilita nitrodipenty při teplotě 100 °C je menší než u pentritu, což je hlavním důvodem, proč není přítomnost nitrodipenty v pentritu žádoucí.

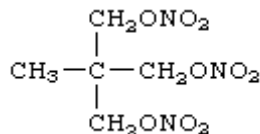
Nitrodipenta je mimo to slabší výbušinou než pentrit. Brün (1932) dokázal, že detonační rychlost nitrodipenty při hustotě 1,589 je 7410 m/s. Výduť v olověném bloku se rovná 75 % výduť pentritu.

Nitrodipenta se připravuje (podle Friedricha a Brüna, 1930) nitrací pentaerythritu bohatého na dipentaerythrit a pak rozdělením na základě jejich různé rozpustnosti. Reakcí 1 molu acetaldehydu s 3 moly formaldehydu za přítomnosti 0,5 molu hydroxydu vápenatého se připraví pentaerythrit s obsahem 15 % dipentaerythritu. Bod tání takové směsi je 231 °C (pentaerythrit tvoří s dipentaerythritem eutektikum s bodem tání 190 °C při složení 70 % pentaerythritu a 30 % dipentaerythritu).

Tato směs se nitruje kyselinou dusičnou stejným postupem jako pentaerythrit. K takto připravené směsi nitrátů se pak přidá stejné množství (váhově) acetonu; nerozpuštěn zůstane pentrit. V roztoku je nitrodipenta s nepatrným množstvím pentritu. Pentrit se vyloučí z roztoku opatrným přidáváním vody. Roztok se dělí na dvě vrstvy: V horní je silně zředěný aceton s nevelkým množstvím nitrodipenty a spodní obsahuje nasycený roztok nitrodipenty v acetonu s částí vody. Spodní vrstva se oddělí a přidá se k ní přebytek alkoholu. Vyloučí se téměř čistý hexanitrát dipentaerythritu.

Z hexanitrátu se může připravit alkohol - dipentaerythrit - redukcí acetonového roztoku vroucím alkoholickým roztokem sulfidu. Čistý dipentaerythrit má bod tání 221 °C.

**Trinitrát trimethylolethanu** (trinitrát methyltrimethylolmethanu, nitropentaglycerin, nitrometriol)



byl navržen Hertzem (1927) jako výbušina nahrazující buď částečně, nebo úplně nitroglycerin.

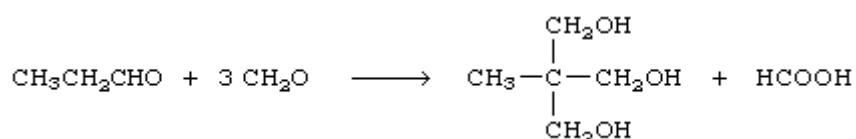
Podle Colsona (1948) je to kapalina tuhnoucí při teplotě -60 °C, spec. Váhy 1,4685 g/cm<sup>3</sup> (20 °C), s indexem lomu světla 1,4760 (při 17,5 °C). Ve vodě se při teplotě 19 °C rozpouští 0,516 g a při teplotě 36 °C 0,685 g v 1 litru roztoku.

Nitrometriol želatinuje snadno nitrocelulosu, čímž se liší od pentritu. Jako výbušina je slabší než pentrit. Výbuchové teplo je 1270 kcal/kg. V oloveném bloku dává výduť kolem 85 % výduti způsobené pentritem. Nitrometriol má při zkoušce padacím kladivem stejnou citlivost jako tetryl.

Nitrometriol se připravuje nitrací metriolu podobným způsobem jako nitroglycerin.

Colson (1948) uvádí, že nitrací 100 dílů trimethylolethanu směsí 45 %  $\text{HNO}_3$  a 55 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při teplotě 10 °C se získá 197-198 dílů esteru kyseliny dusičné, což je asi 93 % theoretického výtěžku. Podle názoru tohoto autora je možné použitím nitrační směsi obsahující 20 % ní oleum zvýšit výtěžky na 97-98 %. Colson též popisuje kontinuální metodu nitrace. Trimethylolethan se nejdříve rozpouští v kyselině sírové a tento roztok se přidává do nitrační směsi.

Metriol se připravuje obdobně jako pentaerythrit působením formaldehydu na propionaldehyd :



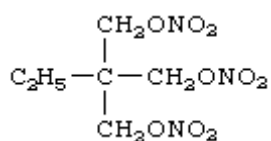
Za poslední války se v Německu vyrábělo určité množství této látky. Produkt se přidával do prachu. Výroba však byla omezena nedostatkem propionaldehydu.

Marans a Preckel (1954) popisují přípravu smíšených esterů metriolu, a to acetát-nitrátů. Zahříváním metriolu s jeho triacetátem při teplotě 175-180 °C se připraví směs monoacetátu a diacetátu (vedle nezreagovalého metriolu).

Nitrací monoacetátu vzniká acetát-dinitrát, který je olejovitou kapalinou hustoty  $\rho^{25} = 1,362$ .

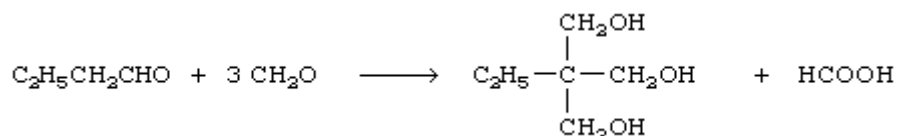
Nitrace diacetátu dává diacetát-mononitrát, který dává mírnou hydrolysou mononitrát metriolu, krystalickou látku s bodem tání 76-77 °C.

### **Trinitrát trimethylpropanu** (trinitrát ethyltrimethylolmethanu)



Je to tuhá látka s bodem tání 45 °C (Spaeth, 1933), mající jako výbušina výkon podobný výkonu tetrylu. Citlivostí k nárazu se řadí mezi kyselinu pikrovou a tritol.

Výchozí látka - trimethylolpropan - se připravuje přidáváním formaldehydu k butyraldehydu v alkalickém prostředí.



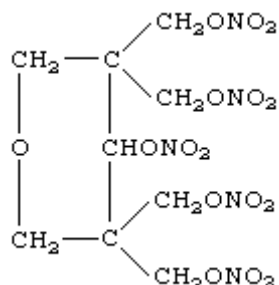
Čistá látka (podle Médarda, 1954) má bod tání 51 °C. V náložkách bez obalu, o průměru 30 mm, má detonační rychlost

|                  |          |
|------------------|----------|
| při hustotě 1,39 | 6750 m/s |
| 1,48             | 7040 m/s |
| 1,50             | 7060 m/s |

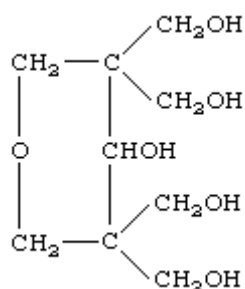
Roztavená výbušina tuhne v masu hustoty 1,48-1,50. Vyžaduje energickou iniciaci - kolem 30 g pentritu; pak detonuje rychlostí asi 6300 m/s. Výduť v olověném bloku je o 15 % větší než výduť vytvořená kyselinou pikrovou.

Médard navrhuje používat této výbušiny ve směsích s amoniumnitrátem (III. díl).

Pentanitrát anhydroenneaheptitu je dusičným esterem alkoholu anhydroenneaheptitu. Poprvé jej připravil Hertz (1913):



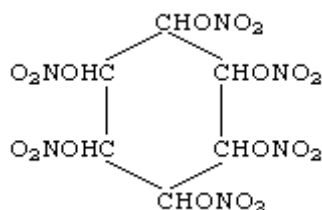
Doporučil tuto sloučeninu jako výbušinu vyššího výkonu (podle názoru autora) a nižší citlivosti, než má pentrit. Výchozí alkohol (bod tání 156 °C) připravili Tollens a Apel (1896) reakcí acetonu s formaldehydem za přítomnosti hydroxydu vápenatého. Tito autoři připsali produktu strukturu anhydridu enneaheptitu. Nevysvětlili však, které hydroxylové skupiny podléhají dehydrataci. Vysvětlení podali teprve Mannich a Brose (1922) navržením struktury s pyranovým kruhem jako nejpravděpodobnější.



Pentanitrát anhydroenneaheptitu se v praxi neuplatnil, protože výtěžky alkoholu jsou příliš malé. Aceton s formaldehydem totiž tvoří především polymery, deriváty methylenacetonu  $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$  (Müller, 1922).

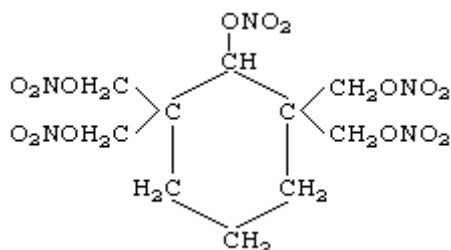
### Estery cyklických alkoholů

**Hexanitrát inositu** (nitroinosit) s bodem tání  $132,5\text{ }^\circ\text{C}$  a hexanitrát kvebrachitu (nitrokvebrachit), oba olejovité kapaliny, jsou estery isomerních cyklických alkoholů tohoto vzorce:



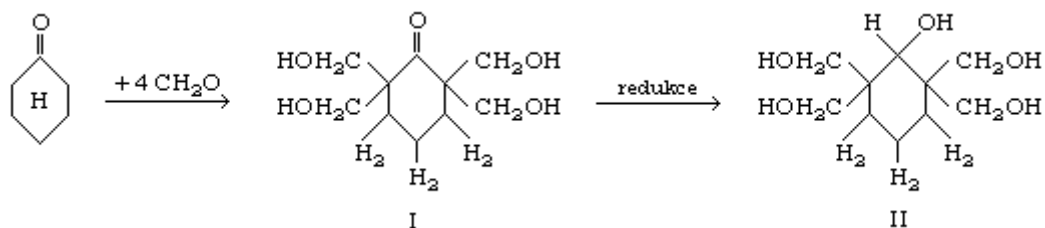
Crater (1932-34) navrhl výbušinářské použití obou esterů, hlavně hexanitroinositu, jako sekundární náplně rozbusek místo tetrylu. Obě látky jsou brisancí, citlivostí k nárazu a stabilitou podobné nitromannitu. O pentanitrátu kvebrachitu pojednávají patenty Burkeho a McGilla (1934).

**Pentanitrát tetramethylolcyklohexanolu** (nitrohexanol) je tuhá látka s bodem tání  $122,5\text{ }^\circ\text{C}$ :



Její použití jako výbušiny navrhli Friedrich a Flick (1930). L. Wöhler a Roth (1934) potvrdili, že je to brisantní výbušina. Výbuchové teplo je  $900\text{ kcal/kg}$ , síla  $f = 11\ 700$ , detonační rychlost při hustotě  $1,44$  je  $7670\text{ m/s}$ .

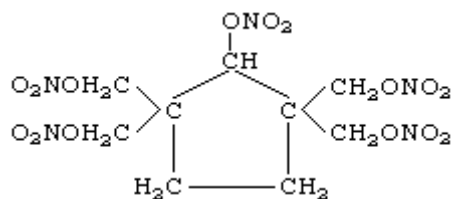
Nitrohexanol se vyrábí nitrací příslušného alkoholu (II), připraveného z cyklohexanonu :



Meziproduktem při výrobě alkoholu II bývá **tetramethylolcyklohexanon** (I), jehož nitrací lze připravit tetranitrát s bodem tání 66 °C (nitrohexanon). Výbuchové teplo nitrohexanonu je 825 kcal/kg, síla  $f = 12\,110$ , detonační rychlost (při hustotě 1,51) 7740 m/s.

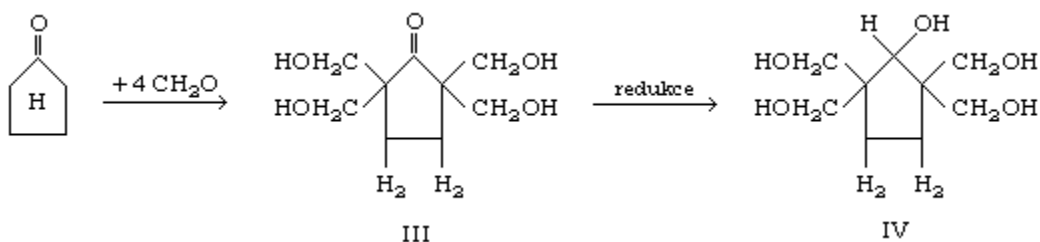
Žádná z uvedených látek dosud nebyla prakticky použita.

**Pentanitrát tetramethylolpentanolu** (nitropentanol) je tuhá látka s bodem tání 92 °C.



Friedrich a Flick (1930) tuto sloučeninu popsali, L. Wöhler a Roth (1934) studovali její výbušnářské vlastnosti. Je výkonnou výbušinou: výbuchové teplo je 1035 kcal/kg,  $f = 12\,550$ , detonační rychlost (při hustotě 1,57) 7360 m/s.

Vyrábí se nitrací alkoholu (IV), který se připravuje z cyklopentanonu :

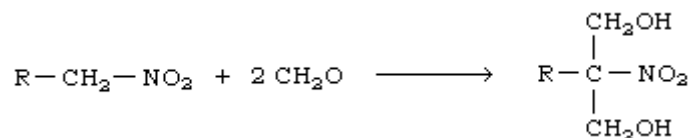


Přechodným produktem uvedené reakce je tetramethylolcyclopentanon (III), z kterého se nitrací připravuje tetranitrát s bodem tání 74 °C, t. zv. nitropentanon.

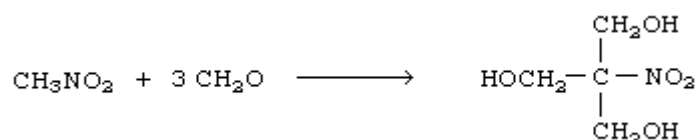
Podle výzkumu citovaných autorů je výbuchové teplo nitropentanonu 820 kcal/kg,  $f = 10\,680$ , detonační rychlost (při hustotě 1,59) 7940 m/s. Ani tyto výbušiny nemají praktický význam.

## Estery nitroalkoholů

Nitroalkoholy se připravují působením formaldehydu na nitroparafiny v alkalickém prostředí (Henry, 1895). V případě primárních nitroparafinů má reakce tento průběh:

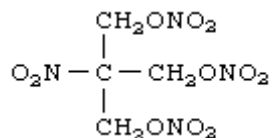


Při použití nitromethanu vzniká trojmocný alkohol, t. zv. nitroisobutylglycerin :



### Nitroisobutylglycerintrinitrát

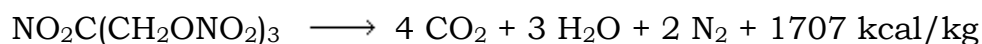
#### Trinitrát nitroisobutylglycerinu



jinak trimethylolnitromethantrinitrát je olejovitá kapalina o bodu tuhnutí  $-39^\circ\text{C}$  (Hofwimmer, 1912). Krystalizuje obtížně, nerozpouští se ve vodě, je však rozpustná ve většině organických rozpouštědel kromě petroletheru (podobně jako nitroglycerin). Nitrocelulosu rozpouští poněkud méně než nitroglycerin. Je to velmi viskosní kapalina spec. váhy  $1,68 \text{ g/cm}^3$ , méně těkává než nitroglycerin.

Názor na chemickou stabilitu trinitrátu nitroisobutylglycerinu není ustálený. Naoum (1924) tvrdí, že v rozmezí teplot  $70-80^\circ\text{C}$  má stejnou stabilitu jako nitroglycerin. Podle dalších pramenů však není jeho stabilita dostatečná. Nestálost se však dá odůvodnit těžko odstranitelnými nečistotami (viz dále u výroby).

Vlivem nulové kyslíkové bilance vzbudila tato výbušina velký zájem. Z výbušný rozklad probíhá exothermně; uvolní se o 7 % tepla více než při rozkladu nitroglycerinu :





Citlivost k nárazu je stejná jako u nitroglycerinu, teplota vzbuchu je 180 °C.

Výduť v olověném bloku je poněkud větší než u nitroglycerinu (105-110 % výduť způsobené nitroglycerinem). Trhací želatina z nitroisobutylglycerintrinitrátu je poněkud méně brisantní než nitroglycerinová želatina. Nitroglycerin jako složka želatiny totiž dodává určité množství kyslíku k oxydaci nitrocelulosity, která je rovněž složkou této výbušiny; 93 %ní trhací želatina z nitroisobutylglycerintrinitrátu dává podle Naouma výduť v bloku 580 cm<sup>3</sup>, nitroglycerinová želatina 600 cm<sup>3</sup>.

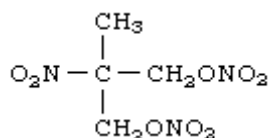
Příprava nitroisobutylglycerintrinitrátu (výsledky podrobného studia publikoval Aubry, 1932-1933) je založena na nitraci nitroisobutylglycerinu směsí kyseliny dusičné a sírové za podobných podmínek jako při nitraci glycerinu. Nitrací se uvolňuje méně tepla, takže zvládnutí teploty je snazší. Znitrovaný produkt se liší od nitroglycerinu tím, že se vlivem větší viskozity obtížně zbavuje kyselin. Výtěžky nitrace bývají asi 90 % (kolem 243 dílů ze 100 dílů suroviny).

Jakost produktu a hlavně snadnost jeho promývání vodou závisí na čistotě výchozí suroviny. Přítomnost nečistot též způsobuje vznik emulze esteru s vodou.

Nitroisobutylglycerin používaný k nitraci nesmí mít bod tání pod 150 °C (bod tání chemicky čistého výrobku je 164-165 °C).

Praktické použití této sloučeniny závisí na dostupnosti nitromethanu, který se dnes může připravovat nitrací v plynné fázi (Hass a spolupracovníci, 1936; T. Urbański a M. Sloń, 1936, I. díl).

### **Dimethylolnitroethandinitrát**



Dinitrát dimethylolnitroethanu (dinitrát methylpropandiolu) je látka bodu tání 38 °C, málo těkává, poměrně snadno rozpouštějící nitrocelulosu.

Tuto látku popsal Bergheim (1929) a později Wyler (1940) a Médard (1953). Je to výbušina poněkud slabší než nitroglycerin, avšak silnější než tritol. Výbuchové teplo je 1250 kcal/kg. Citlivost k nárazu je zřetelně menší než u nitroglycerinu a podle Wylera odpovídá citlivosti tritolu. Médard tvrdí, že citlivost dimethylolnitroethandinitrátu k nárazu je poněkud větší než u tetrylu a obdobná citlivosti hexogenu.

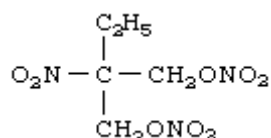
Lisováním lze dosáhnout této hustoty:

tlakem 1360 kg/cm<sup>2</sup> . . . . . 1,58

tlakem 2720 kg/cm<sup>2</sup> . . . . . 1,61

Chemická stabilita této sloučeniny není však pro širší použití ve výbušinářské praxi dostačující (podle Médarda).

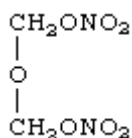
### Dimethylolnitropropandinitrát



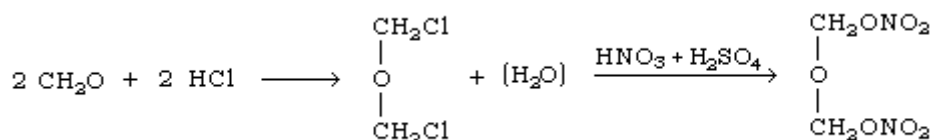
Dinitrát dimethylolnitropropanu (dinitrátethylpropandiolu) je kapalina neželatinující nitrocelulosu.

Podle Médarda (1953) je to výbušina výkonnější než kyselina pikrová (v olověném bloku dává výduf o 25 % větší než kyselina pikrová). Citlivost k nárazu je však mnohem menší než u kyseliny pikrové.

### Nitrát nitromethylhydroxymethyletheru



Tento ester nazývaný též nitrodusičnan methyletheru je bezbarvá olejovitá kapalina spec. váhy 1,50 g/cm<sup>3</sup> (při 20 °C) a bodu varu 48 °C (15 mm Hg). Snadno rozpouští nitrocelulosu, je však daleko těkavější než nitroglykol. Moreschi (1919) jej připravil působením směsi kyseliny dusičné a sírové na dichlormethylether, který vzniká působením plynného chlorovodíku na 40 %ní roztok formaldehydu :



T. Urbański a J. Magiera (1937)\*) studovali chemickou stabilitu a výbušinářské vlastnosti této látky. Zjistili, že samotný ester není dostatečně stabilní, což platí i o roztoku nitrocelulosy v této sloučenině. Teplota vzbuchy je 150 °C (nitroglykolu 220 °C). Tento ester je mnohem citlivější k nárazu než nitroglykol (u nitroglykolu je podle jmenovaných autorů třeba práce 0,91

kgm/cm<sup>2</sup>, kdežto u zkoumaného esteru stačí pouze 0,11 kgm/cm<sup>2</sup>, aby se dosáhlo 10 %ní pravděpodobnosti výbuchu).

Uvedená sloučenina dává v oloveném bloku výduť 320 cm<sup>3</sup> (nitroglykol v téže sérii pokusů dával 450 cm<sup>3</sup>).

Při reakci formaldehydu s chlorovodíkem vzniká též chlorether, složený ze tří molekul formaldehydu: CH<sub>2</sub>ClOCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>Cl. Nitrace této látky vede podle Houbena a Pfankucha (1926) ke vzniku "nitronitrátu" O<sub>2</sub>NOCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> s bodem varu 88-89 °C (9 mm Hg), který je méně těkavý než předešlý ester, ale těkavější než nitroglykol.

T. Urbański a J. Magiera zjistili, že tato sloučenina má výbušnářské vlastnosti podobné již popsané prvé analogické sloučenině, a to malou chemickou stabilitu a velkou citlivost k nárazu; dává větší výduť v oloveném bloku (440 cm<sup>3</sup>), což svědčí o pravděpodobně větší schopnosti k detonaci.

Obě jmenované sloučeniny nebyly prakticky využity pro nedostačující chemickou stabilitu.

### Nitrát trinitrohydroxyethylbenzenu

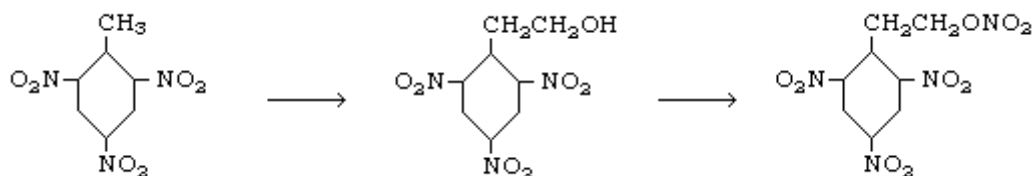
Existuje řada výbušin, které vznikají **nitrací aromatických alkoholů**. Žádná z těchto výbušin nemá praktický význam. Je však možné tyto látky, nebrání-li tomu výrobní náklady.

---

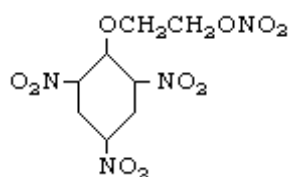
\*) Nepublikovaná práce.

Výhodou je velká brisance. K těmto výbušinám patří na př. nitrát trinitrohydroxyethylbenzenu, trinitrofenoxyethylnitrát a pod.

**Trinitrohydroxyethylbenzennitrát** čili trinitrofenyl-β-ethylnitrát (bod tání 83 °C) se připravuje z trinitrotoluenu, který se v alkoholickém prostředí kondensuje s formaldehydem, čímž vzniká alkohol (bod tání 112 °C). Tento alkohol se dále nitruje (Vender, 1915):

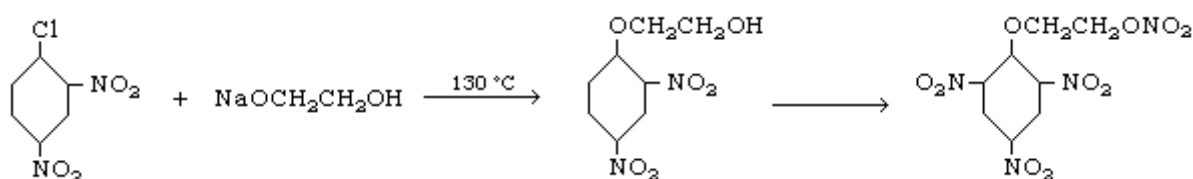


## Trinitrofenoxyethylnitrát

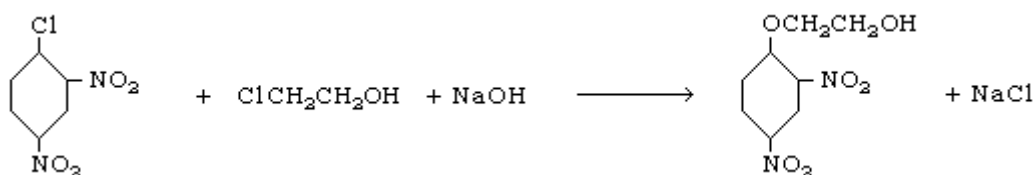


Je to bílý krystalický prášek (bod tání 104,5 °C), rozpustný v acetonu.

Želatinuje nitrocelulosu. Faibourne a Toms (1921) popsali způsob přípravy této látky působením sodné soli ethylenglykolu  $\text{NaO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  na chlordinitrobenzen nebo chlortrinitrobenzen s následující nitrací takto připraveného alkoholu :



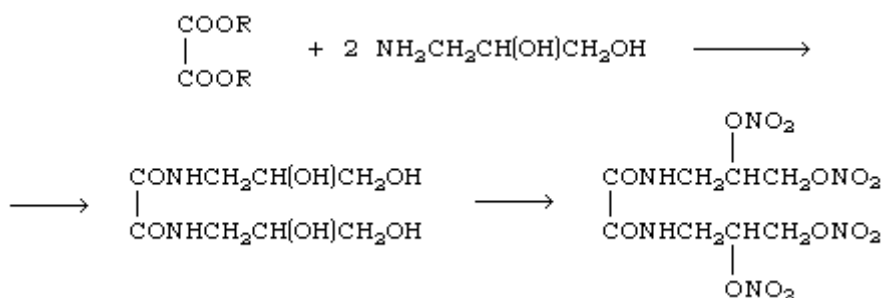
Výchozí látku k výrobě trinitrofenoxyethylnitrátu, trinitrofenoxyethanol. připravili Wasmer (1928) jinou cestou:



Trinitrofenoxyethylnitrát je citlivější k nárazu než kyselina pikrová, avšak méně citlivý než tetryl. Brisance je přibližně stejná jako u tetrylu; v olověném bloku dává výduť 350-360 cm<sup>3</sup>.

## Estery acylderivátů aminoalkoholů

K esterům tohoto druhu patří **tetranitrát di-(β, γ - dihydroxypropyl) oxamidu**. Připravili jej Domański a Skudrzyk působením dihydroxypropylaminu na ester kyseliny šťavelové a následující nitrací takto připraveného amidu :



Charakteristické je, že se nepodařilo zavést nitroskupiny na dusíky. Látka je stabilní (teplota vzbuchu 178 °C), nepodléhá rozkladu při 200hodinovém zahřívání při teplotě 70 °C. Je to výkonná výbušina; při hustotě 0,62 detonuje rychlostí 4030 m/s, výduť v olověném bloku je 325 cm<sup>3</sup>. Citlivost k nárazu není značná (2 kg z výšky 60 cm).

O dusičných esterech aminoalkoholů, které jsou zároveň solemi kyseliny dusičné, je pojednáno v kapitole o solích kyseliny dusičné (str. 251).

## ESTERY SACHARIDŮ

Nejdůležitější z dusičných esterů sacharidů jsou nitráty polysacharidů: nitráty celulosy, t. zv. nitrocelulosa, a nitráty škrobu, t. zv. nitroškrob, který však má podstatně menší význam. Estery cukrů jako sacharosy a laktosy nemají praktický význam.

### Nitrocelulosa

Nitrocelulosa je v dnešní době jedním z nejdůležitějších průmyslově používaných derivátů celulosy a jedním z nejdůležitějších výrobků chemického průmyslu. Za své široké a rozmanité použití vděčí hlavně neobyčejně výhodným fyzikálním vlastnostem. Ochranný povlak nitrocelulosového laku nitrocelulosový film nebo trubička bezdýmného prachu vynikají velkou elasticitou a mechanickou odolností. Na tyto vlastnosti má vliv mikrostruktura celulosy, kterou tvoří orientované řetězce polysacharidu. Tyto cenné vlastnosti nejsou charakteristické pouze pro nitrocelulosu, ale i pro jiné deriváty celulosy, hlavně estery a ethery.

Nitrocelulosy se všeobecně používá k výrobě různých druhů bezdýmného prachu, trhací želatiny a dynamitů, celulooidu, filmů, laků a umělé kůže, a v tiskařském a farmaceutickém průmyslu.

Existuje řada různých druhů nitrocelulosity s různými fyzikálními vlastnostmi podle toho k jakému účelu jsou určeny. Nitrocelulosa pro výrobu prachu (t. zv. střelná bavlna) má jiné vlastnosti než nitrocelulosa určená k výrobě celuloidu nebo umělého hedvábí t. zv. kolodiová bavlna).

První zprávy o přípravě nitrocelulosity pocházejí z roku 1833, kdy Braconnot v Nancy připravil látku, kterou nazval xyloidin. Působil kyselinou dusičnou na řadu látek rostlinného původu (bavlnu, len, piliny, škrob) až do jejich rozpuštění a takto připravený roztok vлил do přebytku vody. Takto připravený xyloidin se snadno zapaluje a shoří rychle a beze zbytku. Braconnotův xyloidin obsahoval pouze 5-6 % dusíku, což odpovídá způsobu přípravy této látky.

Pelouze (1838) pokračoval v Braconnotových výzkumech. Působil kyselinou dusičnou na papír nebo bavlnu s tím rozdílem, že tyto látky nerozpouštěl. Připravil podobnou látku, kterou později nazval **pyroxilin**. Během dalších pokusu (1846) dokázal, že se pyroxilin podstatně liší od produktu nitrace škrobu.

Později byly zveřejněny výsledky původních prací Schönbeina z Basileje. Tento autor začal roku 1845 studovat vlastnosti ozonu a "aktivního" kyslíku. Zkoumal též působení kyseliny dusičné ve směsi s kyselinou sírovou na různé anorganické a organické látky, na př. na bavlnu nebo cukr. Schönbein upozornil zejména na vlastnosti produktu připraveného z bavlny, který nazval **střelná bavlna**. Tím upozornil na možnost použít této látky jako střelného prachu.

Schönbein dále poukázal na možnost praktického použití nitrocelulosity jako výbušiny a ohlásil první patent popisující výrobu této výbušiny. Pokusy o rozšíření Schönbeinových výzkumů a o zavedení tovární výroby se setkávaly se značnými potížemi, protože nitrocelulosa se samovolně rozkládala. Tento zjev byl důsledkem špatné chemické stability produktu. Roku 1847 došlo k výbuchu v továrně na nitrocelulosu ve Faversham (Anglie), pracující podle Schönbeinova patentu. Výbuch úplně zničil zařízení továrny. Podobný osud stihl roku 1848 sklady střelné bavlny ve Francii a později v Rakousku, kde její výroby zavedl roku 1853 Lenk von Wolfsburg.

Po výbuchu skladů střelné bavlny byla výroba této látky v Rakousku úředně zakázána až do úplného poznání jejich vlastností a ovládnutí výrobních method.

Zjistilo se, že Lenkův způsob stabilisace nitrocelulosity, založený na 14denním promývání nitrocelulosity proudící vodou, vaření ve zředěném roztoku hydroxydu draselného a konečném promytí roztokem vodního skla, nepostačoval k přípravě zcela stabilního produktu.

Abel vysvětlil, že příčinou havárií je nedostatečné odstranění produktů ze střelné bavlny, které se snadno rozkládají (nedostatečná stabilisace střelné bavlny).

Abel použil dlouhodobého vaření střelné bavlny ve vodě a rozemletí vláken. čímž odstranil nestabilní produkty uzavřené uvnitř ve vláknech. Připravil tak (1865) chemicky stabilní střelnou bavlnu.

Praktické použití střelné bavlny bylo v té době ještě omezeno. Pokusy o její využití jako výbušiny se dlouho nedařily. Důležitým pokrokem bylo zavedení lisované střelné bavlny Abelem a Brownem (1868) jako trhaviny pro vojenské účely. Střelná bavlna se tehdy přiváděla k detonaci nově vynalezenou rozbuškou, plněnou třaskavou rtutí. Lisovanou střelnou bavlnou se plnily ženíjní nálože, miny a torpéda.

Důležité bylo zavedení manipulačně bezpečnější vlhké střelné bavlny. Detonace se dosahovalo zařazením zesilovací nálože ze suché střelné bavlny, která se iniciovala rozbuškou.

Určitou dobu (1876) se v Rusku lisovanou střelnou bavlnou plnily dělostřelecké granáty. Roku 1890 se k tomuto účelu začala zavádět vlhká nitrocelulosa a teprve kyselina pikrová ji později nahradila.

Nejvíce se nitrocelulosa ve vojenské technice uplatnila při výrobě bezdýmného prachu (obširněji viz v kapitole o bezdýmném prachu). Nové použití nitrocelulosity vedlo v období 1891-1895 Mendělejeva ke studiu přípravy vysoce nitrované celulosity, rozpustné však v rozpouštědle používaném k výrobě bezdýmného prachu, tedy ve směsi alkoholu s etherem. Zvýšení obsahu dusíku totiž rozpustnost značně zhoršuje.

Tyto práce byly úspěšné. Správnou volbou podmínek nitrace celulosity se Mendělejevovi podařilo získat nitrocelulosu, t. zv. **pyrokolodiovou bavlnu** ("pyrocelulosu"), obsahující asi 12,6 % dusíku, která je rozpustná v etheralkoholu.

## **Základní poznatky o celulose**

Celulosa je jedním z nejčastějších přírodních polymerů, protože tvoří podstatu rostlinných tkání. Celulosa se v přírodě vyskytuje vždy ve formě rostlinných vláken (bud v bavlněných vláknech, nebo též v dřevné tkáni). Pod pojmem celulosity si představujeme buď celulosu izolovanou z rostlin, která je z větší části chemickým individuem, nebo celulosu ve formě, v jaké je v rostlině obsažena.

Ve druhém případě je celulosa vázána nejen mechanicky, ale i chemicky s necelulosovými složkami rostliny, jako jsou hemicelulosity a lignin. Proto jsou v izolované celulose určité skupiny, které se v rostlině účastnily vazby celulosity s jinými rostlinnými složkami. Isolace celulosity způsobuje vždy ve větším nebo menším stupni rozštěpení vazeb řetězců molekul celulosity. Proto má izolovaná celulosa menší průměrnou molekulovou váhu než celulosa

obsažená v rostlině. Při izolaci a čištění celulosy mohou též probíhat oxidační reakce, které vedou ke vzniku nových skupin v celulose.

Obecně lze získat celulosu z kterékoli rostliny, pro průmyslovou výrobu však výběr závisí na mnoha činitelích, z nichž hlavní jsou:

a) obsah celulosy v rostlině, na němž závisí výtěžek a nákladnost izolace celulosy;

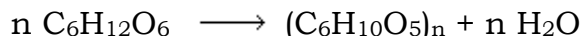
b) fyzikální a chemické vlastnosti celulosy a částečně i příměsí;

c) určení celulosy: pro textilní, papírenský nebo chemický průmysl.

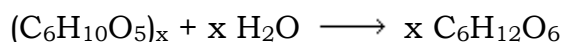
V průmyslu se k nitraci používá celulosy z bavlny, trávy "alfa" nebo dřeva. Řidčeji se nitrací zpracovává celulosa z jednoletých nebo dvouletých rostlin, jako jsou kopřivy nebo obilniny (sláma atd.).

### Struktura celulosy

Celulosu je možno považovat za polymer glukosy, vznikající kondensací za ztráty molekul vody. Celulosa (jako jiné polysacharidy) se v rostlinách pravděpodobně tvoří z glukosy podle schématu



Z reakce hydrolysy celulosy vyplývá, že její základní složkou je glukosa. Působením zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  probíhá reakce



(D glukosa)

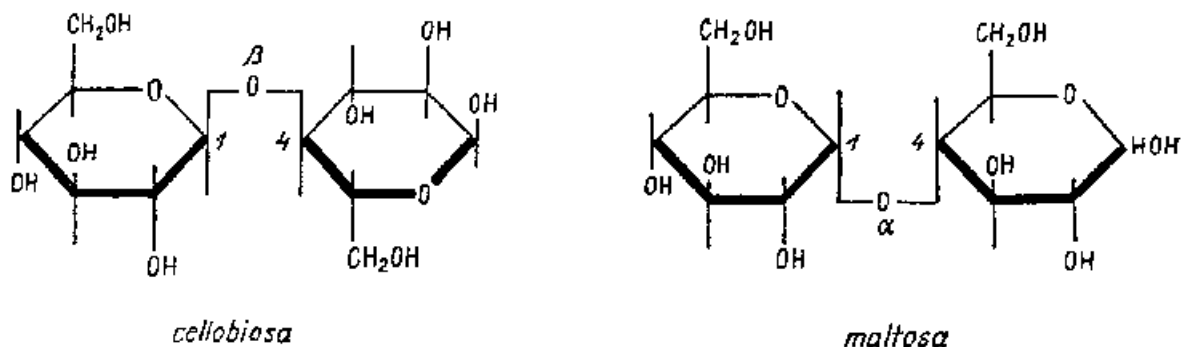
Výtěžky této reakce se mohou přiblížit teorii (kolem 96 %).

Polymerační stupeň  $n$  glukosového zbytku byl dlouho neznámý, protože celulosa není rozpustná v žádném rozpouštědle, takže její molekulovou váhu nelze zjišťovat obvyklými methodami (ebulioskopickou, kryoskopickou, osmometrickou atd.). Podařilo se však vysvětlit, jakým způsobem jsou mezi sebou vázány molekuly glukosy, tvořící celulosu. Působením koncentrované kyseliny sírové na celulosu za přítomnosti acetanhydridu (který acetyluje hydroxylové skupiny a chrání sloučeninu před další hydrolysou a jinými změnami) byl připraven acetát **cellobiosy** dobře známého cukru sumárního vzorce bios  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (Přechodně vzniká acetát cellodextrinu, obsahující několik glukosových jednotek). Cellobiosa se další hydrolysou rozpadá na D-glukosu. Tato reakce současně ukazuje rozdíly mezi strukturou **škrobu a celulosy**.



Škrob se působením enzymu **diastasy** rozkládá za vzniku maltosy, která přechází hydrolysou v D-glukosu.

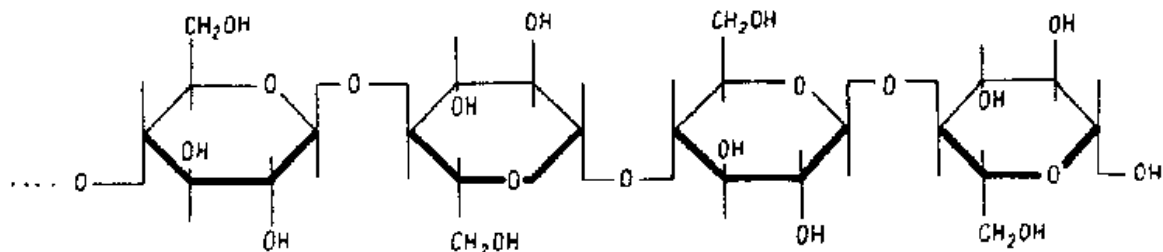
Haworth se spolupracovníky (1919-1926) zjistil strukturu obou bios. Dokázal, že se od sebe liší prostorovým uložením kyslíkové vazby (glykosidické). Tato vazba spojující uhlíky 1 a 4 má polohu  $\beta$  v cellobiose a polohu  $\alpha$  v maltose:



Celulosa má jako všechny sacharidy vysloveně alkoholické vlastnosti, což je způsobeno přítomností hydroxylových skupin. Existencí těchto skupin v celuloze si vysvětlujeme snadnost vzniku **esterů kyselin**, na př. kyseliny dusičné, octové (tyto dva mají největší praktický význam), sírové, fosforečné, různých organických kyselin a **etherů**.

Pokusy o přípravu esterů a etherů celulosy ukázaly, že na každých 6 atomů uhlíku, obsažených v  $C_6H_{10}O_5$ , existují 3 volné hydroxylové skupiny, které se dají esterifikovat i etherifikovat.

Dále bylo zjištěno, že celulosa redukuje pouze částečně měďnaté soli ve Fehlingově roztoku. Tato fakta a studium produktů neúplné hydrolysy celulosy (na př. izolace cellobiosy Haworthem, Hirstem a H. A. Thomasem, 1931) jsou dostatečným důkazem toho, že se celulosa skládá z řetězců glukopyranosových jednotek, spojených kyslíkovým můstkem v poloze  $\beta$ , který spojuje uhlíky 1 a 4:

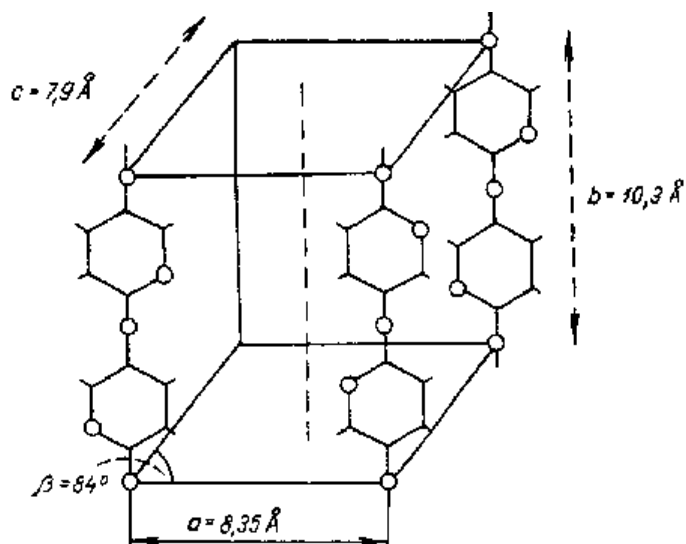


V takovém řetězci mají koncové kruhy glukopyranosy po čtyřech skupinách hydroxylových (ve vzorci je uveden pouze jeden takový kruh). Proto musíme očekávat, že methylovaná celulosa dá po hydrolyse určité množství tetramethylglukosy vedle velkého množství trimethylglukosy. Tetramethylglukosa, pocházející nepochybně z koncových kruhů

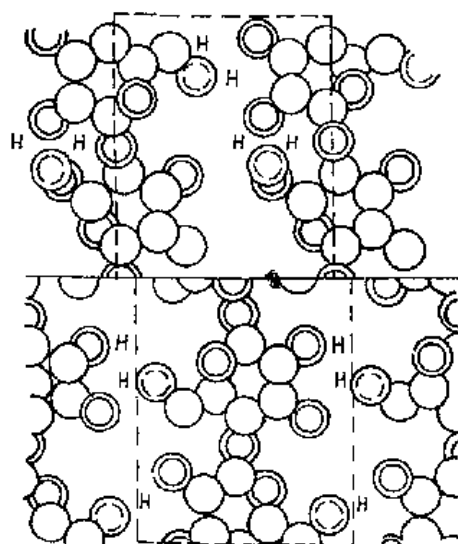
glukopyranosy, byla zjištěna v produktech hydrolysy v množství 0,6 % a umožnila Haworthovi (1932) po prvé zjistit velikost molekuly. Molekula obsahuje 100-200 jednotek glukopyranosy, čemuž odpovídá molekulová váha 20 000-40 000.

K jiným metodám určování molekulové váhy celulosy patří stanovení redukční schopnosti Fehlingova roztoku (tuto schopnost mají pouze koncové glukopyranosové kruhy), měření viskozity roztoku celulosy v amoniakálním kyslíčniku měďnatém a měření osmotického tlaku tohoto roztoku nebo sedimentace ultracentrifugou. Průměrná molekulová váha zjištěná posledními třemi metodami byla vyšší (300 000-500 000).

Strukturní vzorec a molekulová váha, jež byly vypočteny na základě chemických a fyzikálně chemických výzkumů, byly potvrzeny výzkumem celulosy rentgenovými paprsky. Zjistilo se, že celulosa má mikrokrystalickou strukturu. Všeobecně byl přijat model struktury podle Meyera a Marka (1928) a Marka a Mische (1940), vyplývající z rentgenografického měření (Polanye 1921, Sponslera a Dorea 1926) a důkazu (Haworth) existence vazeb 1,4 v celulose. Krystalografická jednotka celulosy se skládá z 5 zbytků cellobiosy, uložených podél osy celulosového vlákna. Uvedená jednotka má tyto rozměry:  $a = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3 \text{ \AA}$  (podél osy vlákna),  $c = 7,9 \text{ \AA}$ . Úhel  $\beta$  mezi osou  $c$  a  $a$  je  $84^\circ$ . Schema krystalografické jednotky je na obr. 37 (znázorněny jsou tři z pěti jednotek cellobiosy).



Obr. 37. Krystalografická struktura celulosy



Obr. 38. Schema struktury celulosy s vodíkovými můstky podle Pierce

Jiné schema struktury celulosy navrhl Pierce (1946), který využívá existence vodíkových můstků (obr. 38).

Na obrázku jsou atomy uhlíku znázorněny kroužky, atomy kyslíku primárních skupin hydroxylových dvěma soustřednými kroužky a atomy kyslíku sekundárních hydroxylových skupin dvěma kroužky; (vnitřní kroužek je označen přerušovanou čarou) a vodíkové můstky písmenem H.

Tvrdí se, že krystalická celulóza existuje v několika (nejméně čtyřech) krystalických formách.

Celulóza I je obsažena ve většině rostlin a má krystalickou strukturu odpovídající schématu uvedenému na obr. 37.

Celulóza II je celulóza vyloučená z roztoku nebo regenerovaná z adičních produktů, jako je alkalická celulóza. Charakteristickým znakem struktury krystalické celulózy II je určitá deformace krystalické mřížky, takže úhel  $\beta$  je asi  $62^\circ$ .

Botnění celulózy I kapalným amoniakem a pak vyloučení celulósové látky vede k celulóze III, která se též liší od celulózy I deformací krystalografické mřížky. Úhel  $\beta$  je asi  $58^\circ$ .

Zahřívání regenerované celulózy (celulózy II) v rozmezí teplot  $140-300^\circ\text{C}$  ve vodě pod tlakem nebo v glycerinu vede ke vzniku celulózy IV, jejíž rentgenogram je podobný rentgenogramu celulózy I, avšak úhel  $\beta$  je větší než v celulóze I a má hodnotu  $90^\circ$ .

Rozdíly v mikrokrystalické struktuře celulos jsou uvedeny v tab. 18a.

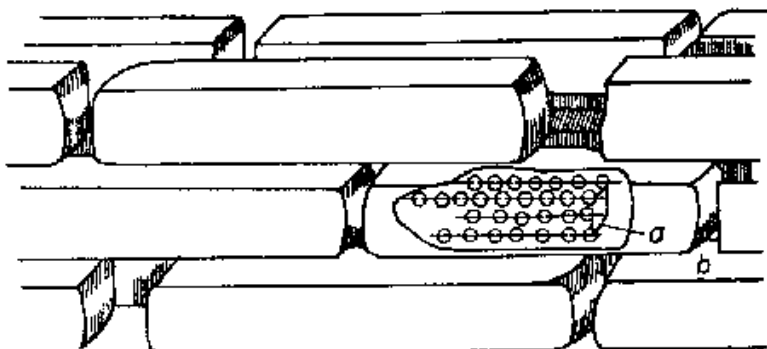
Tabulka 18a

| Osa          | Celulóza I | Celulóza II | Celulóza III | Celulóza IV |
|--------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| a            | 8,35 Å     | 8,1 Å       | 7,74 Å       | 8,11 Å      |
| b            | 10,30 Å    | 10,3 Å      | 10,30 Å      | 10,30 Å     |
| c            | 7,90 Å     | 9,1 Å       | 9,90 Å       | 7,90 Å      |
| úhel $\beta$ | $84^\circ$ | $62^\circ$  | $58^\circ$   | $90^\circ$  |

Vlákna celulózy jsou pravděpodobně uložena rovnoběžně podél osy a tvoří svazky, t. zv. micely, které jsou silně orientovány podél osy vlákna; neobyčejné mechanické vlastnosti nitrocelulózy se vysvětlují právě silnou orientací micel.

Z rentgenografického měření vyplývá, že micela má délku nejméně 600 Å, šířku 50-60 Å a může obsahovat 100-170 celulosových řetězců. Schematické znázornění micelární struktury celulózy podle Marka a Meyera (1926) je

znázorněno na obr. 39. Vedlejší valence *a* spojují jednotlivé řetězce mezi sebou a “terciární” valence *b* vážou jednotlivé micely.



Obr. 39. Schema micelární struktury celulosy podle Meyera a Marka.

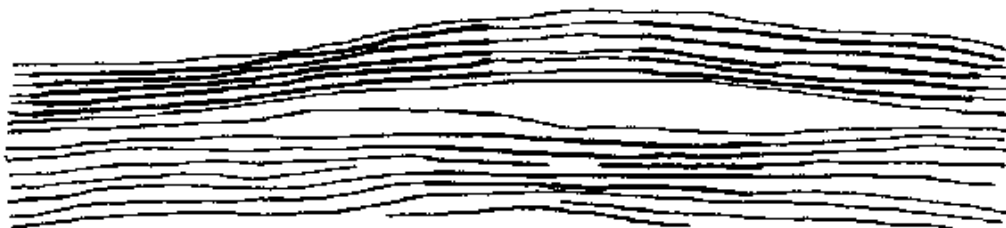
Micelární teorii struktury vláknitých látek vyslovil roku 1858 maďarský botanik Nägeli na základě dvojlomu světla vláknitých látek. Předpokládal, že tyto látky, mající pod mikroskopem vláknitou strukturu, se skládají z menších jednotek, mikroskopem neviditelných, které mají rovněž vláknitou strukturu. Tato zapomenutá theorie ožila zásluhou novodobých výzkumů vláknitých látek.

Markova a Meyerova theorie byla nyní upravena vlivem kritiky řady autorů, na př. Katze (1936), Rogovina (1936-1939), Kargina (1936-1939) a dalších. Nejdůležitější jsou tyto výhrady:

1. Markova a Meyerova theorie nemůže vysvětlit botnání celulosy, protože není jasné, proč by měly existovat dále micely, když kapalina pronikne vláknem, 2. Staudingerovy práce ukázaly, že by micely celulosy měly mít délku řádově 10 000 Å, tedy mnohem větší, než jaká byla zjištěna rentgenografickými výzkumy (600 Å).

Mark (1937) a Meyer (1942) uznali uvedenou kritiku micelárního schematu za správnou.

Novou koncepci micelární struktury navrhl Rogovin (1937) na základě nových výsledků analýsy celulosy rentgenovými paprsky.



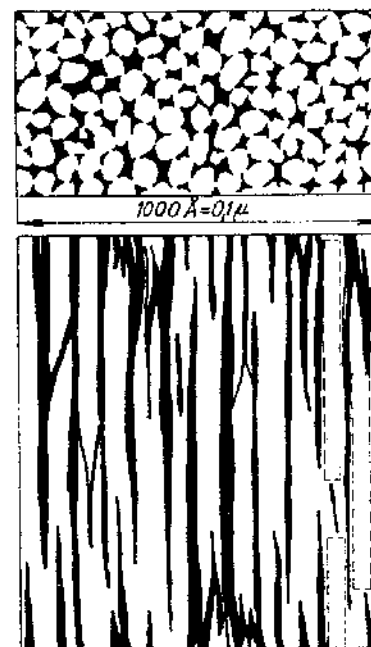
Obr. 40. Schema micelární struktury celulosy podle Rogovina

Z této analýzy mimo jiné vyplývá, že značná část vláken celulosy není krystalická, ale amorfní (jinými slovy vlákno celulosy je dvojfázovým systémem, kde v jedné fázi je krystalická látka, ve druhé amorfní látky). Rogovin udává schema micelární struktury celulosy (obr. 40), které je charakterisováno tím, že pod pojmem “micela” je třeba rozumět seskupení silně orientovaných řetězců celulosy, mezi nimiž nejsou příliš velké vzdálenosti, takže energie vazeb mezi řetězci je značná. Takové skupiny se vyskytují společně s řetězci neorientovanými, amorfními. Na schematu jsou neorientované řetězce označeny tenkými čarami a micely, t.j. orientované částice, tlustšími čarami. Toto schema vysvětlilo řadu skutečností, na př. i to, že při esterifikaci asi poloviny všech hydroxyskupin (acetylací nebo nitrací) ukazuje rentgenové spektrum nezměněnou vláknitou strukturu (Hess a Trogus, 1931).

Rogovin uvádí, že esterifikace probíhá nejdříve v neorientované části celulosy, a proto micely dávají nezměněné spektrum: Botnění vlákna celulosy probíhá v amorfní části. Micely tedy zůstávají dále silně orientovány a dávají rentgenogram charakteristický pro vláknitou strukturu.

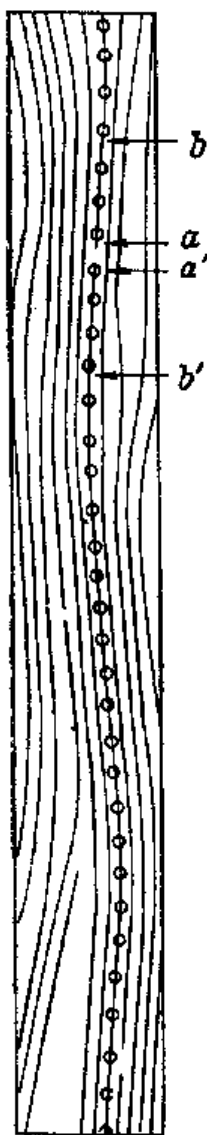
Podobnou teorii vyslovil Frey-Wyssling (1937) a navrhl schema znázorněné na obr. 41 ve dvou řezech. Bílá místa odpovídají krystalickým oblastem celulosy a černou barvou jsou označena místa celulosou nevyplněná.

Krátký (1938) Mark (1940) ve svých modelech celulosy (obr. 42) vycházejí ze schematu navrženého Rogovinem a doplňují je tím, že celým vláknem, vytvářeným krystalickou a amorfni oblastí, procházejí dlouhé řetězce celulosy: B,B' - jsou na rozhraní krystalické micelární a amorfni oblasti, A,A' - jsou na rozhraní mezi dvěma řetězci krystalické micelární oblasti.

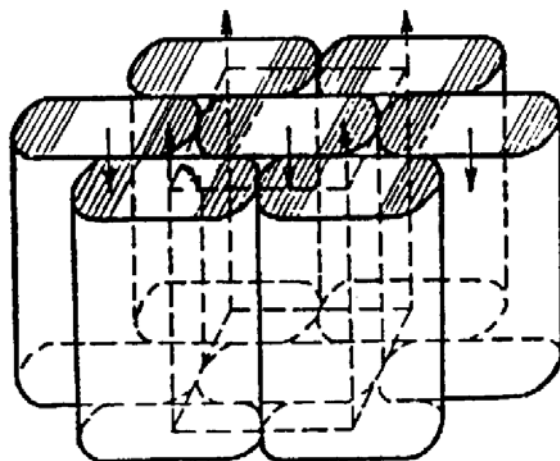


Obr. 41. Schema micelární struktury celulosy podle Freye-Wysslinga

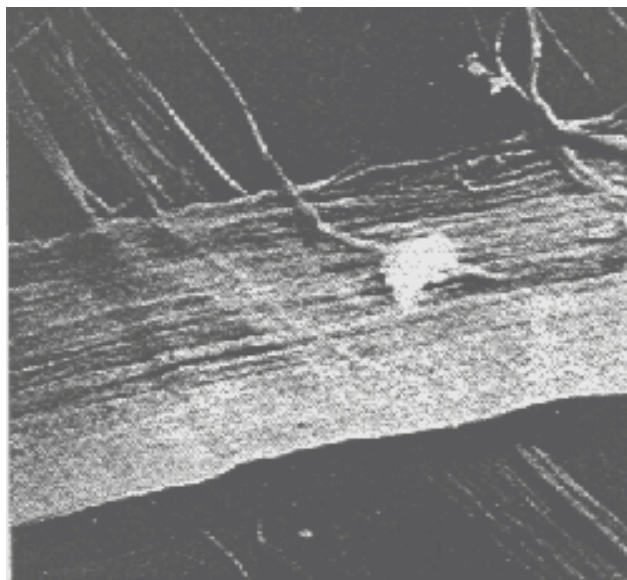
Hermans (1949) uvádí schema micelární struktury celulosy znázorněné na obr. 42a (přerušovanými čarami je ohraničena krystalografická jednotka celulosy, oblasti obsahující hydroxyskupiny jsou označeny šrafováním).



Obr.42. Schema micelární struktury celulosy podle Krátkého a Marka (1937)



Obr. 42a. Schema micelární struktury celulosy podle Hermanse



Obr. 43. Snímek vlákna celulosy, pořízený elektronovým mikroskopem

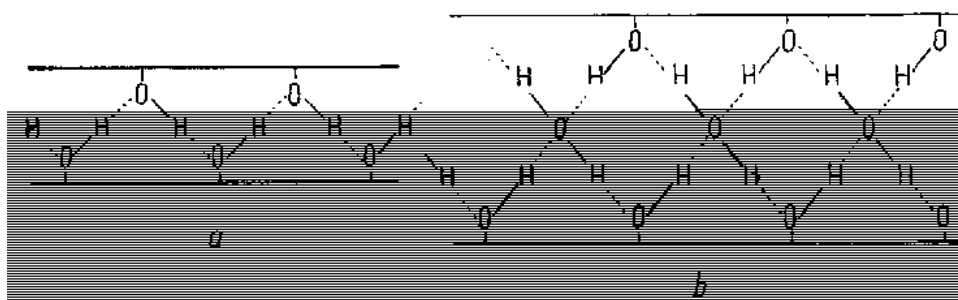
Obr. 43 znázorňuje vlákna celulosy z ramie.

Zřetelná je rovnoběžná micelární struktura vlákna (zvětšeno 13 000krát).

Konečně sovětští autoři Kargin a spolupracovníci (1937-1941) a Kozlov (1947-1948) rozvinuli theorii amorfni celulosy. Interferenční uzly rentgenových paprsků byly způsobeny (Kargin a Lejpunská, 1940) vlivem intermolekulárního a intramolekulárního rozptýlení paprsků. K podobným závěrům došli Kargin a Lejpunská (1941) při studiu esterů celulosy (i nitrocelulosy) methodou elektronové difrakce.

V dnešní době se dá těžko rozhodnout, která z teorií o struktuře celulosy je správná - zda struktura amorfně-krystalická, nebo amorfní. Nikitin (1951) tvrdí, že první z nich je přesnější a proto jsou správnější schemata uvedená na obr. 40, 41 a 42; Zajdes a Sinická (1951) podle nejnovějších prací došli na základě studia elektronogramu celulosy k závěru, že v přirozeném vláknu celulosy z ramie existují části zřetelně mikrokrytalické struktury.

Další důkazy ve prospěch amorfně-krystalické struktury konečně doložil Ranby (1951-1952). Série jeho prací vyjasnila řadu problémů souvisících s mikrostrukturou celulosy. Použil disperse ultrazvukových vln složkami celulosy. Pomocí elektronového mikroskopu zjistil elementární nitkové micely o průměru asi 70 Å.



Obr.44. Řetězce suché celulosy (a) a řetězce vlhké celulosy (b)

Nemohl však stanovit délku micel. Studium smrkové celulosy  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  dospěl Ranby k závěru, že frakce  $\alpha$  se skládá z nitkových micel průměru 80 Å; celuloza  $\beta$  má podobnou strukturu, ale její micely jsou kratší. Celuloza  $\beta$  je pravděpodobně degradovanou formou alkaliceleulosy, kdežto celuloza  $\gamma$  je amorfní a neobsahuje nitkové micely. Tvoří pravděpodobně různé polyosy (mezi nimi hemicelulosy) a amorfní celulosy vyplňující prostor mezi micelami.

Roztok celulosy v Schweitzerově činidlo má výrazné optické vlastnosti (je levotočivý). Optická aktivita roztoků celulosy různého původu a rozmanité morfologické struktury je stejná.

## Chemické vlastnosti celulosy

**Vlhnutí a botnání.** Přítomnost hydroxylových skupin v celuloze umožňuje, jak již bylo řečeno, esterifikaci celulosy do maximálního počtu tří esterových skupin na každý glukopyranosový zbytek. Velký počet hydroxylových skupin má též vliv na hydrofilnost celulosy. Množství vody, kterou pohltí celuloza uložená, v atmosféře nasycené vlhkostí, je menší, než by se dalo očekávat od látky s tak velkým počtem hydroxylových skupin. Celuloza může vázat nejvýše 16 % vody. Estery celulosy jsou mnohem méně hygroskopické a

jejich hygroskopičnost klesá s rostoucím počtem esterových skupin. Esterifikací se však hygroskopičnost neodstraní úplně.

Afinita celulosy a jejích derivátů k vodě se vysvětluje existencí vodíkových můstků, které spojují řetězce celulosy buď přímo mezi sebou, nebo prostřednictvím molekul vody (obr. 44). Existenci vodíkových můstků potvrzuje studium infračerveného absorpčního spektra celulosy a jejích derivátů (bude probráno na str. 163).

Existenci vodíkových můstků se vysvětlují též určité vlastnosti nitrocelulosy a některé zjevy souvisící s mechanismem esterifikace celulosy (viz dále).

Podle Marka (1940) jsou glukosové jednotky spojeny podél osy a (obr. 37) vazbami, jejichž energie je řádu 50 kcal/mol. Teplo vodíkových vazeb je 15 kcal/mol a van der Waalsovy síly, působící hlavně podél osy c, dosahují 8 kcal/mol.

Další vlastností, podobnou sorpci vody a charakteristickou pro nitrocelulosu a její deriváty, je botnání vláken účinkem určitých roztoků - na př. vodného roztoku hydroxydu sodného a amoniakálního roztoku kysličníku měďnatého. Botnání nezačíná sorpcí podobnou adsorpci vody. V prvním stadiu botnání vniká kapalina mezi řetězce molekul celulosy podobně jako voda; proniká do všech řetězců, při čemž tvoří chemické sloučeniny. Vzniká t. zv. **alkalicelulosa**, na př.  $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ ;  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ .

Takové sloučeniny jsou nestabilní a vodou se rozkládají. Hydroxyd sodný lze promytím vodou úplně odstranit. Zůstává t. zv. "zvláštní" celulosa, které se kdysi říkalo hydratocelulosa (tehdy se soudilo, že to je sloučenina celulosy s vodou, "hydrát celulosy", protože látka při sušení těžko ztrácí vodu).

Hydrocelulosa je hygroskopičtější než celulosa a snadněji podléhá reakcím, na př. esterifikaci. Hydrocelulosa může vzniknout působením zředěné kyseliny dusičné.

Někdy, na př. při působení amoniakálního roztoku kysličníku měďnatého, může botnání vést až k rozpuštění celulosy (podrobněji o theorii botnání a rozpouštění celulosy a jejích derivátů viz na str. 140).

Botnání je charakterisováno zvětšením průměru vláken bez zvětšení jejich délky. "Zvláštní" celulosa má zvýšenou reaktivitu.

Sorpce a botnání je provázáno uvolněním tepla (Katz, 1933). Při "sorpci" vody se vyvíjí 3,5-6,0 cal/g. Botnání působením NaOH závisí na koncentraci roztoku hydroxydu. Teplo botnání je 13-30 cal/g při použití 5-18 %ního roztoku NaOH.



**Degradace celulosy.** Působením hydrolysačních nebo oxydačních činidel podléhá celuloza hydrolyse nebo oxydaci spojené a hydrolysou. Vzniká hydroceluloza nebo oxyceluloza.

**Hydroceluloza** vzniká tehdy, když se na čistou celulosu působí chladnými roztoky minerální kyseliny. Dochází k postupné hydrolyse, končící vznikem glukosy. Hydrolytické procesy lze ve vhodném okamžiku přerušit na př. zředěním reakční směsi vodou. Hydroceluloza zůstává v tomto případě nerozpuštěna ve formě vláken nebo prášku (Girard, 1875-1881). Hydrolysa se obvykle provádí kyselinou solnou nebo chlorovodíkem v bezvodém prostředí. V posledním případě (M. Ulman a Hess, 1941) se může přechodně tvořit ve vodě rozpustný adiční produkt  $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3HCl$ .

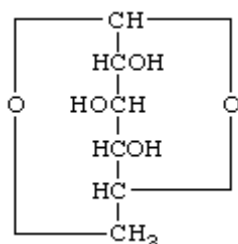
Změny, kterým celuloza podléhá během hydrolysy, vedou k roztržení glukosidických vazeb 1,4, čímž se zkrátí řetězec celulosy a zmenší se průměrná molekulová váha. Vlákna celulosy se stávají méně odolná k přetržení a méně elastická. Hydroceluloza má zřetelně redukční vlastnosti k Fehlingovu činidlu. Vysvětluje se to přítomností hemiacetalových skupin na koncových řetězcích glukopyranosového kruhu.

Hydroceluloza se částečně rozpouští v roztoku hydroxydu sodného. Rozpustnost je tím větší, čím silnější redukční vlastnosti má hydroceluloza, a může kolísat (za normální teploty při koncentraci 18 % NaOH v roztoku) od 2 % do 10 %. Rozpustnost se při nízké teplotě (na př.  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ) zvětšuje.

**Oxyceluloza** vzniká působením oxydačních činidel, na př. roztoků chlornanů a peroxydu vodíku nebo působením atmosférického kyslíku za přítomnosti roztoku hydroxydu sodného. Vlastnosti oxycelulosy závisí na způsobu přípravy látky. Oxydace v neutrálním nebo kyselém prostředí dává produkt silně redukčních vlastností, což svědčí o přítomnosti aldehydických skupin. Oxydaci v alkalickém prostředí vznikají produkty kyselých vlastností, ukazující tedy na přítomnost karboxylových skupin. Oxyceluloza je charakteristická tím, že se barví methylenovou modří.

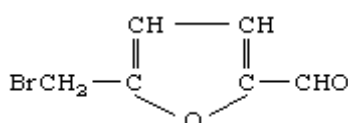
Oxyceluloza se částečně rozpouští v roztoku hydroxydu sodného. Část, která zůstává nerozpuštěna, nemá redukční vlastnosti. Vlákna oxycelulosy jsou méně odolná k přetržení než vlákna celulosy, mohou však projevovat (podle způsobu přípravy) větší trvanlivost než vlákna hydrocelulosy.

Působení jiných činidel na celulosu. Při suché destilaci celulosy za teploty nad  $150\text{ }^\circ\text{C}$  se tvoří různé zplodiny, na př. Voda, methan, ethylen, kysličník uhelnatý, kysličník uhličitý, kyselina octová, aceton. Suchá destilace za sníženého tlaku vede podle Picteta (1918) ke vzniku látek sumárního vzorce  $C_6H_{10}O_5$  - t. zv. **levoglukosanu**, který má pravděpodobně strukturu anhydridu  $\beta$ -D-glukopyranosy:



V novější době zkoumal rozklad celulosy za vysoké teploty v přítomnosti vody Bobrov (1933-1934). Připravil uhlí s výtěžkem 24-30 % (tyto pokusy měly objasnit původ černého uhlí).

Působením bromovodíku na celulosu vzniká  $\omega$ -brommethylfural:



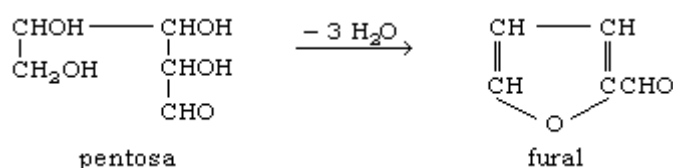
Celulosa se rozkládá působením různých bakterií. Podle druhu mikroorganismů může probíhat buď methanové kvašení, při němž se uvolňuje methan, kysličník uhličitý a nižší mastné kyseliny, nebo též vodíkové kvašení, při kterém vzniká vodík, kysličník uhličitý a tytéž kyseliny. Existuje též methanvodíková fermentace a fermentace dusíková. Ta probíhá působením nitrifikačních bakterií, přijímajících dusík z atmosféry. Za přítomnosti vytvořených nitrátů způsobují tyto bakterie rozklad celulosy, spojený s uvolňováním dusíku, při čemž se nitráty mění na uhličitany.

Rozklad celulosy může být způsoben také plísněmi. Většina plísní (na př. *Aspergillus*, *Monilia*) způsobuje pozvolný rozklad celulosy. Jiné však (na př. *Merilius domesticus*) rozkládají celulosu v dřevě velmi rychle.

### Látky provázející celulosu

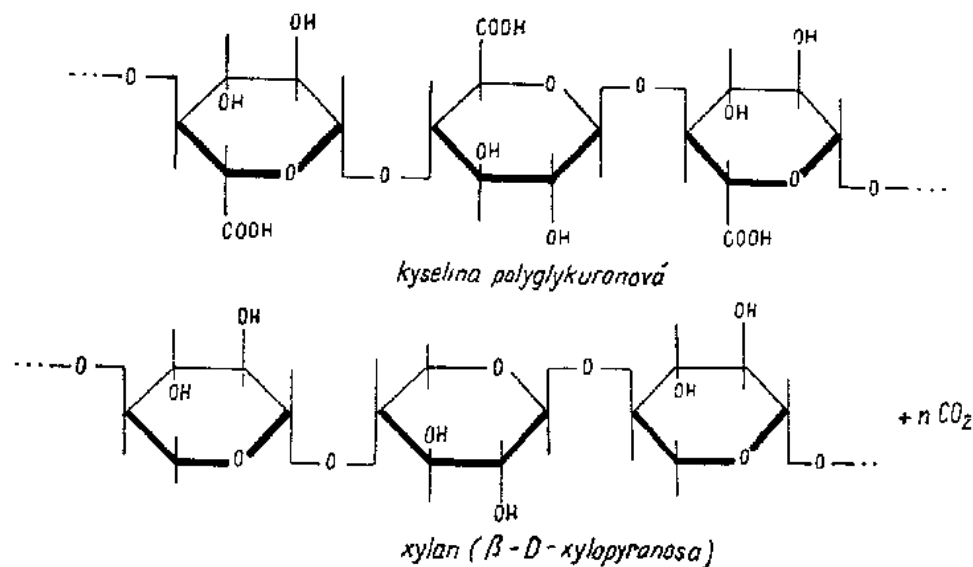
V rostlinách jsou vedle celulosy též její příměsi, hlavně hemicelulosy a lignin.

**Hemicelulosy** jsou pentosany (polysacharidy) utvořené z pentosových jednotek sumárního vzorce  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$  nebo též hexosany, které jsou tvořeny hexosovými jednotkami vzorce  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . K pentosanům patří látky jako xylan a araban - ty se hydrolysuji na xylosu a arabinosu. Při úplné hydrolyse vzniká na př. fural:



Z hexosanů jsou známy mannan a galaktan.

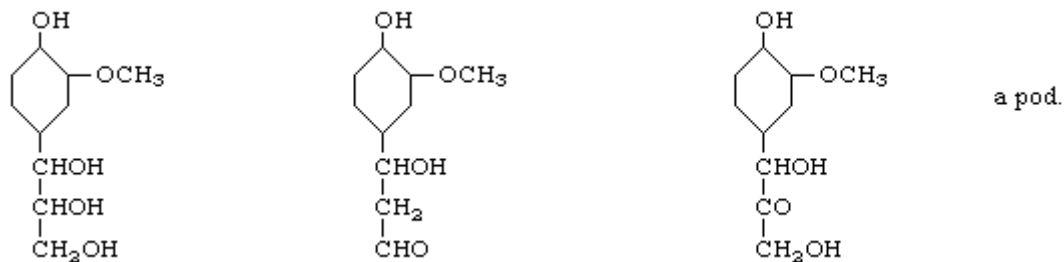
K hemicelulosám můžeme počítat též polyuronidy, t. j. kyseliny polyuronové (na př. polymer kyseliny hexuronové, obdoby kyseliny galakturonové). Geneticky patří k pentosanům, protože pentosany se mohou tvořit při dekarboxylaci kyselin hexuronových. Možnost přechodu kyselin hexuronových v pentosany ztrátou molekuly kysličníku uhlíčitého a hexosanů přes tyto kyseliny v pentosany dokázal nejdříve K. Smolenski (1911). Uvádíme schema :



Všechny hemicelulosity se od celulosy liší tím, že se rozpouštějí v zředěných alkáliích. Nejrozpuštěnější jsou kyseliny hexuronové.

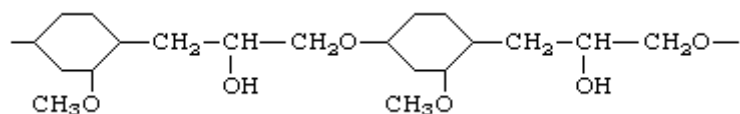
Lignin je mimo celulosu stavební buněčnou hmotou dřeva. Obsah ligninu vzrůstá se stářím rostlin. Správná struktura a původ ligninu dosud nejsou známy, i když se vyskytl názor, že lignin vzniká z uhlohydrátů.

Lignin je citlivý k působení chemických činidel, takže se dá jen obtížně izolovat v nezměněné formě, jisté však je, že tato látka má velkou molekulu. Freudenberg (1933) předpokládá, že molekula ligninu je utvořena z elementárních jednotek derivátu fenolpropanu, na př.:

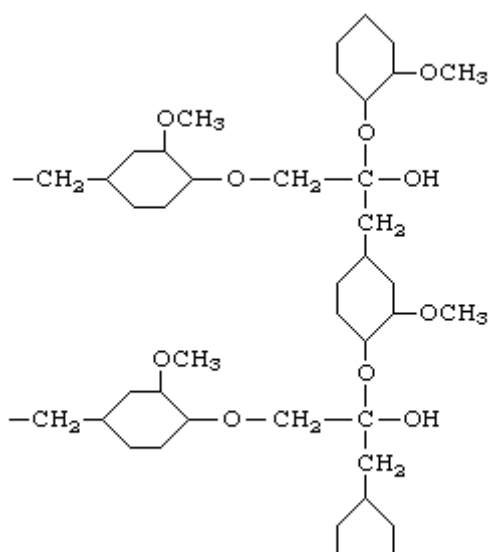


Etherovými vazbami na alifatickém řetězci se mohou tyto částice spojovat ve větší komplexy. Freudenbergův názor byl kritizován mnoha sovětskými autory. Hlavně Šorygin (1924-1937) a Šoryginová (1937-1949) došli na

základě studia štěpných produktů ligninu působením kovového sodíku v kapalném amoniaku k názoru, že jednotlivé články molekuly ligninu se mohou vázat etherovými vazbami fenolyoxydu, na př.



Na základě svých prací uvádí Šoryginová strukturu vzorce ligninu, ve kterém mají vazby mezi jednotkami charakter acetalových nebo hemiacetalových vazeb:



Lignin dává charakteristické barevné reakce: S floroglucinem a kyselinou solnou zbarvení tmavě červené (višňové) a se sulfátem anilinu žluté.

**Rozdělení technické celulosy.** Cross a Bevan (1901) navrhli metodu stanovení obsahu celulosy v technické celuloze podle jejího chování v 17 %ním až 18 %ním vodném roztoku hydroxydu sodného. Část technické celulosy, která není rozpustná v tomto roztoku, se nazývá  $\alpha$ -celulosa - je to vlastní celulosa. V roztoku hydroxydu se rozpouštějí t. zv.  $\beta$ -celulosa a  $\gamma$ -celulosa. Frakce  $\beta$  a  $\gamma$  se dělí okyselením alkalického roztoku kyselinou octovou. Vyloučí se  $\beta$ -celulosa, kdežto  $\gamma$ -celulosa zůstává v roztoku.

$\beta$ -Celulosa obsahuje vlivem chemického působení kratší řetězce (hydrocelulosy) oxydované celulosy (oxycelulosy) a hemicelulosy.

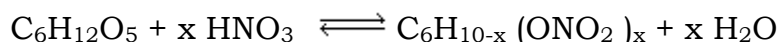
$\gamma$ -Celulosa je frakcí hemicelulosy.

Rozdělení celulosy na  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$  je pouze usanční klasifikace, přesto však je pro praxi velmi důležitá. Těto klasifikace se široce používá na př. k hodnocení dřevné celulosy k nitraci. V technických podmínkách je uváděna minimální hranice obsahu  $\alpha$ -celulosy.

## Základní poznatky o nitrocelulose

### Struktura nitrocelulosity

Nitrocelulosa se připravuje esterifikací celulosy kyselinou dusičnou. Tento proces se běžně nazývá nitrace. Nitraci celulosy vyjadřuje schematicky rovnice :



V této rovnici je použit zjednodušený vzorec celulosy (koeficient polymerace  $n = 1$ ).

Tato reakce je jako každá esterifikace reakce vratná. Vedle základní reakce esterifikace - probíhá též vratná reakce - hydrolysa s řadou vedlejších reakcí, kterými vznikají vedlejší produkty, takže výsledkem je nejednotný a značně složitý produkt.

Na každých 6 atomů uhlíku je možno substituovat nejvýše 3 skupiny (-O-NO<sub>2</sub>), jak již bylo uvedeno v kapitole o struktuře celulosy. Theoretický obsah dusíku v takové nitrocelulose (trinitrátu) je 14,15 %. Tento obsah dusíku platí pro sumární vzorec celulosy C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Uvažujeme-li však koncové řetězce se čtyřmi alkoholickými skupinami, lze dosáhnout poněkud většího maximálního theoretického obsahu dusíku (na př. 14,17 %), a to tím většího, čím kratší jsou řetězce nitrocelulosity.

V praxi se dlouho nedařilo připravit nitrocelulosu s theoretickým obsahem dusíku, protože produkt s tak velkým **obsahem dusíku** \*) se snadno rozkládal, takže obsah klesl na 13,5 %.

Na možnost dosažení obsahu 14,0 % N upozornil Hoitsema (1898). K nitraci celulosy použil kysličníku dusičného. Práce byla opakována a modifikována mnoha autory (viz kapitolu o nitraci kysličníkem dusičným).

Berl a Ruff (1930) nitrovali celulosu směsí kyseliny dusičné s kyselinou fosforečnou a připravili tak nitrocelulosu s obsahem 14,04 % dusíku. Dalmon (1935) působil na celulosu plynným kysličníkem dusičným a získal nitrocelulosu se 14,12 % dusíku.

Nitrocelulosa vyráběná v praxi má různé hodnoty  $n$  (i zlomky) v rozmezí 0-3. Obsah dusíku v nitrocelulose se mění plynule, takže lze připravit nitráty celulosy, lišící se od sebe pouze nepatrně svým obsahem dusíku.

---

\*) Obsah dusíku označuje procentový obsah dusíku v nitrocelulose; jeho hodnota charakterizuje nitráty celulosy.

Ederovi (1880) byla tato skutečnost podkladem k vyslovení hypotézy, že nitrocelulosa není chemické individuum, nýbrž směs několika produktů o různém stupni znitrování. Podle Edera existuje šest stupňů s tímto obsahem dusíku : 14,15 %, 12,75 %, 11,15 %, 9,15 %, 6,75 %, 3,75 %.

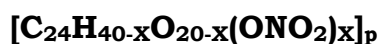
Na základě této hypotézy však nebylo možno vysvětlit, proč nemají fyzikální vlastnosti (rozpustnost a viskozita) na př. nitrocelulosity, obsahující 13,45 % dusíku, která se podle Edera skládá z různých množství nitrocelulosity obsahu 14,15 % a 12,75 %, hodnotu odpovídající poměru těchto středních složek. Eder nedovedl ani vysvětlit, proč se nejvýše nitrovaná celulosa obsahu 14,15 % N (která je nestabilní) rozkládá za vzniku 13,5%ní nitrocelulosity. Podle Edera se musí rozklad zastavit na obsahu 12,75 % dusíku, t. j. na nejbližším nižším stupni nitrace.

Chemický vzorec nitrocelulosity se nejčastěji vyjadřuje formulí, kterou uvedl Vieille (1882-1889). V této formulí předpokládá koeficient polymerace nitrocelulosity  $n = 4$ :



Přitom  $x$  může dosáhnout 12.

Přesný vzorec by měl po zavedení dalšího polymeračního koeficientu  $p$  tento tvar:



Vieille působil na celulosu kyselinou dusičnou nebo nitrační směsí různého složení. Připravil řadu nitrocelulos, které obsahovaly skupiny  $(-ONO_2)_n$  v množství od  $n = 4$  do  $n = 12$ . Podle velikosti hodnoty  $n$  pojmenoval jednotlivé nitrocelulosity:

| n  | Název                  | Vzorec                           | Obsah dusíku, % |
|----|------------------------|----------------------------------|-----------------|
| 12 | Dodekanitrát celulosy  | $C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$    | 14,15           |
| 11 | Endekaniitrát celulosy | $C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$    | 13,45           |
| 10 | Dekaniitrát celulosy   | $C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$ | 12,75           |
| 9  | Enneaniitrát celulosy  | $C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$    | 11,96           |
| 8  | Oktaniitrát celulosy   | $C_{24}H_{32}O_{12}(ONO_2)_8$    | 11,11           |
| 7  | Heptaniitrát celulosy  | $C_{24}H_{33}O_{13}(ONO_2)_7$    | 10,16           |
| 6  | Hexaniitrát celulosy   | $C_{24}H_{34}O_{14}(ONO_2)_6$    | 9,15            |
| 5  | Pentaniitrát celulosy  | $C_{24}H_{35}O_{15}(ONO_2)_5$    | 8,00            |
| 4  | Tetranitrát celulosy   | $C_{24}H_{36}O_{16}(ONO_2)_4$    | 6,76            |

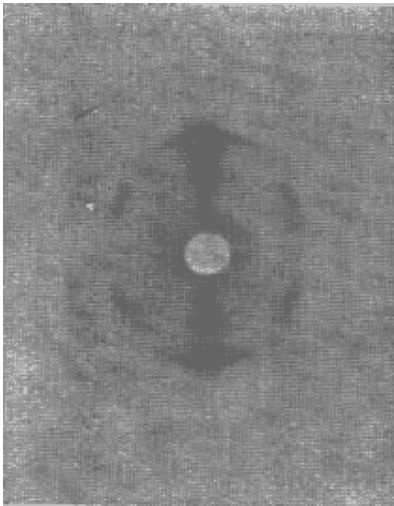
Vieilleovy vzorce dnes považujeme pouze za smluvené schema, které pomáhá rozlišovat různé typy nitrocelulosy, ačkoliv mnoho autorů se pokoušelo izolovat uvedené látky, odpovídající Vieilleovým vzorcům. De Bruin na příklad tvrdí, že připravil jmenované sloučeniny s obsahem 11,97 a 12,76 % dusíku, odpovídající Vieilleově enneanitrocelulose a dekanitrocelulose.

Dnes byla přijata jednodušší nomenklatura podle počtu skupin  $(ONO_2)$  na jednom glukopyranosovém kruhu, tedy

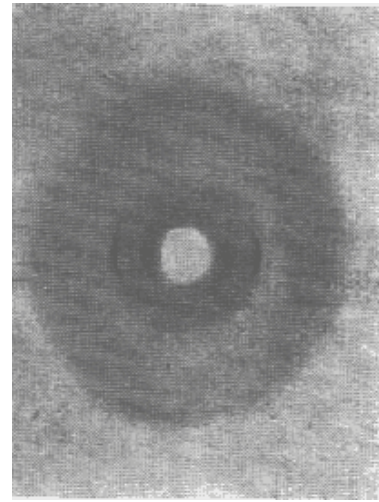
|                     |                   |           |
|---------------------|-------------------|-----------|
| trinitrát celulosy  | $C_6H_7(ONO_2)_3$ | 14,15 % N |
| dinitrát celulosy   | $C_6H_8(ONO_2)_2$ | 11,11 % N |
| mononitrát celulosy | $C_6H_9(ONO_2)$   | 6,76 % N  |

Nitrocelulosa obsahující na př. 12,75 % N má podle této nomenklatury název 2,5-nitrát atd.

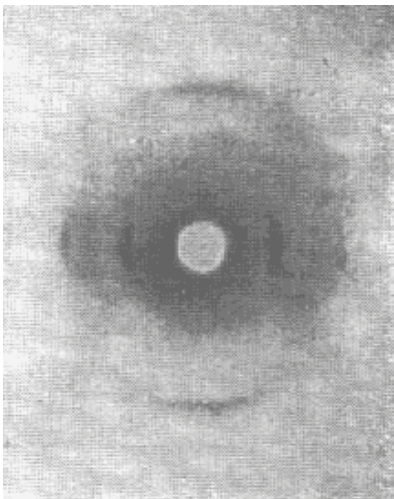
Tento způsob označování obsahu esterifikovaných skupin částečně vyplývá z rentgenografických výzkumů nitrocelulosy. Zjistilo se totiž, že pouze nejvýše nitrovaná celulosa (trinitrát) dává zcela charakteristický obraz. U ostatních nitrátů celulosy má obraz smíšený ráz, jakoby vznikl přiložením rentgenogramu celulosy na rentgenogram trinitrátu.



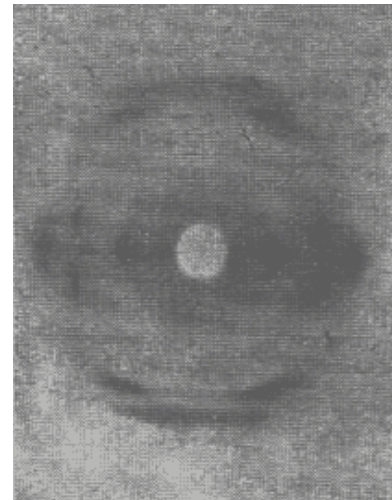
Obr. 45a. Rentgenogram celulosy



Obr. 45b. Rentgenogram nitrocelulosy ihned  
po oddělení kyseliny



Obr. 45c. Rentgenogram nitrocelulosy po odstranění kyseliny promytím



Obr. 45d. Rentgenogram stabilisované nitrocelulosy podle Marka (1932)

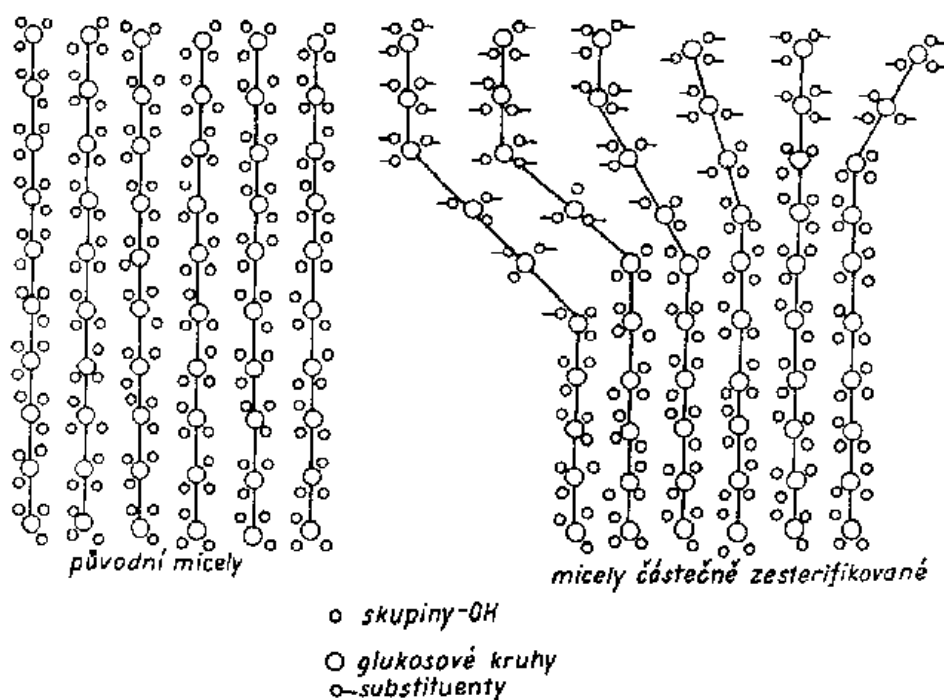
Na základě těchto studií byl vysloven názor, že každá nitrocelulosa je složena z glukopyranosových kruhů s třemi skupinami ( $\text{ONO}_2$ ) a s 14,15 % dusíku z glukopyranosových neznitrovaných kruhů.

Mark a Meyer došli na základě vlastních rentgenografických výzkumů i podle výsledku bádání jiných autorů k závěru, že nitráty s menším obsahem dusíku než v trinitrátu, obsahující volné hydroxylové skupiny, dávají nejasný obraz vlivem nerovnoměrného rozmístění esterifikovaných hydroxylových skupin. Proto rentgenogramy vypadají tak, jakoby vznikly přiložením obrazu celulosy na obraz trinitrátu.

Hess, Katz a Trogus (1930) dokázali rentgenograficky, že nitrocelulosa ihned po nitraci dává rentgenogram silně zamlžený nejasnými interferenčními pásmy, která jsou charakteristická pro celulosu a nabobtnalou nitrocelulosu. Je to pravděpodobně způsobeno přítomností



kyseliny, kterou nitrocelulosa botná. Při promývání takové nitrocelulosity vodou se interferenční pásma postupně vyjasňují a konečně po stabilizačním vaření je obraz zcela ostrý (obr. 45a, b, c, d).



Obr. 46. Schema esterifikace micely celulosy

Herzog a Londberg (1924) zkoumali rentgenogramy celulosy připravené denitrací opatrně znitrované celulosy. Regenerovaná celuloza dávala v zásadě stejný obraz jako rentgenogram celulosy před nitrací. Podle těchto výzkumů lze soudit, že opatrná nitrace celulosy, probíhající bez oxydace a hydrolysy, nezpůsobuje žádné změny v mikrokrytalické struktuře celulosy. Je to tedy **topochemická reakce**, v níž si zachovává tvořící se produkt stejnou krytalickou strukturu jako substrát. Příkladem podobné reakce u minerálních látek je působení hydroxydu sodného na krytalický dusičnan měďnatý. Vznikající hydroxyd měďnatý má stejné krytalografické vlastnosti jako výchozí látka, liší se pouze velikostí krytalu (jeden krytal je vytvořen z mnoha drobných krytalů). Podobné jsou reakce, permutoidní, které jsou založeny na tom, že permutity (synteticky připravené křemičitan) a přirozené krytalické zeolity absorbují z roztoku určité kationty a předávají roztoku kationty uzavřené v křemičitanu.

Předpokládá se, že amorfni část celulosy je reaktivnější než krytalická. Reakcemi krytalické části (na př. botnáním nebo nitrací) může dojít k určitým změnám její struktury. Botnání vede k rozšíření řetězců micel. Spurlin (1938) předpokládá schema způsobu reagování micel s esterifikačním činidlem (obr. 46). Schema znázorňuje působení činidla počínaje od jednoho konce micel a postupné rozširování řetězců.

## Fyzikální vlastnosti nitrocelulosy

**Specifická váha.** Wehrhahn (1893) a po něm Mosenthal (1907) uvádějí, že specifická váha nitrocelulosy, stanovená ve vodě, nezávisí na obsahu dusíku a má hodnotu  $1,66 \text{ g/cm}^3$  (pro celulosu v alkoholu uvádí Mosenthal hodnotu  $1,56\text{-}1,58 \text{ g/cm}^3$ ).

Brunswig (1909) určoval specifickou váhu nitrocelulos, které byly do různého stupně esterifikovány. Při obsahu  $11,10 \%$  dusíku zjistil spec. váhu  $1,653 \text{ g/cm}^3$ , při obsahu  $12,30 \%$  spec. váhu  $1,654 \text{ g/cm}^3$  a při  $13,20 \%$  váhu  $1,659 \text{ g/cm}^3$ .

Novější hodnoty, zjištěné v Chemisch-Technische Reichsanstalt (1926), se v podstatě s uvedenými hodnotami shodují. Byl pozorován nepatrný růst specifické váhy s růstem obsahu dusíku, na př.:

při  $11,61 \%$  N je spec. váha při  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  v xylenu  $1,616 \text{ g/cm}^3$ , ve vodě  $1,655 \text{ g/cm}^3$

při  $11,73 \%$  N je spec. váha při  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  v xylenu  $1,622 \text{ g/cm}^3$ , ve vodě  $1,655 \text{ g/cm}^3$

při  $12,20 \%$  N je spec. váha při  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  v xylenu  $1,630 \text{ g/cm}^3$ , ve vodě  $1,655 \text{ g/cm}^3$

Pro hustotu určenou pyknometricky se rtutí byla nalezena klesající řada hodnot :

pro obsah  $11,61 \%$  N spec. váha  $1,680 \text{ g/cm}^3$

pro obsah  $11,73 \%$  N spec. váha  $1,666 \text{ g/cm}^3$

pro obsah  $12,20 \%$  N spec. váha  $1,660 \text{ g/cm}^3$

**Rozpustnost.** Esterů i etherů a zvláště nitrocelulosy se používá ve formě koloidního roztoku. Na něm je založena výroba bezdýmného prachu, nitrocelulosových laků, filmů a celuloidu.

Nitrocelulosa je rozpustná v četných rozpouštědlech, na př. v acetonu, v esterech kyseliny octové a ve směsi etheru s alkoholem; některé druhy se rozpouštějí v samotném alkoholu.

*Rozpustnost nitrocelulosy se vyjadřuje procentovým obsahem rozpustného podílu dané nitrocelulosy v příslušném, rozpouštědle.*

Celulosa a její estery i ethery tvoří koloidní roztoky, patřící k t. zv. lyofilním vratným koloidům. Mají tyto charakteristické vlastnosti:

1. Rozpuštěná látka se z dispergující fáze neuvolňuje snadno. Vyloučí-li se, může být opět rozpuštěna. Vyloučená fáze v sobě uzavírá značné množství dispergujícího činidla.

2. Před rozpuštěním látka botná.

3. Roztoky jsou velmi viskosní již při malé koncentraci rozpuštěné látky.

Dříve se soudilo, že koloidní roztoky derivátů celulosy se zásadně liší fyzikálními vlastnostmi (bod varu nestoupá a nemění se osmotický tlak) od roztoků krystalických látek s malou molekulou. Bylo zjištěno, že rozdíl není tak velký a že je značná analogie mezi roztoky celulosy i jejich derivátů a roztoky látek s malou molekulou.

Analogie je již v prvním stadiu rozpouštění, t. j. **botnání**. Jestliže do suspence nitrocelulosy v benzenu přidáváme aceton, začne nitrocelulosa botnat. zvětšuje svůj objem a nakonec po přidání dostatečného množství acetonu přejde do roztoku. Zbotnalá fáze nitrocelulosy se může považovat za roztok rozpouštědla v tuhé fázi. Podobně se bude chovat vodná vrstva v systému voda-benzen při přidávání alkoholu k soustavě. Při přidávání alkoholu bude vodná vrstva značně zvětšovat svůj objem čili "botnat", kdežto benzenová vrstva zůstane nezměněná. Po přidavku určitého množství alkoholu přejde benzenová vrstva benzenu do roztoku a vznikne roztok o jedné fázi (v tomto příkladu lze přirovnat nitrocelulosu k vodné vrstvě).

Viskosita nitrocelulosových roztoků je dalším příkladem analogie. Studium viskozity roztoků látek s malou molekulou se zjistilo, že viskosita je tím větší, čím větší je molekulová váha. Staudinger (1932) publikoval návrh vztahu, ovšem pouze pro látky s malou molekulovou vahou. Později se zjistilo, že se tohoto vztahu dá dobře použít i pro makromolekulární látky s řetězcovitou strukturou, jako jsou deriváty celulosy.

Podrobnější studium osmotického tlaku roztoků celulosy (Krátký a Musil, 1937) ukázalo, že osmotický tlak derivátů celulosy se řídí vztahy, které se neliší od vztahů ideálních roztoků. Rovnice pro osmotický tlak

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{M} + Bc - Cc^2 \dots,$$

kde P znamená osmotický tlak, c - koncentraci, M - molekulovou váhu a B a C jsou konstanty nezávislé na stupni polymerace, platí stejně pro roztoky makromolekulárních látek i pro roztoky látek s malými molekulami a stejnou váhovou koncentrací.

Odchytky pozorované pro makromolekulární látky jsou způsobeny tím, že při velké molekulové váze  $M$  je tlak  $P$  velmi malý a experimentální chyby jsou značné.

Protože mezi roztoky látek s malou molekulou a roztoky derivátů celulosy je značná podobnost, byla vyslovena theorie, že v roztoku jsou deriváty celulosy spojeny ve větší agregáty - micely. Micely, které předpokládáme u celulosy a jejich derivátů v tuhém stavu, by tedy byly také v roztoku. Jednotlivé molekuly by byly spojeny van der Waalsovými anebo elektrostatickými silami. Tento názor umožnil vysvětlit mnoho vlastností koloidních roztoků a mýdel. Za potvrzení jeho správnosti se považovala ta skutečnost, že anorganické koloidy a mýdla jsou silně elektricky nabitá, kdežto roztoky nitrocelulosy jsou zcela neutrální.

Tyto názory vyvrací hypotéza vyslovená Staudingerem (1932), že totiž v roztoku jsou pouze jednotlivé molekuly, nespojené ve větší celky. Ve skutečnosti jsou sice jednotlivé molekuly mezi sebou spojeny van der Waalsovými silami, ale tato vazba není stálá a snadno se rozrušuje termickým pohybem molekul.

Jedním z argumentů proti existenci micel je tento fakt: přechází-li celulosa chemickou cestou v derivát (na př. ester), stupeň polymerace se nemění. Staudinger a Mohr (1941) uvádějí tyto hodnoty:

Tabulka 19

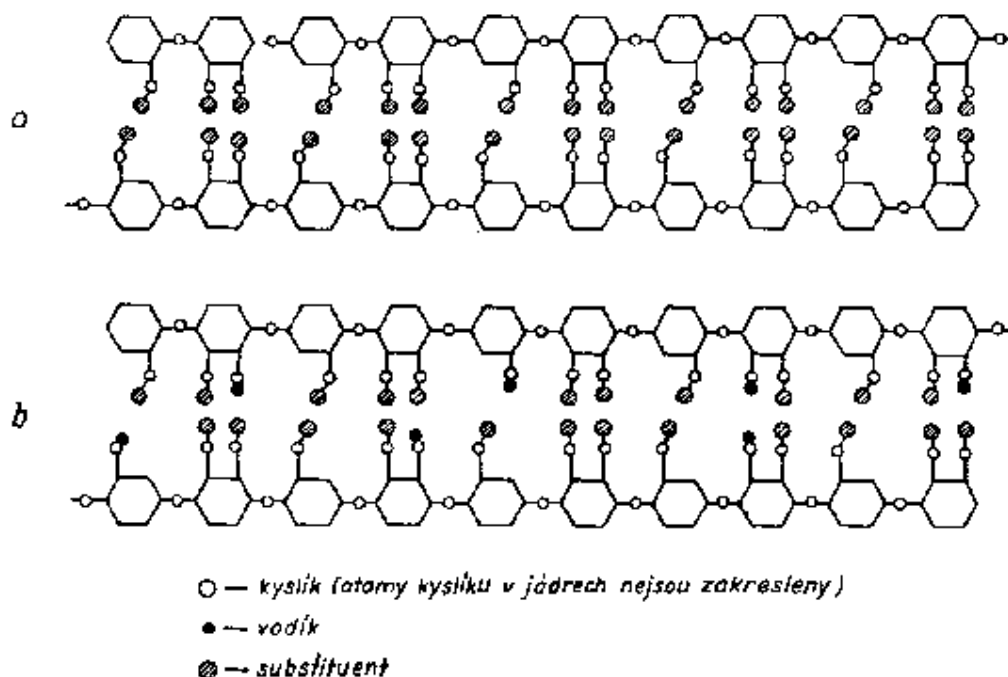
### **Polymerační stupeň celulosy a nitrocelulosy**

|   |    |     |     |     |     |      |      |
|---|----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Stupeň polymerace celulosy (zjištěný na základě viskozity ve Schweitzerově činidle) | 76 | 186 | 254 | 450 | 720 | 1540 | 2550 |
| Stupeň polymerace nitrocelulosy (zjištěný z viskozity roztoků v acetonu)            | 77 | 170 | 220 | 440 | 670 | 1350 | 2500 |

Kdyby byly micely v obou typech roztoků, setkávali bychom se pravděpodobně s různě velkými vazebnými silami pro různé deriváty celulosy a poměr viskozit by ukazoval na různé molekulové váhy.

Roztoky derivátů celulosy, na př. nitrocelulosy přefiltrované přes hustý filtr nevykazují Tyndallův efekt a přítomnost částic viditelných v ultramikroskopu. Je to další doklad toho, že tyto roztoky mají stejné vlastnosti jako roztoky s malou molekulovou váhou. Totéž platí o roztocích celulosy ve Schweitzerově činidle.

**Rozpuštění a “síla” rozpouštědla.** Podle dnešních názorů probíhá rozpouštění esterů celulosy tak, že jednotlivé řetězce se oddalují jeden od druhého vlivem specifického působení rozpouštědla, až konečně spojení mezi nimi zaniká.



Obr. 47. Vliv úplné (a) a částečné (b) esterifikace na “přiléhání” řetězců esterů celulosy

k sobě (Spurlin, 1943)

Řetězce polymeru se od sebe oddělují již při botnání, při čemž oddělování může proběhnout v určitých místech řetězců, což jejich pružnost umožňuje, nebo podél celého řetězce. Dochází také ke zkracování řetězců, které je druhotným zjevem, probíhajícím pomalu.

V určitých případech nedojde k rozpuštění a rozpouštědlo způsobuje jen botnání. “Síla” rozpouštědla je tedy nedostatečná. Je to možné ve dvojnásobném případě:

1. Jestliže je pouze menší část atomů vodíku z hydroxylových skupin celulosy substituována nitrátovými skupinami, pak řetězce mají dost pravidelnou stavbu a je velmi pravděpodobné, že se dva atomy vodíku na sousedních řetězcích spojí a sváží v tomto místě oba řetězce. Proto slabě nitrovaná celuloza může působením ether-alkoholové směsi botnat, ale nerozpustí se.

2. Jestliže se všechny nebo téměř všechny hydroxylové skupiny esterifikují (čili máme trinitrát celulosy), mají řetězce velmi pravidelnou strukturu a jeden je k druhému značně přitahován adhesními silami (silami van der Waalovými podle obr. 47a). Zde je rozpouštědlo příliš “slabé”, aby uvolnilo

jednotlivé řetězce. Skutečně se vysoce nitrovaná celuloza nerozpouští ve směsi alkoholu a etheru.

Naproti tomu u dinitrátu nebo dinitrátu a čtvrtnitrátu celulosy bude struktura velmi nepravidelná, řetězce k sobě nepřilehnou a vlivem malého počtu nepravidelně rozmístěných hydroxylových skupin je malá pravděpodobnost, že řetězce se spojí vodíkovými můstky (obr. 47b). Tato nitroceluloza se snadno rozpouští v rozpouštědlech s malou rozpouštěcí "silou". Lze z toho odvodit pravidlo, že čím je struktura derivátů celulosy nepravidelnější, tím snadněji se rozpouštějí.

Studium nitrocelulosy v různých stadiích botnání a rozpouštění potvrdilo správnost uvedených úvah. Mathieu (1936) a Petitpas (1940) zjistili rentgenografickou analysou, že po přidání menšího množství rozpouštědla (acetonu, cyklopentanonu, methylnitrátu) se zvětšuje vzdálenost mezi řetězci nitrocelulosy, dokud na každý zbytek není absorbován jeden mol rozpouštědla. Další přídavek již oddalování řetězců nezpůsobuje. Teprve když jeden mol rozpouštědla připadá na každou skupinu ( $-ONO_2$ ), zaniká úplně vláknitá struktura.

Zároveň se podle četných pozorování rozpouštědlo chemicky váže s nitrocelulosou za vzniku solvátů \*). Některé z těchto solvátů jsou stále jenom za nízké teploty. Na př. dinitrát celulosy se nerozpouští za normální teploty v methanolu, kdežto zmrazením vznikne roztok. Ohříváním se nitrátový ester zpětně vylučuje z roztoku. Podobný jev pozorujeme i u ethanolu, který za nižší teploty snadněji způsobuje botnání a dokonce i rozpouštění nitrocelulosy. Rozpouštědlo se pravděpodobně spojuje s volnými hydroxyskupinami (Highfield, 1926). Tak si vysvětlujeme, proč se nitroceluloza rozpouští směsí alkoholu a etheru, ačkoliv se nerozpouští v jednotlivých složkách. Předpokládáme, že se nejprve solvatuje alkoholem a pak se teprve rozpouští v etheru.

Předpoklad, že nitroceluloza může tvořit solváty s rozpouštědlem, byl potvrzen studiem pomocí rentgenových paprsků. Hess se spolupracovníky (1932 až 1935) zjistil, že nitroceluloza tvoří mikrokrytalické adiční sloučeniny s mnoha rozpouštědly: acetonem methylnitrátem, cyklohexanonem, cyklopentanonem a kafrem. Zda se, že je to velmi pravděpodobné, i když někteří pracovníci (Desmaroux a Mathieu, 1934-1935) Hessovy výsledky nepotvrdili.

O tvorbě sloučenin nitrocelulosy s rozpouštědly svědčí skutečnost, že při rozpouštění nitrocelulosy se uvolňuje teplo. Okatov a Emmanuilová (1935) zjistili, že na rozhraní mezi tuhou fází nitrocelulosy a kapalnou fází alkoholu s etherem se uvolňuje teplo, způsobené souběžnými jevy: zvlhčením vláken celulosy, solvatací, botnáním a rozpouštěním. Větší schopnost vyvolat botnání a rozpouštění nitrocelulos mají ta rozpouštědla, která uvolňují více tepla při zvlhčení a solvataci. Tak na př. působením směsí ethanolu a etheru 1:1 se uvolní mnohem větší solvatační teplo než samotným etherem. V tab. 20 jsou uvedeny hodnoty rozpouštěcích tepel filmu z nitrocelulosy s

obsahem 11,9 % N v různých rozpouštědlech, naměřené Lipatovem a Meersonem (1950).

\*) Systém tvořený lyofilním koloidem. (Pozn. překl.)

Tabulka 20

### Rozpouštěcí teplo nitrocelulosity

| Druh filmu a rozpouštědla                        | Rozpouštěcí teplo (cal/g rozp.) pro roztoky o koncentraci |     |
|--|---|-----|
|  | 15 %  | 2 % |
| Film s 2,4 % vody                                |   |     |
| CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>               | 19  | 13  |
| CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 16  | 13  |
| Suchý film                                       |   |     |
| CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>               | 20  | 19  |

(O absorpčním teple rozpouštědla viz str. 162).

Byly konány pokusy vysvětlit schopnost směsi alkoholu s etherem rozpouštět nitrocelulosu tvorbou molekulární sloučeniny alkoholu s etherem, která je zároveň rozpouštědlem nitrocelulosity. Desmaroux a Vandoni (1928) zjistili, že ether tvoří s alkoholem skutečně molekulární sloučeniny v molekulárním poměru 1:1, 1:3 a 1:5, které však jsou stále v okolí bodu tuhnutí, t. j. pod -100 °C, kdežto za normální teploty disociují. Proto je působení těchto sloučenin během rozpouštění nitrocelulosity málo pravděpodobné.

Obecné pravidlo o rozpouštědlech nitrocelulosity. V literatuře nalézáme řadu pokusů o vyslovení pravidla, jež by objasňovalo, které chemické sloučeniny mají schopnost rozpouštět nitrocelulosu. Nejobecnější pravidlo vychází z toho, že se pro rozpuštění dané látky musí použít rozpouštědla s podobnou chemickou strukturou. Protože nitrocelulosa je ester, může se jako rozpouštědla použít všech esterů.

Velmi přesnou theorii publikoval Highfield (1926). Uvádí, že nitrocelulosa obsahující silně polární skupiny (-OH), slabě polární skupiny (-ONO<sub>2</sub>) a nepolární uhlovodíkové jádro, se nejlépe rozpouští v kapalinách obsahujících rovněž skupiny polární i nepolární (na př. acetonu, esterech, kyselině octové), nebo ve směsi dvou kapalin, z nichž jedná je polární a druhá nepolární nebo jen slabě polární. Highfield uvádí jako příklad, potvrzující

tuto teorii, že aceton s 9 % vody rozpouští nitrocelulosu (12,2 % N) lépe než aceton úplně čistý.

Vliv polarity rozpouštědel na jejich schopnost rozpouštět estery celulosy, pozoroval také W. Ostwald (1932). Navrhl vztah  $\mu^2/\epsilon$  (kde  $\mu$  je dipólový moment a  $\epsilon$  - dielektrická konstanta) jako veličinu charakterisující "sílu" rozpouštědla.

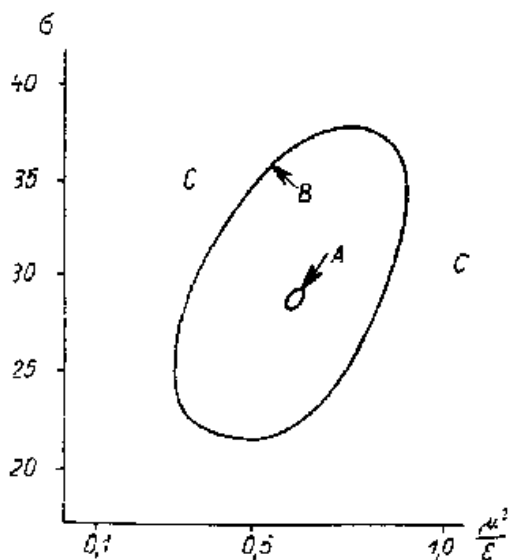
Dobrá rozpouštědla (acetylcelulosy) jsou charakterisována velkou hodnotou  $\mu^2/\epsilon$ . Fysikální význam veličiny  $\mu^2/\epsilon$  není jasný a její zavedení nepomáhá objasnit podstatu rozpouštění.

T. Urbański (1934) zjistil při studiu rozpustnosti vysoce nitrované celulosy (13,46 % N) ve směsi esterů kyseliny mravenčí nebo octové s ethanolem pro homologické řady esterů obou kyselin, že schopnost rozpustnosti nitrocelulosy roste s růstem dipólového momentu esteru. Podle Urbaňského lze estery kyseliny mravenčí podle rostoucí schopnosti rozpouštět nitrocelulosu v závislosti na dipólovém momentu sestavit do této řady:

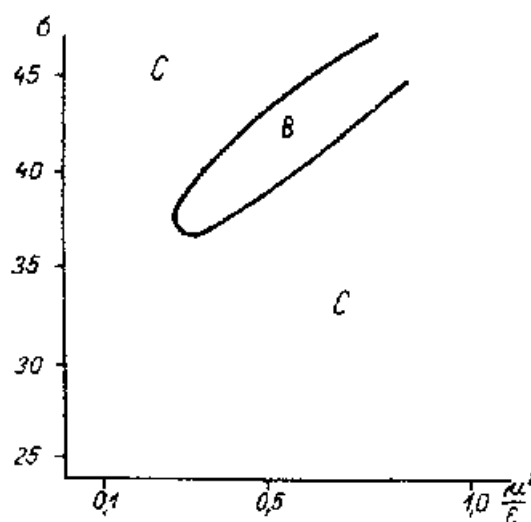
|   |      |
|---|------|
| HCOOCH <sub>3</sub>                       | 1,21 |
| HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>         | 1,35 |
| HCOOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>         | 1,50 |
| HCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (iso-)  | 1,51 |
| HCOOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (iso-) | 1,60 |

Papkov a Kargin (1937) věnovali pozornost **povrchovému napětí rozpouštědel**, které je rovněž parametrem majícím vliv na rozpustnost esterů celulosy. Zjistili, že v dané řadě chemicky podobných rozpouštědel, na př. v homologické řadě, jsou nejlepší rozpouštědla charakterisována přiměřeným "optimálním" povrchovým napětím.





Obr. 48. Vliv poměru  $\mu^2/\varepsilon$  a povrchového napětí  $\sigma$  kapalných alifatických sloučenin na jejich schopnost rozpouštět trinitrát celulosy



Obr. 49. Vliv poměru  $\mu^2/\varepsilon$  a povrchového napětí  $\sigma$  kapalných cyklických sloučenin na jejich schopnost rozpouštět trinitrát celulosy

Kapaliny s větším nebo menším napětím než je napětí optimální, jsou horšími rozpouštědly. Pravidlo platí i pro směsi: na př. roztok acetonu ve vodě, v poměru 50:50, mající povrchové napětí  $\sigma = 30,4$ , vyvolává slabé botnění nitrocelulosy. Roztok aceton-voda v poměru 75:25 má povrchové napětí  $\sigma = 26,7$  a způsobuje již silné botnění nitrocelulosy.

Na základě prací Ostwaldových a Papkových a Karginových zkoumal Moll (1939) podrobné schopnosti rozpouštědel rozpouštět estery a ethery celulosy. Výsledky výzkumu uvedl do souvislosti s elektrostatickými konstantami rozpouštědel a jejich povrchovým napětím.

Výsledky shrnul Moll do grafů, jejichž typickým příkladem je nákres na obr. 48. Graf je sestaven pro trinitrát celulosy a alifatická rozpouštědla obsahující alkoholy, ketony, estery, nitroparafiny a chlorderiváty uhlovodíků. Kapaliny jsou seskupeny podle hodnoty  $\mu^2/\varepsilon$  a povrchového napětí  $\sigma$ . Hodnoty konstant kapalin, poskytujících velmi viskosní roztoky, jsou v oblasti uzavřené křivkou A. Jsou to :

$$\text{ethylenglykolacetát} \quad \left( \frac{\mu^2}{\varepsilon} = 0,62, \sigma = 29,0 \right)$$

$$\text{methoxybutanolacetát} \quad \left( \frac{\mu^2}{\varepsilon} = 0,64, \sigma = 28,8 \right)$$

Jiné kapaliny, rozpouštějící trinitrát, poskytují roztoky méně viskosní.

Konstanty  $\mu^2/\varepsilon$  a  $\sigma$  těchto kapalin jsou v oblasti uzavřené křivkou B. Rozpouštědla, jejichž hodnoty konstant jsou mimo oblast uzavřenou křivkou B. t. j. v oblasti C, způsobují pouze botnění trinitrátu celulosy.

Graf na obr. 49 se vztahuje na kapalné cyklické sloučeniny (aromatické, hydroaromatické a heterocyklické). Zde křivka B ohraničuje oblast kapalin poskytujících poměrně málo viskosní roztoky. V oblasti C jsou opět kapaliny způsobující pouze botnání.

Na základě mnohaletých pokusů bylo zjištěno, které skupiny sloučenin rozpouštějí nitrocelulosu :

**1. Alkoholy :** methanol, ethanol, propanol atd. (pro nízkonitrovanou celulosu).

**2. Aldehydy :** acetaldehyd, benzaldehyd, fural.

**3. Ketony:** aceton, methylethylketon, dipropylketon, acetofenon, cyklohexanon, kafr.

**4. Etery :** methylether, ethylether, propylether, butylether atd. ve směsi s alkoholy.

**5. Estery anorganických kyselin:** kyseliny dusičné (na př. methylnitrát, nitroglykol, nitroglycerin atd.), křemičité (ethylsilikát), fosforečné (na př. trifenylfosfát, trikresylfosfát), podvojně estery kyseliny dusičné a solné, na př. dinitrát chlorhydrinu.

**6. Estery organických kyselin :** kyseliny uhličitě (na př. ethylkarbonát), mravenčí, octové (na př. ethylacetát, butylacetát, amylacetát), propionové atd., šťavelové (na př. ethyloxalát), maleinové, ftalové (na př. butylftalát), karbaminové, fenyلكarbaminové (na př. ethylfenylkarbaminan).

**7. N-substituované amidy kyselin:** na př. acetanilid, substituované deriváty močoviny.

**8. Alifatické nitrosloučeniny:** nitroparafíny (na př. nitromethan; nitroethan atd.).

**9. Aromatické nitrosloučeniny:** nitrobenzen, nitrotoluen, dinitrobenzen, dinitrotoluen, trinitrotoluen, nitroanisoly a fenetoly, dinitroanisoly, dinitrofenetoly, nitrofenoly atd.

**10. Heterocyklické sloučeniny:** pyridin, pikoliny (tyto látky působí denitračně na nitrocelulosu), dimethylpyron.

**Rozpustnost nitrocelulosy ve směsi etheru a alkoholu.** Z praktického hlediska je v průmyslu výbušin nejdůležitějším rozpouštědlem směs etheru a alkoholu. Rozpustnost nitrocelulosy ve směsi etheru a alkoholu závisí na dvou faktorech:

1. stupni polymerace nitrocelulosy,

## 2. obsahu dusíku v nitrocelulose.

1. *Vliv stupně polymerace nitrocelulosity na rozpustnost ve směsi alkoholu a etheru* nebyl zkoumán soustavně a není dostatek přesných hodnot. Mnohaleté zkušenosti v oboru výroby a použití nitrocelulosity však vedou k názoru, že nitrocelulosa je tím rozpustnější, čím menší je její molekulová váha.

Molekulovou váhu lze zmenšit **depolymerací celulosity** před nitrací, na př. ohřátím na teplotu 150-170 °C nebo působením kyselin. Takto získaná hydrocelulosa, mající zpravidla menší molekulovou váhu než celulosa, se nitruje a získá se nitrační produkt, který je rozpustnější než produkt získaný nitrací nedepolymerované celulosity.

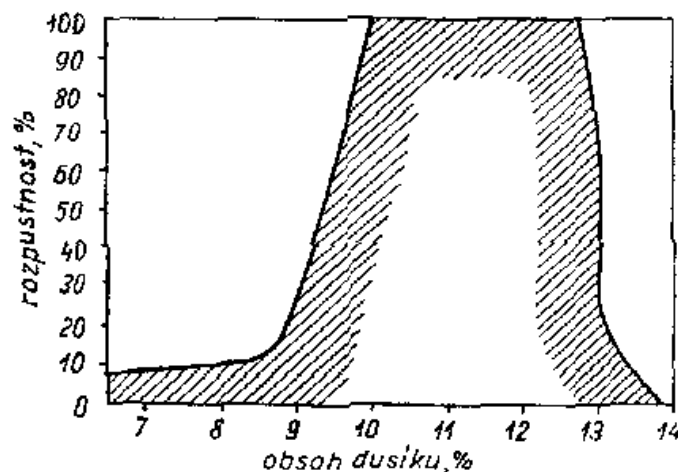
Velký vliv na rozpustnost nitrocelulosity má stabilizační vaření **nitrované celulosity**, které způsobuje zvětšení rozpustnosti (je spojeno s nepatrným snížením obsahu dusíku vlivem částečné hydrolysy). Podle pokusů Bruleyových (1895) platí tyto závislosti:

|                      | Rozpustnost | Obsah dusíku, |
|----------------------|-------------|---------------|
|                      | %           | %             |
| po 20 hodinách varu  | 5,2         | 12,99         |
| po 60 hodinách varu  | 11,3        | 12,94         |
| po 100 hodinách varu | 12,9        | 12,95         |
| po 140 hodinách varu | 14,8        | 12,91         |
| po 220 hodinách varu | 21,2        | 12,94         |
| po 260 hodinách varu | 22,4        | 12,92         |

Také dlouhodobé zahřívání nitrocelulosity, spojené s menší ztrátou dusíku, způsobuje stoupnutí rozpustnosti ve směsi ether-alkohol. Podle Lacapea (1934) se při ohřívání nitrocelulosity s obsahem 13,03 % N a rozpustností 7,0 % po 50 hodin na 108,5 °C změní obsah dusíku na 12,65 % a rozpustnost na 52,7 %. Naproti tomu nitrocelulosa s 11,73 % dusíku a 98 %ní rozpustností při zahřívání po 35 hodin na teplotu 108,5 °C vykazuje pokles dusíku na 11,11 % a rozpustnosti na 92,7 %.

Na změnu rozpustnosti má v obojím případě vliv nejen depolymerace, ale i částečná denitrace.

2. Vliv obsahu dusíku na rozpustnost nitrátů celulosy ve směsi alkoholu a etheru je znám již dlouho. Nitráty celulosy se středním obsahem dusíku (10,5 až 12,2 %) se rozpouštějí ve směsi alkoholu s etherem, kdežto nitráty s obsahem větším (12,8 až 14,1 %) nebo menším než 10 % A se v těchto směsích nerozpouštějí. Určité odchylky v rozpustnosti (kladné i záporné ) jsou způsobeny velikostí molekuly. Vliv tohoto parametru je dosti omezený.



Obr. 50. Vliv obsahu dusíku na rozpustnost nitrocelulosity

Závislost rozpustnosti nitrocelulosy na obsahu dusíku vystihuje diagram na obr. 50. Brunswig (1926) zjistil, že rozpustnost nitrocelulosy nezávisí na tom, jakým způsobem byla připravena - zda esterifikací celulosy směsí kyselin nebo hydrolysou výše nitrované celulosy. Na př. praním nitrocelulosy s 13,2 % dusíku a 5 %ní rozpustností v dosti zředěné směsi kyselin lze zmenšit obsah dusíku na 12,6 %. Rozpustnost takto připravené nitrocelulosy je 100 %ní, podobně jako u nitrocelulosy se stejným obsahem dusíku, připravené přímou esterifikací celulosy.

Rozpustnost nitrocelulosy do značné míry závisí na podmínkách nitrace. Z mnoha nitrocelulos s více méně stejným obsahem dusíku (13,5 - 11,0 % N ), připravených pomocí rozličných nitračních směsí, má vždy větší rozpustnost ta, která byla získána nitrační směsí s větším obsahem vody. V praxi se počítá s tím, že vzrůst obsahu vody o 1 % v nitračních směsích, které poskytují ester s 13,4 - 12 %, může značně zvýšit rozpustnost nitrocelulosy při současném zmenšení obsahu dusíku o malou hodnotu, na př. o 0,1 - 0,2 %.

V tab. 21 je uvedena rozpustnost nitrátů celulosy ve směsích etheru a alkoholu (ve váhovém poměru 4 : 3) v závislosti na obsahu vody v nitrační směsi (podle Schiemanna a Kuhna, 1934) a na molekulové váze nitrocelulosy.

**Rozpustnost nitrocelulosy ve směsích etheru s alkoholem**

| Obsah vody<br>v nitrační směsi<br>% | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose<br>% | Rozpustnost<br>% | Molekulová váha<br>nitrocelulosy<br>(z viskozity) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---|
| 3,73                                | 13,34                                | 1,81             | 220000  |
| 5,12                                | 13,38                                | 3,76             | 150000  |
| 6,99                                | 13,43                                | 3,51             | 170000  |
| 12,92                               | 13,33                                | 3,12             | 190000  |
| 13,77                               | 13,40                                | 3,67             | 185000  |
| 15,61                               | 12,62                                | 89,00            | 150000  |
| 15,87                               | 12,72                                | 100,00           | 130000  |
| 18,60                               | 11,81                                | 100,00           | 90000   |
| 18,76                               | 11,94                                | 100,00           | 95000   |
| 21,50                               | 10,03                                | 36,21            | 40000   |
| 22,33                               | 9,64                                 | 28,25            | 25000   |

(Tyto hodnoty ukazují na značné depolymerační nebo degradační působení nitračních kyselin bohatých vodou.

Složení rozpouštědla, hlavně poměr etheru k alkoholu, má vliv na rozpustnost nitrocelulosy. Podle Gibsona a MacCalla (1920) se optimální složení směsi etheru a alkoholu mění podle obsahu dusíku. Nejvhodnější složení směsi etherů s alkoholem s nejlepší rozpustností pro nitrocelulosu s určitým obsahem dusíku jsou dány těmito hodnotami:

| Obsah N, % | Optimální objemový poměr etheru k alkoholu |
|------------|--|
| 11,80      | 50 : 50                                    |
| 12,20      | 53 : 47                                    |
| 12,55      | 70 : 30                                    |

Roztoky, k jejichž přípravě bylo použito rozpouštědla mezního složení, t. j. takového, ve kterém již malá změna poměru komponent může vyvolat koagulaci nitrocelulosity, jsou značně viskosní (viz dále).

**Rozpustnost v alkoholu a jiných rozpouštědlech.** Rozpustnost nitrocelulosity v alkoholu je poměrně malá. Nitrocelulosity s větším obsahem dusíku než 11,0 % se v alkoholu rozpouští několik procent. Méně nitrované produkty se rozpouštějí až do 100 %. Další zmenšování obsahu dusíku vede k těžce rozpustnému produktu.

**V acetonu** jsou nerozpustné pouze nitrocelulosity s obsahem dusíku menším než 10 %.

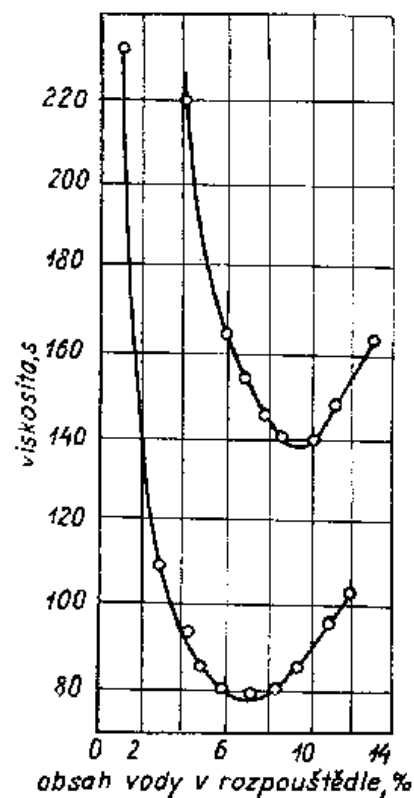
**Ethylacetát a jiné organické estery** rozpouštějí dokonale nitrocelulosity obsahující 10 % N a více.

**Viskosita.** Vedle rozpustnosti je nejdůležitější vlastností, charakterisující různé druhy nitrocelulosity, viskosita. Určení viskosity má značný theoretický význam, ježto ukazuje stupeň polymerace nitrocelulosity.

V praxi má viskosita velký význam při určování vhodnosti nitrocelulosity pro různé účely. Tak na př. pro výrobu dynamitové želatiny, laků nebo bezdýmného prachu se používá nitrocelulosity s vhodně volenou viskositou. Viskositu volíme tak, aby získané produkty (film, vrstva laku nebo páskový či trubičkový prach) odpovídaly požadavkům a nebyly příliš křehké, lámavé nebo příliš ohebné.

Roztoky nitrocelulosity se s hlediska viskosity chovají způsobem, charakteristickým pro lyofilní koloidy. Změny tlaku, teploty a koncentrace vyvolávají anomálie, které ukazují na to, že se tyto roztoky odchyľují od klasického Hagenova-Poiseuilleova zákona pro viskositu.

Viskosita roztoků nitrocelulosity je v určité míře závislá na **složení rozpouštědla** a na jeho rozpouštěcí schopnosti ("síle"). Masson a MacCall (1920) zkoumali viskositu roztoků nitrocelulosity v acetonu, ke kterému přidávali různé množství vody. Získali křivku vystihující závislost viskosity roztoku na obsahu vody v acetonu (obr. 51). Křivka má výrazné minimum viskosity při obsahu vody asi 7 %.



Obr. 51. Vliv obsahu vody v acetonu na viskozitu roztoku nitrocelulosity

Přitom aceton se 7 % vody je lepším rozpouštědlem než aceton bezvodý. S rostoucím obsahem vody ztrácí rozpouštědlo svou rozpouštěcí "sílu" a zároveň vzrůstá viskosita roztoku. Konečně při obsahu 12 % vody se

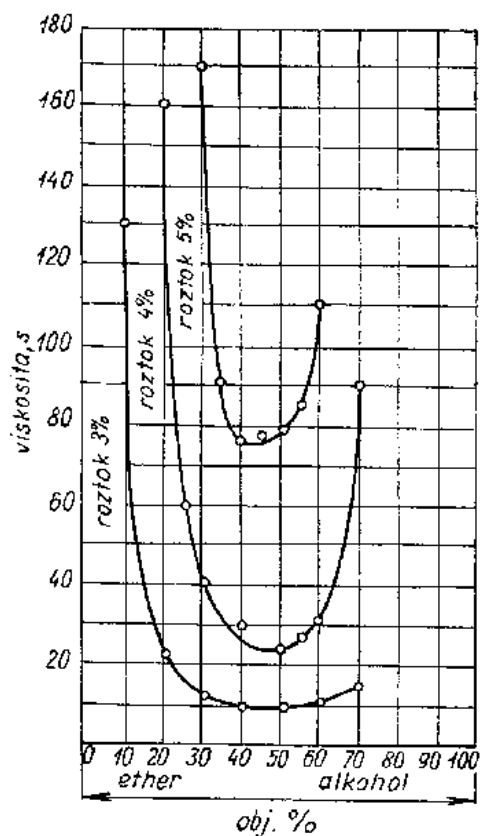
dosáhne meze rozpouštěcí schopnosti a po jejím překročení se začne vylučovat gel nitrocelulosity.

Podobně se mění i viskozita roztoku nitrocelulosity ve směsi alkoholu s etherem při změně složení této směsi.

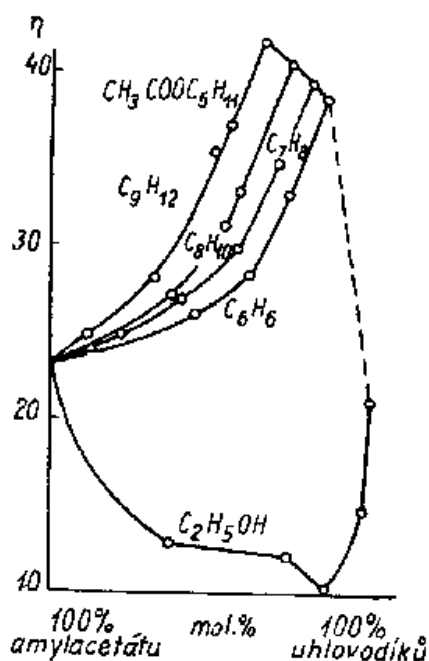
Závislost viskozity 3, 4 a 5 %ního roztoku na obsahu alkoholu a etheru v rozpouštědle je uveden na obr. 52 podle Gibsona a MacCalla (1920). Pro 4%ní roztok odpovídá nejmenší viskozita složení směsi o 55 obj. % etheru a 45 obj. % alkoholu (1,1 : 1 váhových dílů). Roztoky s rozpouštědlem obsahujícím 75 % etheru a 25 % alkoholu jsou velmi viskosní. Nevelké zmenšení obsahu alkoholu vede k vylučování gelu nitrocelulosity. Rozpouštědlo s 25 % etheru a 75 % alkoholu poskytuje rovněž viskosní roztok na mezi vylučování gelu. Gel se vylučuje již malým přídatkem alkoholu.

Z křivek na obr. 53 publikovaných Drinbergem (1948) vyplývá, že přídatkem aromatických uhlovodíků k roztoku nitrocelulosity v amylacetátu zvětšuje viskozitu.

Přídatkem různých plastifikátorů do roztoků nitrocelulosity může jejich viskozitu zmenšit. Na př. Nisizava (1931) zjistil, že přídatkem kafry zmenšuje značně viskozitu roztoků nitrocelulosity. Wolff a Rosen (1930) shledali totéž u roztoků nitrocelulosity v butylacetátu, při čemž jako přísady používali trikresylfosfátu a dibutylftalátu.



Obr. 52. Vliv složení rozpouštědla (alkohol + ether) na viskositu roztoku nitrocelulosity



Obr. 53. Vliv přísady aromatických uhlovodiků na viskositu roztoku nitrocelulosity v amylacetátu

Výsledky prací jiných autorů, týkající se podobných systémů, na př. práce Kozlova a Kalašnikovové (1933) o vlivu plastifikátorů na roztoky nitrocelulosity a acetylcelulosity, jsou v rozporu s pracemi uvedenými prve. Podle Kozlova a Kalašnikovové na př. přidavek kafru a ricinového oleje k acetonickému roztoku nitrocelulosity nemění viskositu.

Zajímavý je vliv aldehydů na roztoky nitrocelulosity, pozorovaný Kozlovem a Beduševskou (1944). Tento vliv je velmi komplikovaný, poněvadž podle uvedených autorů nastávají současně dva jevy: vznik příčných vazeb, způsobující růst viskosity, a degradace řetězců, způsobující zmenšování viskosity.

\*) Viskosita je vyjádřena ve vteřinách, za které propadne ocelová kulička průměru  $0,793 \pm 0,001$  cm, vážící  $2,0385 \pm 0,0007$  g, vrstvou 25,4 cm (10 palců) roztoku v trubičce o průměru 2,5 mm, dlouhé 35,5 mm, za teploty 25 °C.



Podle Drinberga způsobuje přidavek difenylaminu značné snížení viskosity. Viskosita roztoku velmi viskosní nitrocelulosity se přidáním 5 % difenylaminu (na váhu nitrocelulosity) zmenší o 24 %.

O růstu viskosity nitrocelulosity a vylučování gelu působením anorganických komplexních sloučenin bude pojednáno dále (str. 169).

**Vliv teploty na viskozitu nitrocelulosových roztoků** zjišťovali četní autoři, na př. Drinberg (1931), Kozlov (1933) a Goldmann (1937). Z jejich prací vyplývá, že se viskozita koncentrovaných roztoků esterů celulosity zmenšuje s růstem teploty tím více, čím je roztok koncentrovanější. Karrer, Berl a Umstätter (1931) se pokoušeli vyjádřit závislost viskosity na teplotě (v mezích od 20 do 48 °C) vzorcí.

Szor (1937) zkoumal viskozitu nitrocelulosových roztoků v rozmezí koncentrací od 14,9 do 17,9 % a teplot od 0 do 40 °C. Matematickou analysou se po dařilo autorovi odvodit tento vzorec:

$$\eta_t = \eta_0 e^{-kt}$$

Zde  $\eta_t$  je viskozita roztoku při teplotě  $t$ ,

$\eta_0$  - viskozita roztoku při teplotě 0 °C,

$k$  - konstanta přibližně rovná 0,05.

Poněvadž viskozitu při teplotě 0 °C lze těžko určovat, modifikoval autor formuli tímto způsobem:

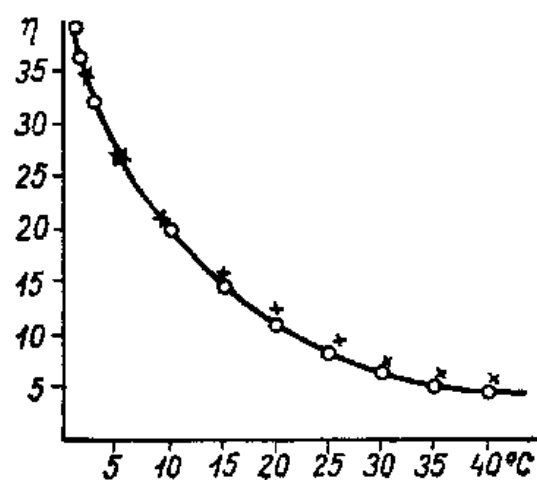
$$\eta_t = \eta_{20} e^{1-0,05 t}$$

Zde  $\eta_{20}$  je viskozita roztoku při teplotě 20 °C.

Z toho byl odvozen vztah pro teplotní gradient  $d\eta_t/dt = -0,05 \eta_t$ , z něhož vyplývá, že změna teploty roztoku o 1 °C způsobí změnu viskosity o 5 %. Správnost vztahu byla potvrzena pokusně. Na diagramu (obr. 54) leží vypočtené i experimentální hodnoty na jedné křivce.

**Stárnutí roztoků nitrocelulosity.** Dlouho je již známo, že vlastnosti roztoků nitrocelulosity se časem mění - roztoky "stárnou". Hlavní změny spočívají v tom, že se během několika hodin po rozpuštění viskozita zmenšuje. Za normální teploty se pokles viskosity zastaví za 1-2 dny, kdežto za zvýšené teploty pokračuje nepřetržitě a viskozita se asymptoticky blíží určité mezní hodnotě, kterou lze stanovit extrapolací.

Rychlost poklesu viskosity i mezní hodnota, na které se viskozita ustálí, závisí na druhu nitrocelulosity a na použitém rozpouštědlu. Rychlost je tím



Obr. 54. Vliv teploty

roztoku na viskozitu roztoku celulosity :

o - experimentální hodnoty

x - vypočtené hodnoty

větší, čím větší je počáteční viskosit, avšak křivky viskosit v závislosti na čase se nikdy neprotínají.

Příčinou poklesu viskosity je působení rozpouštědla na řetězcovité molekuly, vedoucí k degradaci řetězců. Zmenšení řetězců je poměrně větší u delších řetězců, tedy u nitrocelulosity poskytující velmi viskosní roztoky. Proces je **nevratný**. Jestliže se nitrocelulosa po ustálení viskosity vyloučí z roztoku a znovu rozpustí, bude viskosit nového roztoku stejná jako před vyloučením. Degradace nitrocelulosity se urychlí přidávkem kyselin nebo zásad do roztoku.

Proto se musí viskosit měřit po určitém čase (na, př. po 24 hodinách) po rozpuštění a uložení za normální teploty; jinak jsou výsledky nesrovnatelné.

**Vliv způsobu uložení roztoků na viskosit.** Na viskosit nitrocelulosových roztoků mají vliv takové faktory, jako jsou na př. podmínky uložení. Bude-li nitrocelulosa uložena v polární kapalině (Kanamaru, 1939), na př. ve vodě nebo v alkoholu, a bude-li se občas měřit viskosit vzorků rozpuštěných v acetonu, bude během prvních dní růst viskosit dosti rychle a potom se její růst zpomalí. Při přechovávání v nepolární kapalině (tetrachlormethanu, petroletheru) zůstane viskosit nezměněna nebo jen nepatrně vzroste.

Studiem vzorků rentgenovými paprsky se zjistilo, že růst viskosity je způsoben lepší orientací mikrokryсталů podle podélných os.

**Vliv polymeračního stupně na viskosit.** Práce mnoha autorů objasnily, že veškerá působení vedoucí k degradaci celulosity před nitrací způsobuje, že vzniká nitrocelulosa menší viskosity. Stupeň polymerace celulosity před nitrací závisí na původu celulosity (druhu rostliny, jejím stáří atd.). Nitrocelulosa přejímá vlastnosti celulosity, na př. stupeň polymerace (viz str.141), což má vliv na viskosit výrobku. Na př. bavlna dává viskosnější roztoky než dřevná celulosa a dlouhovláknitá bavlna dává viskosnější roztoky než bavlna s krátkými vlákny. Celulosa ze starších rostlin poskytuje méně viskosní nitrocelulosové roztoky.

Závislost viskosity nitrocelulosových roztoků na stáří celulosity z topolového dřeva podle Pascala (1925) je uvedena v tab. 22.

### Závislost viskosity nitrocelulosevých roztoků na stáří celulosy

| Stáří topolu, roky | Obsah dusíku, % | Viskositá, s |
|--------------------|-----------------|--------------|
| 26-48              | 10,5            | 128          |
| 24-36              | 10,9            | 201          |
| 8-24               | 10,9            | 248          |
| 8                  | 10,8            | 697          |

Piest (1909) zjistil, že bavlny zpracovávané různým způsobem před nitrací (na př. bělením, působením louhu nebo kyselin, silným zahříváním) poskytují málo viskosní roztoky nitrocelulosy (při čemž zároveň stoupá rozpustnost nitrocelulosy). Svědčí to o tom, že řetězce celulosy se zkrátily a obsah koncových skupin je větší. Mimo to se může vytvořit určité množství hydrocelulosy a oxycelulosy. Současně stoupá redukční schopnost celulosy čili t. zv. "měďné číslo".

V tab. 23 a 24 jsou sestaveny výsledky měření podle Gabillona (1931).

### Vliv tepelného namáhání celulosy na viskositu nitrocelulosevých roztoků

| Bavlna                      | Měďné číslo | Obsah dusíku % | Viskositá s | Rozpustnost v alkoholu |
|-----------------------------|-------------|----------------|-------------|------------------------|
| Bez ohřátí                  | 0,25-0,27   | 11,82          | 480         | 3,6                    |
| Ohřívání 4 hodiny na 120 °C | 0,28-0,30   | 11,90          | 320         | 3,9                    |
| Ohřívání 8 hodin na 120 °C  | 0,26-0,34   | 11,90          | 270         | 3,5                    |
| Ohřívání 12 hodin na 120 °C | 0,32-0,39   | 11,94          | 238         | 5,8                    |
| Ohřívání 4 hodiny na 130 °C | 0,31-0,37   | 11,92          | 350         | 5,6                    |
| Ohřívání 8 hodin na 130 °C  | 0,40-0,43   | 11,95          | 276         | 6,7                    |

**Vliv chemického zpracování na viskositu nitrocelulosových roztoků**

| Bavlna                                 | Měďné číslo | Obsah dusíku, % | Viskositá, s | Rozpustnost v horkém alkoholu | Výtěžek, % |
|--|-------------|-----------------|--------------|-------------------------------|------------|
| Bez zpracování                         | 0,26-0,29   | 12,22           | 78           | 3,10                          | 137        |
| Působení louhu pod tlakem              | 0,44-0,41   | 12,08           | 28           | 10,80                         | 125        |
| Bez zpracování                         | 0,13        | 12,06           | 730-810      | 0,95                          | 150        |
| Působení 1 %ním roztokem HCl při 70 °C | 0,57        | 12,03           | 245-250      | 3,90                          | 147,5      |
| Působení 1 %ním roztokem HCl při 80 °C | 0,96        | 12,03           | 39-40        | 11,90                         | 140        |

Velký vliv na viskositu roztoků nitrocelulosy mají nitrační podmínky. Na př. vyšší teplota nitrace vede k nitrocelulosám s malou viskositou, poněvadž při vyšší teplotě probíhají vedlejší procesy (hydrolysa a oxydace) intenzivněji než za nižší teploty.

Berl a Klaye (1907) uvádějí tuto závislost:

| Teplota nitrace, °C | Viskositá, s |
|---------------------|--------------|
| 25                  | 1215         |
| 35                  | 765          |
| 45                  | 480          |

Obdobně uvádí i Gabillon pokles viskosity při zvýšení teploty až do 45 °C. Při překročení 45 °C (45-65 °C) je tento pokles značně menší, ale zmenšuje se i výtěžek.

Stark (1935) uvádí tyto údaje: bavlnu nitroval směsí obsahující

HNO<sub>3</sub>. . . . . 38,5 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 44, 5 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 17,0 %

po dobu 30 minut a zjistil:

**Vliv teploty při nitraci celulosy na viskozitu nitrocelulosových roztoků**

| Teplota nitrace, °C | Obsah dusíku,<br>% | Viskozita, s | Rozpustnost ve<br>směsi alkoholu<br>s etherem |
|---------------------|--------------------|--------------|---|
| 15                  | 10,7               | 330          | 52  |
| 18                  | 10,9               | 280          | 68  |
| 20                  | 10,8               | 260          | 79  |
| 22                  | 11,2               | 205-290      | 84-98   |
| 40                  | 11,5               | 28           | 100   |

Schur a Hoos (1937) získali nitrací dřevné celulosy za rozličných teplot tyto výsledky:

Tabulka 25a

| Teplota,<br>°C | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose,<br>% | Viskozita,<br>s | Výtěžek,<br>% |
|----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|
| 40             | 11,0-11,19                            | 50-80           | 150,7-155,2   |
| 45             | 11,13-11,31                           | 15-27           | 146,8-150,0   |
| 50             | 11,25-11,35                           | 11-14           | 136,5-147,2   |
| 55             | 11,41-11,44                           | 5-6             | 125,5-134,2   |

Prodloužení nitrace podporuje degradační procesy, oxydaci a tedy i zmenšování viskosity.

V tab. 26 jsou sestaveny výsledky měření vlivu doby nitrace bavlny směsí tohoto složení:

HNO<sub>3</sub>. . . . . 38,2 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 44,5 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 17,3 %

při teplotě 22 °C na viskozitu roztoků nitrocelulosity.

Tabulka 26

### Vliv trvání nitrace celulosity na viskozitu roztoků nitrocelulosity

| Trvání nitrace,<br>min | Obsah dusíku,<br>% | Viskozita,<br>s | Rozpustnost ve směsi<br>alkoholu s etherem |
|------------------------|--------------------|-----------------|--|
| 30                     | 11,8               | 180             | 99,3                                       |
| 35                     | 12                 | 160             | 99,5                                       |
| 40                     | 12                 | 138             | 99,7                                       |
| 45                     | 11,9               | 102             | 99,3                                       |
| 60                     | 11,8               | 93              | 98,5                                       |

Také zvětšení obsahu dusíku způsobuje růst viskozity (samozřejmě při zachování stejných podmínek přípravy). Berl a Klaye uvádějí tuto závislost v tabulce (tab. 27).

Tabulka 27

### Závislost viskozity nitrocelulosity na obsahu dusíku

| Obsah dusíku, % | Viskozita, s |
|-----------------|--------------|
| 9,09            | 447          |
| 10,41           | 1800         |
| 12,48           | 16200        |
| 13,02           | 18600        |
| 13,50           | 322500       |

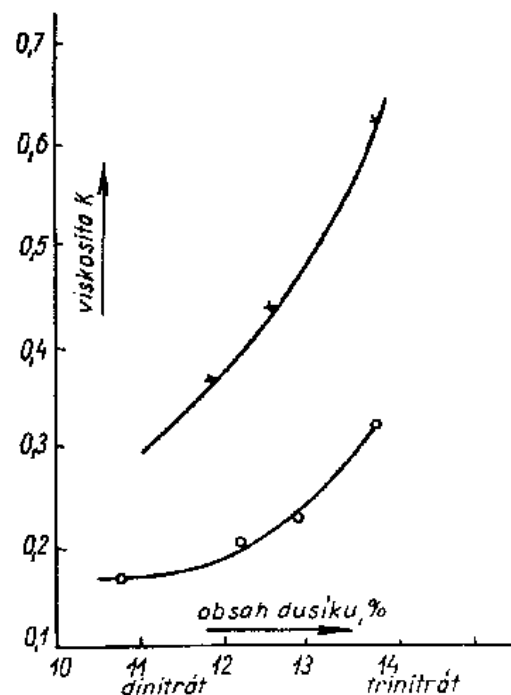
Po nitraci byla nitrocelulosa vyprána pouze studenou vodou (odkyselena). Výsledky uváděné Berlem a Klayem nejsou příliš přesné, poněvadž se pro nitraci používalo nitrační směsi různé koncentrace.

Několik autorů zjistilo, že při shodných nitračních a vypíracích podmínkách je znát silný vliv obsahu dusíku na viskozitu roztoků. Na př. Krüger (1934) zjistil, že roztok nitrocelulosity s 11,96 % N, mající viskozitu 203 s, se neliší délkou řetězce molekuly od nitrocelulosity s 11,05 % N, jejíž roztok má viskozitu 27 s.

Velikost molekuly zjistil autor difusní methodou. Dodatečnou nitrací méně nitrované celulosy vznikl viskosnější produkt.

Přesvědčivé experimentální hodnoty uvádějí Rogovin a Šlachover (1933). Nitraci prováděli postupně, používajíc směsi kyseliny dusičné s acetanhydridem a kyselinou octovou. Tyto nitrační směsi nezpůsobují při nitraci degradaci, hydrolysu ani oxydaci nitrocelulosy. Každá dodatečná nitrace způsobovala zvětšení viskosity. Výsledky jsou uvedeny v tab. 28.

Aby se vyhnul degradaci celulosy při nitraci, používal Wannow (1943) směsi kyseliny dusičné s kyselinou fosforečnou a vodou při teplotě 0 °C nebo 20 °C. Stabilitu polymeračního stupně produktu si ověřil měřením osmotického tlaku. Potvrdilo se, že viskosity nitrocelulosových roztoků závisí na obsahu dusíku v nitrocelulose (obr. 55).



Obr. 55. Vliv obsahu dusíku v nitrocelulose na viskozitu roztoku

Míru, v jaké má nitrační směs vliv na viskozitu nitrocelulosy zjišťovali Berl a Berkenfeld (1928). Dokázali, že obohacení nitrační směsi kyselinou sírovou značně zmenšuje viskozitu roztoků nitrocelulosy.

**Vliv dodatečné nitrace na viskozitu roztoků nitrocelulosity**

| Druh látky                 | Obsah dusíku,<br>% | Viskozita                                  |   |
|----------------------------|--------------------|--|---|
|                            |                    | absolutní (s) 2 %ního<br>roztoku v acetonu | specifická (s) 0,25<br>%ního roztoku v<br>acetonu |
| Nitrát celulosity          | 11,40              | 93   | 0,78  |
| Donitrovaný nitrát *)      | 13,39              | 348  | 1,75  |
| Nitrát celulosity          | 11,28              | 186  | 0,95-1,0  |
| Donitrovaný nitrát (1krát) | 12,40              | 510  | 1,30  |
| Donitrovaný nitrát (2krát) | 13,40              | 910  | 2,85  |
| Nitrát celulosity          | 11,21              | 51   | 0,6   |
| Donitrovaný nitrát         | 13,41              | 153  | 1,4   |

\*) Nitrát celulosity, dodatečně výše esterifikovaný kyselinou dusičnou.(Pozn. překl.)

Velký vliv na viskozitu má zpracování nitrocelulosity po nitraci (na př. energické stabilizační vaření zmenšuje viskozitu).

Bruley (1895-1896) uvádí tyto hodnoty:

| Doba vaření, h | Viskozita, s |
|----------------|--------------|
| 10             | 703          |
| 14             | 454          |
| 18             | 424          |
| 24             | 389          |
| 32             | 279          |
| 40             | 254          |



48

237

60

140

Zvlášť silně se mění viskozita nitrocelulosity varem v různých činidlech - alkáliích nebo kyselinách. V praxi se viskozita nitrocelulosity zmenšuje také opatrným vařením v alkalickém prostředí.

Lenze, Metz a Rubens (1928) uvádějí tyto hodnoty:

Tabulka 29

### Vliv zpracování nitrocelulosity na viskozitu roztoků

| Zpracování nitrocelulosity                    | Obsah dusíku, % | Viskozita etheralkoholového roztoku, s | Rozpustnost v alkoholu (95 %ním) | Mědné číslo po denitraci |
|---|-----------------|--|----------------------------------|--------------------------|
| Nitrocelulosa nedotčená alkáliemi             | 12,22           | 88                                     | 5,5                              | 3,94                     |
| Nitrocelulosa mírně atakovaná alkáliemi       | 12,18           | 64                                     | 5,4                              | 4,06                     |
| Nitrocelulosa silněji atakovaná alkáliemi     | 12,16           | 29                                     | 9,2                              | 5,71                     |
| Nitrocelulosa silně atakovaná alkáliemi       | 12,08           | 11,4                                   | 13,4                             | 8,70                     |
| Nitrocelulosa velmi silně atakovaná alkáliemi | 11,91           | 8                                      | 20,0                             | 9,25                     |

Soudíme-li podle mědného čísla, probíhají zde procesy silně oxydující a hydrolysuující základní molekulu. Proto se takové operace musí provádět velmi opatrně, neboť při příliš intenzivním působení uvedených činidel a značném zmenšení viskozity je gel vznikající při odpaření rozpouštědla křehký. V souvislosti s tím se v poslední době používalo stabilizačního vaření pod tlakem. První zprávy, popisující tuto metodu, pocházejí už z roku 1899 (O. R. Schultz).

Stabilizačního vaření za tlaku se nyní používá

1. pro značné zkrácení stabilisace, která je obvykle nejdelší operací celé výroby,
2. pro dosažení viskozity, odpovídající kolodiové bavlně určené k výrobě laků.

Různé druhy kolodiové bavlny pro laky se liší viskositou roztoků (od velmi malé do střední viskosity). Změny viskosity se dosahuje hlavně stabilizačním vařením v autoklávu.

Wehr (1939) uvádí hodnoty, charakterisující změnu viskosity vařením nitrocelulosity ve vodě při teplotě 134 °C pod tlakem (tab. 30).

Tabulka 30

| Druh nitrocelulosity | Obsah dusíku,<br>% | Doba vaření<br>při 134 °C,<br>min | Absolutní<br>viskozita,<br>$\eta$ |
|----------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Výchozí látka        | 12,12              | -                                 | 1,220                             |
| I                    | 12,01              | 15                                | 0,360                             |
| II                   | 12,02              | 40                                | 0,190                             |
| III                  | 11,98              | 90                                | 0,100                             |
| IV                   | 11,98              | 165                               | 0,050                             |
| V                    | 11,97              | 295                               | 0,029                             |
| VI                   | 11,87              | 430                               | 0,021                             |

Na viskositu roztoku nitrocelulosity má vliv také **sluneční světlo** -především ultrafialové paprsky, které způsobují určité zkrácení molekulárních řetězců (Fric, 1912; Donald, 1911; Bréguet, 1924; Stark, 1931 a jiní).

| Doba působení světla, h | Viskositá, s |
|-------------------------|--------------|
| -                       | 335          |
| 24                      | 320          |
| 48                      | 305          |
| 480                     | 270          |
| 900                     | 240          |

Rogovin a Glasman (1938) zjistili podobný vliv ozařování. Clement, Rivière a Beck (1932) zjistili, že viskositá klesá vlivem osvětlení pouze u velmi viskosní nitrocelulosity, kdežto málo viskosní nitrocelulosa se nemění. Podle Mincových prací uvedených dále, není toto pozorování přesné. Clement,

Riviére a Beck pozorovali rovněž určité zvětšení rozpustnosti, způsobené ozařováním. Denitraci působením ultrafialových paprsků pozorovali i jiní autoři.

S. Minc (1948) zjistil, že viskozita nitrocelulosoových roztoků (kolodiové bavlny s 11,2 % N) v acetonu se při ozařování ultrafialovými paprsky zmenšuje tím více, čím větší je koncentrace nitrocelulosity v roztoku.

Na př. u jednoprocenního roztoku se viskozita po čtyřhodinovém osvětlení zmenší o 0,3-7,6 %, kdežto u 10-20 %ních roztoků o 25,0-34,2 %. Podle Mincových pozorování může být pokles viskozity v málo koncentrovaných roztocích nepozorovatelný. Rozklad nitrocelulosity světelnými paprsky bude probírán později (str.174).

**Ultrazvukové vlny** rovněž zmenšují viskozitu nitrocelulosity, a to tím více, čím větší je počáteční viskozita neboli čím delší jsou nitrocelulosoové řetězce (Sollner, 1938; Schmidt a Rommel, 1939). Na př. nitrocelulosa s molekulovou vahou 123 000 (vypočtenou podle Staudingerovy rovnice viskozity) se působením ultrazvuku rozpadla na molekuly o váze 70 000 - 80 000.

Působení ultrazvuku spočívá pravděpodobně v mechanickém uvolnění a roztrhání řetězců nitrocelulosity třením o pomalu oscilující molekuly rozpouštědla. Byl by to tedy jeden z mála případů depolymerace působením mechanických sil. O tom, že mechanické síly mohou způsobit depolymeraci, svědčí **vliv stupně mletí** nitrocelulosity v mlýnech (na př. holendrech) na viskozitu produktu.

Zkrácení vláken nitrocelulosity v holendrech způsobuje pokles viskozity. Podle Bruleye (1895-1896) je tato závislost vyjádřena hodnotami uvedenými v tab. 31.

Tabulka 31

### Vliv rozmělnění nitrocelulosity na viskozitu roztoku

| Viskozita, s     |                            |
|------------------|----------------------------|
| před rozmělněním | po rozmělnění v holendrech |
| 109              | 82                         |
| 228              | 117                        |
| 92               | 50                         |
| 89               | 53                         |

Toto pozorování potvrdil v novější době Staudinger a Dreher (1936); studovali závislost doby mletí nitrocelulosity v koloidním mlýnku a molekulové

váhy (stanovené z viskosity) a zjistili, že intenzivní mletí také způsobuje částečnou denitraci nitrocelulosity (tab.32).

Tabulka 32

### Vliv doby mletí nitrocelulosity na molekulovou váhu

| Doba mletí,<br>h | Obsah dusíku,<br>% | Molekulová váha |
|------------------|--------------------|-----------------|
| 0                | 12,95              | 430000          |
| 4                | 12,80              | 125000          |
| 8                | 12,46              | 80000           |
| 12               | 11,75              | 47000           |

Podle výzkumů Nishidových (1914) a Kozlovových (1933) způsobuje míchání nebo jiný mechanický pohyb roztoků nitrocelulosity z počátku růst a potom pokles viskosity. Viskosita nitrocelulosity má velký vliv na vlastnosti gelu bezdýmného prachu. Málo viskosní roztoky dávají křehký gel, který se deformuje při odstraňování rozpouštědla. O vlivu viskosity nitrocelulosity na její použitelnost pro výrobu prachu bude pojednáno podrobněji ve III. dílu.

Viskosita obchodních druhů nitrocelulosity se zkouší v acetonickém roztoku s přídavkem 5 % vody nebo v jiných směsích rozpouštědel. Na př. podle amerických údajů (Hercules Powder Company) se zjišťuje viskosita roztoků obsahujících 12,2 % suché nitrocelulosity, 22 % ethanolu, 17,5 % ethylacetátu a 48,3 % toluenu.

Obchodní druhy nitrocelulosity, vyráběné společností Hercules Powder Co. mají viskositu 1/4, 1/2, 5-6, 15-20, 20-30, 30-40, 60-80, 125-175, 600-1000 vteřin. První tři jsou lakařské nitrocelulosity.

**Frakcionace nitrocelulosity.** Již před dlouhou dobou bylo zjištěno, že nitrocelulosa není stejnorodou látkou. Stěpanov (1906) použil **frakcionovaného vylučování** nitrocelulosity z acetonického roztoku přidáváním vody. Postupným přidáváním různých množství vody do roztoku nitrocelulosity v acetonu získal frakce lišící se obsahem dusíku. První frakce (nejméně rozpustná) obsahovala 13,15 % N, kdežto poslední (pátá) 12,90 % N.

K jiným výsledkům došel Duclaux se spolupracovníky (1920-1929), který zjistil, že se jednotlivé frakce liší viskositou, ale neliší se obsahem dusíku.

Autoři vylučovali nitrocelulosu z acetonického roztoku přidáváním směsi acetonu s vodou s postupně rostoucím obsahem vody a konečně přímo

čistou vodou. Z nitrocelulosity o viskozitě acetonického roztoku 0,1 (v jednotkách CGS) byla připravena řada frakcí, z nichž první měla viskozitu 0,603 a poslední 0,007.

Shodné výsledky z frakcionace nitrocelulosity rozpouštěním nebo vylučováním publikovalo více autorů: Brunswig (1926), Kumichel (1928), Lacape (1934) a Gluckmann (1935).

Zvlášť podrobné jsou práce Medveděva (1933), který rozdělil obchodní kolodiovou bavlnu s 11,08 % dusíku na čtyři frakce, určil viskozitu jejich acetonických roztoků a molekulovou váhu (osmotickou methodou). Obsah dusíku ve všech frakcích byl přibližně stejný (tab. 33). Lipatovová a Lipatov (1939) zjistili, že frakce, které mají větší viskozitu, mají také větší teplotní koeficient viskozity.

Tabulka 33

### Vlastnosti frakcí kolodiové bavlny

| Frakce | Obsah dusíku<br>% | 2 %   | 1 %  | 0,25 % | Molekulová váha<br>(z osmotického<br>tlaku) |
|--------|-------------------|-------|------|--------|---|
| I      | 11,4              | 21,56 | 3,90 | 0,39   | 25 000                                      |
| II     |                   | 26,37 | 4,67 | 0,43   | 60 000                                      |
| III    | okolo 11,8        | 24,52 | 4,47 | 0,42   | 40 000                                      |
| IV     |                   | 57,50 | 7,30 | 0,58   | 75 000                                      |

Při jiných pracích se používalo opačné metody - **frakcionovaného rozpouštění**. Na př. Meissner (1913), který extrahoval nitrocelulosu s 12,17 % dusíku směsí etheru a alkoholu (50 : 50), získal rozpustnou frakci v množství asi 4 % látky a obsahující 10,28 % dusíku. Nerozpustná část se skládala z nitrocelulosity s 12,32 % N.

Berl a Hefter (1933) extrahovali nitrocelulosu alkoholem a zbytek směsí etheru a alkoholu (60 : 40 obj. %).

Dostali tři frakce :

1. rozpustnou v alkoholu,
2. rozpustnou ve směsi etheru s alkoholem,
3. nerozpustný zbytek.

Frakce se lišily obsahem dusíku. Nejméně dusíku obsahovala první frakce, nejvíce třetí. Výsledky jsou sestaveny v tab. 34.

Tabulka 34

### Vlastnosti frakcí nitrocelulosity

| Obsah dusíku ve<br>výchozí nitrocelulose,<br>% | Rozpustnost      |                                  | Obsah dusíku ve frakcích, % |       |       |
|--|------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------|-------|
|  | v alkoholu,<br>% | ve směsi<br>ether-<br>alkohol, % | (1)                         | (2)   | (3)   |
| 12,65  | 2,44             | 92,40                            | 9,6                         | 12,60 | 12,25 |
| 13,13  | 2,68             | 8,60                             | 9,7                         | 12,15 | 13,35 |
| 13,17  | 2,40             | 11,43                            | -                           | 12,00 | 13,15 |
| 12,72  | 2,80             | 74,00                            | -                           | 12,96 | 13,00 |

Podobně Craik a Miles (1931) extrahovali nitrocelulosu vodným acetonem i s postupně rostoucí koncentrací acetonu a zjistili, že nejlépe rozpustný podíl obsahoval nejméně dusíku, kdežto nerozpustný podíl obsahoval dusíku více než výchozí látka. Dále také zkoumali viskozitu jednotlivých frakcí a pozorovali, že hůře rozpustné frakce dávají roztoky viskosnější.

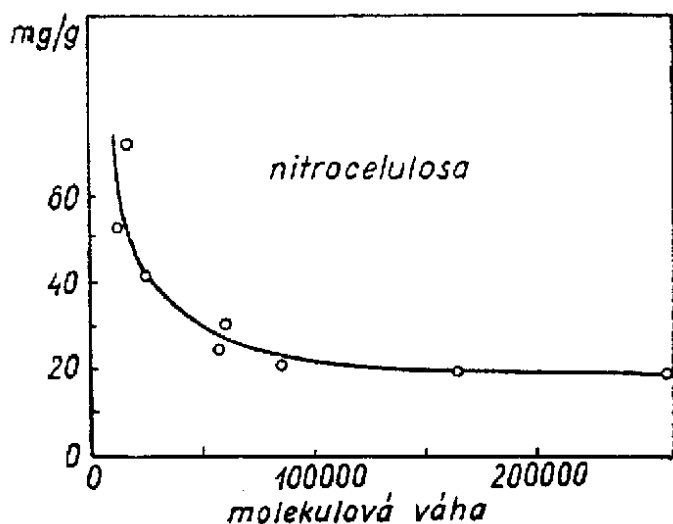
Obsáhlé práce v oboru frakcionace nitrocelulosity acetonicko-vodnými směsmi provedli Rogovin a Glasman (1936). Výsledky prací jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 35

| Frakce nitrocelulosity | Viskozita 2 %ního roztoku v acetonu, s |
|------------------------|--|
| I                      | 16-17                                  |
| II                     | 33-34                                  |
| III                    | 54-62                                  |
| IV                     | 62-115                                 |
| V                      | 420                                    |
| VI                     | 690-1000                               |

Výchozí nitrocelulosa obsahovala 11,53 % dusíku a měla viskozitu v 2 %ním roztoku 270-290 s.

Frakcionačním rozpouštěním byla také určována délka řetězce celulosy, neboť nitrace kyselinou dusičnou ve směsi s kyselinou fosforečnou prakticky nedegraduje celulosu. Touto cestou připravená nitrocelulosa je složena z řetězců stejné délky jako výchozí celulosa, takže jednotlivé frakce se od sebe neliší viskositou.



Schieber (1939) používal k extrakci směsi alkoholu a ethylacetátu s postupně stoupajícím obsahem acetátu.

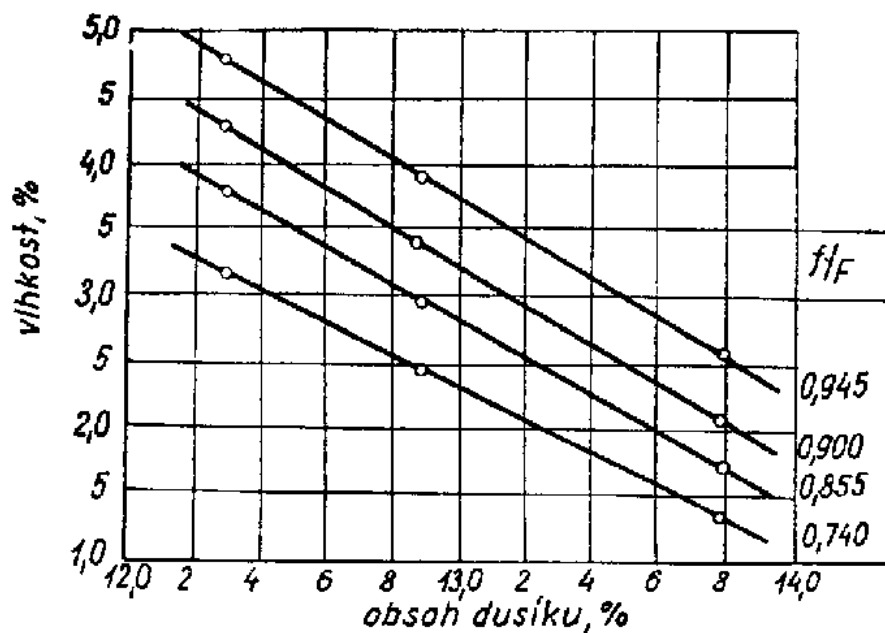
Krüger (1928) frakcionoval nitrocelulosu **difusí**. Roztok nitrocelulosy v acetonu, methanolu nebo amylacetátu nechal difundovat do vrstvy čistého rozpouštědla, převrstveného přes roztok. Molekuly menších rozměrů difundují pochopitelně rychleji. Tímto způsobem rozdělil Krüger difusí roztok nitrocelulos s 12,8 % N za 42 dní na dvě vrstvy. Spodní obsahovala nitrocelulosu s 13,1 % N a horní s 12,1 % N.

Obr. 56. Frakce nitrocelulosy o různé molekulové váze (chromatografické rozdělení); je uvedena koncentrace jednotlivých frakcí (mg/g) a jejich molekulová váha

Duclaux a Wollman (1920) použili pro frakcionaci nitrocelulosy ultrafiltrace. Použitím filtrů s různě velkými póry rozdělili nitrocelulosu s obsahem 11,0 - 12,5 % N na frakce lišící se viskositou od 0,08 do 3,7, jejichž molekulová váha, určená methodou osmotického tlaku, se pohybovala v rozmezí od 21 000 do 70 000. Obsah dusíku se lišil velmi málo.

Konečně byla popsána frakcionace nitrocelulosy **chromatografickou adsorpcí**. Claesson (1948-1949) uvádí, že se 1,5 %ní roztok nitrocelulosy v acetonu adsorbuje na aktivním uhlí v různém množství podle molekulové váhy. Tato závislost je znázorněna na diagramu (obr. 56). Čím má frakce větší molekulovou váhu, tím obtížněji se adsorbuje na uhlí. Nitrocelulosu lze také frakcionovat na škrobu.

Je nepochybné, že i nehomogennější nitrocelulosa, jejíž obsah dusíku odpovídá trinitrátu, není v podstatě chemické individuum, ježto se skládá z nestejně dlouhých řetězců. Dá se také rozdělit na frakce některou z dříve uvedených method.



Obr. 57. Závislost hygroskopičnosti nitrocelulosy na obsahu dusíku

Hygroskopičnost. Již roku 1894 bylo zjištěno, že množství vlhkosti, které se adsorbuje na nitrocelulosu, je tím větší, čím menší je obsah dusíku v nitrocelulose. Hygroskopičnost nitrocelulosy zkoumal podrobně Will (1904). Přesahuje-li relativní vlhkost atmosféry 90 %, ale je pod mezí, při které vlivem kolísání teploty kondensuje vodní pára na vláknech nitrocelulosy, existuje zřetelná závislost mezi množstvím pohlcené vlhkosti a obsahem dusíku v nitrocelulose. Vysvětluje se to vznikem vodíkových můstků mezi molekulami vody a volnými neesterifikovanými hydroxylovými skupinami nitrocelulosy.

Will zjistil, že pro nitrocelulosy s obsahem dusíku od 9 do 13,3 %, vysušené do konstantní váhy při teplotě 40 °C, je součet obsahu dusíku a adsorbované vlhkosti (v procentech) konstantní a rovná se průměrně 14,6 :

$$\% \text{ N} + \% \text{ H}_2\text{O} = 14,6$$

Pozdějšími autory nebyla tato jednoduchá formule potvrzena. Na př. de Pauw (1939) zjistil, že pro nitrocelulosy s 12,3-13,8 % N není součet obsahu dusíku a vlhkosti konstantní a zvětšuje se s poklesem obsahu dusíku v nitrocelulose. Pro nitrocelulosu obsahující na př. 12,3 % N je součet 17,1 a pro 13,8 % N je 16,4.

I když hodnota součtu obsahu dusíku a vlhkosti je proměnná, lze jejich vzájemnou závislost vyjádřit přímkou. Na diagramu na obr. 57 jsou uvedeny přímkové (podle de Pauwa) pro různou relativní vlhkost atmosféry (f/F).

Guchmann, Petrov a Jakovlev (1949) zkoumali adsorpci vody z vodného 40 %ního roztoku dusičnanu vápenatého. Zjistili, že film z nitrocelulosy,



ponořený do tohoto roztoku, může adsorbovat až 50 % vody. Obsah vody po 5 minutách je 15-20 % a po 15 minutách 25-30 %.

Z praktického hlediska je velmi důležitá adsorpce kyselin nitrocelulosou. Tato vlastnost má velký význam při stabilisaci. Wiggam (1931) zjistil, že nitrocelulosa adsorbuje stejně silně zředěnou kyselinu dusičnou a sírovou, kdežto kyselinu solnou adsorbuje slaběji.

Byla rovněž zkoumána schopnost nitrocelulosity adsorbovat páry rozpouštědel z ovzduší. Přitom se opět zjistilo, že množství adsorbované kapaliny závisí na obsahu dusíku v nitrocelulose. Jenkins, Bennet a Rubenstein (1930) našli určité optimum obsahu dusíku, při kterém je absorpční schopnost nitrocelulosity největší. Při větším nebo menším obsahu dusíku je adsorpční schopnost menší. Pro aceton je adsorpční schopnost maximální při 12 % N.

Adsorpce par je spojena s tepelným efektem. Kargin a Papkov (1935) měřili adsorpční teplo nitrocelulosity pro páry acetonu a pyridinu, jak čistých, tak i rozpuštěných v petroletheru. Dostali tyto hodnoty: asi 20 cal/g pro aceton a asi 30 cal/g pro pyridin.

Calvet a Izac (1941) naměřili 67,5 cal/g (adsorbovaného acetonu). Výzkumy Karginovy a Stěpanovovy (1937) vedou k závěru, že rozpouštěcí teplo nitrocelulosity je o málo větší než adsorpční teplo. O rozpouštěcím teple bylo hovořeno na jiném místě (str. 144).

**Optické vlastnosti nitrocelulosity.** Nitrocelulosa projevuje stejně jako celulosa **optickou anisotropii** (dvojlom), považovanou za potvrzení mikrokrytalické struktury látky. Ambronn (1913), který studoval dvojlom nitrocelulosity, zjistil závislost mezi touto vlastností a obsahem dusíku. Rozdíly mezi indexem lomu paprsků různé vlnové délky ve dvou k sobě kolmých směrech jsou sestaveny v tab. 36.

Tabulka 36

| Nitrocelulosa s obsahem dusíku,<br>% | 435 m $\mu$ | 546 m $\mu$ | 579 m $\mu$ | 650 m $\mu$ |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 13,16                                | -0,50       | -0,32       | -0,31       | -0,23       |
| 12,85                                | -0,32       | -0,20       | -0,17       | -0,12       |
| 11,88                                | -0,12       | -0,08       | 0           | +0,02       |
| 10,55                                | +0,35       | +0,32       | +0,31       | +0,30       |
| Celulosa                             | +2,80       | +2,20       | +2,07       | -1,91       |

Jak z tabulky vyplývá, je nitrocelulosa s 11,88 % N pro paprsky o vlnové délce 579 m $\mu$  isotropická. Také nitrocelulosa v koloidním stavu má isotropické vlastnosti, což lze vysvětlit tím, že v koloidním stavu je uspořádání micel elastické. Stačí však pevnou koloidní hmotu nitrocelulosity (celuloid) mechanicky protáhnout, aby se vyvolala anisotropie. Protáhnutím se micely a řetězce spojené hlavními vazbami jednosměrně prostorově orientují ve směru působení síly (Wächtler, 1924).

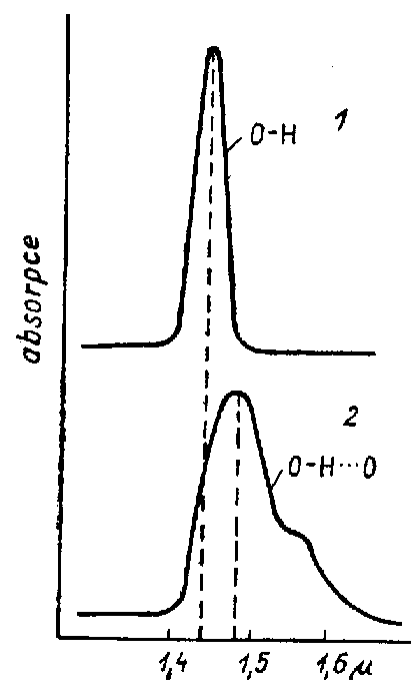
Výsledky těchto výzkumů souhlasí s resultáty pozdějších pokusů Trillata (1931), který pozoroval, že rentgenogram koloidní nitrocelulosity odpovídá chaotickému rozmístění krystalitů (interferenční jádra) a po protáhnutí ukazuje příslušný snímek vláknitou strukturu, t. j. došlo k určité orientaci krystalitu podél osy, podle které byl film nitrocelulosity protážen.

V polarizačním mikroskopu ukazuje nitrocelulosa rozmanité zbarvení. Tissot (1926) předpokládá, že různé zbarvení nitrocelulosity (11,6-12,55 % N) při zkřížených nikolech závisí na obsahu dusíku v nitrocelulose. Philipps uvádí v pozdějších pracích Tissotovy názory v pochybnost. Podle Philippsa nezávisí barva a nitrocelulosity v polarizovaném světle na obsahu dusíku, nýbrž na velikosti agregátů molekul nitrocelulosity. Při velké dispersi je barva červená, při malé modrá.

Zkoumáno bylo také absorpční spektrum nitrocelulosových roztoků (Rassov a Aehnelt, 1929). Zjistilo se, že absorpční schopnost světla se mění podle původu výchozí celulosy. Na př. nitrocelulosa z dřevné celulosy má poněkud jiné absorpční spektrum než nitrocelulosa z bavlny.

Výsledky studia absorpčních spekter v infračervené oblasti, provedené Ellisem a Bathem (1940), svědčí o existenci vodíkových můstků mezi hydroxylovými skupinami molekul pravděpodobně podle schematu -O-H...O- (str.131).

Rozsáhlou analysu absorpčních infračervených spekter provedl Nikitin (1949 až 1950), který zkoumal současně přírodní a mercerisovanou celulosu dále jejich estery (nitráty, acetáty) a ethylether. Celulosa má absorpční pásma při 1,49, 1,54, 1,58 a 2,11  $\mu$ , která odpovídají vibraci hydroxylových skupin spojených vodíkovými můstky. Tato pásma zanikají se substitucí hydroxylových skupin. Nitrocelulosa se 7,6 % N má pásma při 1,44, 1,48 a 2,09  $\mu$ . První pásmo poskytují hydroxylové skupiny a dva poslední vodíkové můstky. Dinitrát celulosy s 12 % N nemá již poslední pásmo.



Obr. 58. Vliv vodíkového můstku na absorpční infračervené spektrum celulosy

Objevují se jediné pásma při 1,44, 1,91, 2,07 a 2,8  $\mu$ , která pocházejí od hydroxylových skupin, uvolněných z vodíkových můstků působením těsného sousedství nitrátových skupin. Trinitrát obsahující 13,7 % N nedává uvedená pásma, objevuje se zde však jiné pásmo - 6,1  $\mu$  - odpovídající nitrátové skupině. K obdobným výsledkům došli Barchewitz, Henry a Chédin (1951).

Nikitin zjistil, že celuloza regenerovaná redukcí nitrocelulosity, dává opět pásma odpovídající vodíkovým můstkům. Na obr. 58 charakterisuje křivka 1 absorpční pásmo dinitrátu celulosity, vyvolané přítomností hydroxylové skupiny. Po regeneraci dává celuloza absorpční křivku 2 s pásmem posunutým vlivem vzniku vodíkového můstku.

**Elektrické vlastnosti nitrocelulosity.** Jak vyplývá z prací, obsahujících zkušenosti i z průmyslu, nitroceluloza se snadno elektrizuje různým třením (na př. proudem vzduchu při sušení). Elektricky nabitá nitroceluloza se dá snadno zapálit.

Lee a Sakurada (1938) měřili **dielektrickou konstantu** nitrocelulosity v acetonickém nebo acetonicko-hexanovém roztoku. Zjistili, že dielektrická konstanta závisí velmi málo na stupni esterifikace a na viskozitě nitrocelulosity. Na koncentraci nezávisí vůbec.

Pokud se týká studia jiných elektrických vlastností nitrocelulosity, stojí za pozornost výsledky pokusů v **oboru elektrické vodivosti roztoků**. Dobry (1938) zjistil, že vodivost roztoku nitrocelulosity v acetonu závisí na jeho koncentraci. Pokusy s kataforesou roztoků, provedené Lantzem a Pickettem (1930), ukázaly, že shluky nitrocelulosity jsou nabitý záporně. Při elektrolyse se gel nitrocelulosity vylučuje na anodě. Jak zjistil Aparad (1928), může tento gel obsahovat kov, z kterého je vyrobena anoda.

## Chemické vlastnosti nitrocelulosity

Jedním z nejdůležitějších problémů v technologii nitrocelulosity je dosáhnout největší stálosti přiměřeným vyčištěním. Mnohaleté zkušenosti vedou k závěru, že velmi čistá nitroceluloza je velmi stálá. Byly vypracovány metody čištění, kterými lze získat nitrocelulosu velké čistoty. Nazývají se metodami **stabilisace** nitrocelulosity.

V počátečním období výroby nitrocelulosity byly zaznamenány četné exploze, způsobené tím, že produkt nebyl dostatečně vyčištěn. V té době Lenk (1853 až 1862) použil pro čištění produktu tohoto postupu:

1. praní nitrocelulosity proudící vodou po 6 týdnů ,
2. několikaminutové vaření s 2 %ním roztokem uhličitanu sodného,
3. praní vodou a sušení.

Přechodně bylo také zkoušeno stabilizovat nitrocelulosu křemičitanem sodným. Ukázalo se totiž, že Lenkova metoda nestačí k dosažení dostatečné stability produktu. Novým řešením a svým způsobem přelomem v bádání o stabilitě nitrocelulosity byla práce F. Abela (1865). Abel zjistil, že příčinou nedostatečné stálosti nitrocelulosity tehdy vyráběné je to, že látka zadržuje v podélných prostorech (kanálcích) mezi jednotlivými vlákny určité množství kyseliny. Podle Abela lze získat dostatečně stabilní nitrocelulosu delším vařením zkrácených vláken nitrocelulosity.

Brunswig (1894) připravil velmi čistou nitrocelulosu donitrováním nitrocelulosity, která byla po částečném znitrování rozemleta na prach. Vzhledem ke značnému rozmělnění bylo možno dokončit nitraci velmi rovnoměrně a obvyklým vypráním a vyvařením byl vyroben stálý produkt.

V téže době se zjistilo, že stálost nitrocelulosity při zahřívání závisí na **složení nitrační směsi**, t. j. na kvantitativním poměru tří složek : kyseliny sírové, kyseliny dusičné a vody. Na př. Lunge v pracích, které jsou dále citovány, uvedl, že velká koncentrace kyseliny sírové v nitrační směsi zmenšuje stabilitu nitrocelulosity. Současně vyslovili někteří autoři (Cross, Bevan, a Fenks, 1901; Berl a Klaye, 1907) názor, že v průběhu nitrace se nejprve tvoří estery kyseliny sírové. Potom se sulfátové skupiny substituují nitrátovými skupinami a vznikají nitráty celulosity nebo - nebyla-li substituce úplná - směsné estery kyseliny sírové a dusičné. Na základě toho vzniklo podezření, že příčinou nestability může být obsah esterů kyseliny sírové (Hake a Lewis, 1905) nebo směsných esterů nitrátsulfátových v produktu.

Skutečně mnoho autorů zjistilo, že čerstvě připravená a vypraná nitrocelulosa může obsahovat až 8 % esterů celulosity a kyseliny sírové. V pozdějších pracích Berl a Boltenstern (1921) dokázali, že kyselina sírová se vyskytuje ve stabilisované nitrocelulose ve dvou formách: a) jako anorganické soli (převážně síran vápenatý), b) jako sulfátové skupiny vázané na celulosu. V tab. 37 jsou uvedeny výsledky publikované těmito autory.

Podle Hesse, Troguse a Tomonariho (1932) rozpouštějí se směsné estery kyseliny dusičné a sírové v methanolu. Varem nitrocelulosity v methanolu se dají extrahovat v množství asi 1 % hmoty nitrocelulosity.

### Obsah kyseliny sírové ve stabilisované nitrocelulose

| Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % | Obsah H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % |   | Poměr celkového obsahu<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> k množství<br>vázanému ve formě<br>anorganické soli |
|------------------------------------|--|---|--|
|                                    | Celkový obsah                            | Množství vázané<br>ve formě<br>anorganické soli |  |
| 11,20                              | 0,24                                     | 0,12  | 2 : 1  |
| 11,88                              | 0,16                                     | 0,12  | 1,3 : 1  |
| 12,45                              | 0,16                                     | 0,10  | 1,7 : 1  |
| 13,00                              | 0,27                                     | 0,12  | 2,3 : 1  |
| 13,19                              | 0,25                                     | 0,10  | 2,4 : 1  |
| 13,25                              | 0,27                                     | 0,13  | 2,1 : 1  |

Extrakt získaný produkt obsahuje na dva díly celulosy tři nitrátové skupiny a dvě sulfátové skupiny.

Důležitým krokem k vyjasnění podstaty stabilisace nitrocelulosy a k vypracování správných stabilisačních method byla práce R. Robertsona (1906). Zjistil, že sulfátové skupiny v sulfátech celulosy nebo nitrátsulfátech se rychle a úplně hydrolysuji pouze vařením ve zředěných kyselinách. Var v alkalických roztocích naopak způsobuje jen velmi pomalý a neúplný rozklad směsného esteru. V praxi je proto nutné dlouhodobé (nejméně několik desítek hodin trvajících) vaření nitrocelulosy v čisté vodě. Během vaření se voda stává kyselou vlivem rozkladu nestálých esterů a uvolnění kyselin. Podle Robertsona, lze nejlépe dosáhnout rozkladu, když voda obsahuje asi 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po několikanásobné výměně čerstvé vody a opětovém vaření lze použít i slabě alkalického vaření (nejvhodnější je uhličitan vápenatý), při kterém dochází k neutralisaci kyselých produktů vzniklých při předešlých operacích. Příliš časná alkalisace stabilisačních vod může zabrzdit stabilisaci. V alkalické stabilisační lázni se úplně nerozloží estery kyseliny sírové a mohou potom při částečném rozkladu tvořit soli (na př. vápenaté), špatně rozpustné a obtížně odstranitelné.

Nutnost začínat stabilisaci "kyselým vařením" a nebezpečí příliš časně alkalisace stabilisačních vod potvrdil Goujon (1926). Demougin a Landon

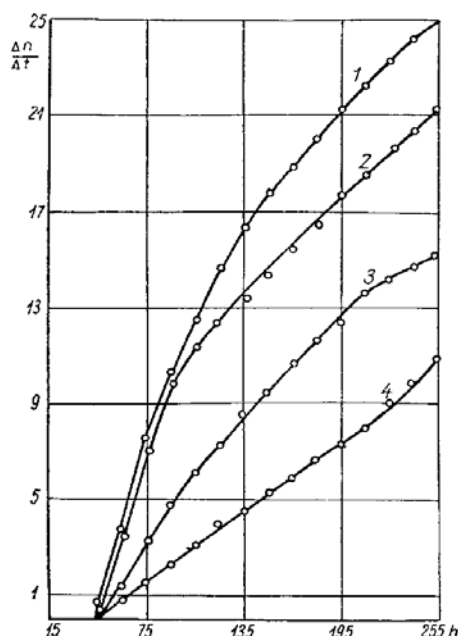
(1J37) zjistili, že stabilizační působení kyselin klesá v tomto pořadí:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

V poslední době byla zkoušena nová stabilizační metoda nitrocelulosity namáčením neúplně vyčištěného produktu v roztoku amoniaku (na př. Reeves a Gidelens, 1947). Soudilo se, že amoniak dobře zneutralisuje kyseliny ve vláknech nitrocelulosity. Metoda se však neujala. Vznikla totiž obava, že sulfátové skupiny, vázané na celulosu, se budou čpavkem hydrolysovat jen částečně. Zbylé sulfátové skupiny by se hydrolysovaly již ve vystabilisovaném produktu a zhoršovaly by jeho stálost.

Podrobné práce o sulfátových esterech kyselého ( $\text{R}_{\text{cel}}\text{OSO}_2\text{OH}$ ) i neutrálního typu ( $\text{R}_{\text{cel}}\text{OSO}_2\text{OR}_{\text{cel}}$ ) publikoval Kullgreen (1941-1944). Podle jeho názoru se má se stabilisací začít ihned po odstranění kyselin z nitrocelulosity.

Dalším potvrzením, že obsah esterů kyseliny sírové v nitrocelulose je příčinou její malé stálosti, bylo pozorování, že celuloza nitrovaná na př. parami  $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$  má větší stabilitu než nitrocelulosa připravená esterifikací směsí kyseliny dusičné se sírovou.

Byly také konány pokusy vysvětlit malou stálost nestabilisované nitrocelulosity tím, že při esterifikaci celulosity se působením kyslíčnicku dusičitého přítomného v nitrační směsi vytvoří hypotetické **estery kyseliny dusité**. Zdánlivě byl tento názor potvrzen Nicolardotem a Chertierem (1910), kteří tvrdili, že se jim podařilo připravit **nitrity celulosity** působením kyseliny dusičné na suspensi celulosity ve zředěné kyselině dusičné.



Obr. 59. Závislost  $\Delta n/\Delta t$  jako funkce času, po který je různě stabilisovaná nitrocelulosa

zahřívána na  $134^\circ\text{C}$ :

1 - 30 hodin, 2 - 50 hodin, 3 - 90 hodin, 4 - 100 hodin

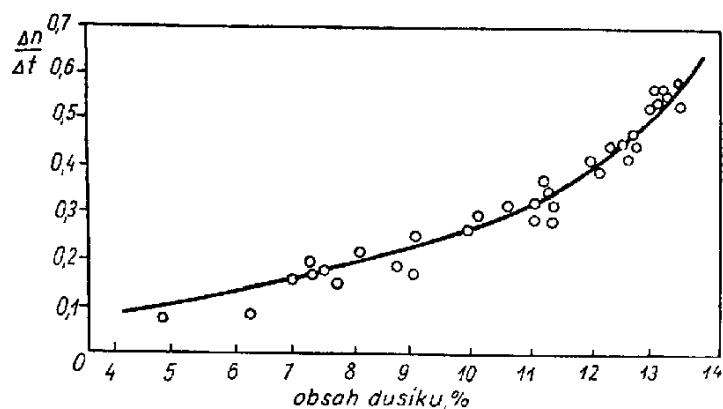
Dusitany celulosy oddělili od dusičnanů rozpuštěním dusičnanů v acetonu. Nitrity popisují jako šedý hygroskopický prášek, nerozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. obsahující asi 2,5 % N. Není ovšem jisté, zda takto připravená látka nebyla prostě produktem rozkladu nitrocelulosy.

Určité degradační produkty nitrocelulosy (mezi jinými organické kyseliny, na př. kyselina pyrohroznová) také zhoršují stabilitu nitrocelulosy. Podkladem pro tento názor je pozorování, že stálost nitrocelulosy lze zvětšit vypíráním alkoholem. Na př. Tomonari (1931) navrhuje jako rychlou laboratorní metodu stabilisace nitrocelulosy vaření v methanolu a Muraour (1932) vaření v ethanolu. Podle dříve citovaných prací Hessových, Trogusových a Tomonariho odstraňuje methanol nejen produkty degradace, ale i směsné estery kyseliny dusičné a sírové.

Will (1900) zkoumal změny vlastností nitrocelulosy při stabilizačním vaření a zjistil, že čím výše je celuloza esterifikována, tím delšího stabilizačního vaření vyžaduje. Pro každý stupeň esterifikace je zapotřebí vaření po zcela určitý počet hodin. Podle Willa je charakterisována dobře stabilisovaná nitroceluloza tím, že při ohřívání na teplotu 134,5 °C v proudu kysličníku uhličitého odštěpuje dusík konstantní rychlostí:

$$\Delta n / \Delta t = \text{konstanta}$$

kde  $\Delta n$  je množství dusíku odštěpeného z nitrocelulosy za dobu  $\Delta t$ .



Obr. 60. Závislost  $\Delta n/\Delta t$  na obsahu dusíku v nitrocelulose

Nedostatečně vycištěná nitroceluloza (nevystabilisovaná) vykazuje změnu poměru  $\Delta n/\Delta t$ . V diagramu na obr. 59 je uveden průběh uvolňování dusíku v závislosti na čase. Křivky 1-4 odpovídají nitrocelulose s velkým obsahem dusíku (13 % N), vařené různě dlouho ve vodě (30 až 100 hodin). Čím delší je vaření, tím více se křivka blíží přímce. Po 100 hodinách vaření dostaneme přímku. Z toho usuzuje Will, že pro úplné stabilisování se nitroceluloza musí vařit nejméně 100 hodin.

Goujon dospěl na základě výše citované práce k obdobnému závěru. Předpokládá, že existuje mezní stabilita nitrocelulosy, které lze dosáhnout

dostatečně dlouhým stabilizačním vařením. Goujon používal při své práci Talianiho zkoušky k určování tlaku plynů uvolňujících se při zahřívání nitrocelulosity na teplotu 135 °C. Podle Goujona trvá dosažení mezní stability téměř dvakrát déle než uvedl Will. Na př. pro nitrocelulosu NC<sub>1</sub> s 13,3 % N považuje Will za dostatečné stabilizační vaření po 120 hodin, ale Goujon doporučuje nejméně 240 hodin. Pro nitrocelulosu NC<sub>2</sub> s 12 % N stačí podle Goujona 24hodinové vaření, ukončené vypíráním vodou, která obsahuje CaCO<sub>3</sub>.

Po dosažení mezní stability se již dalším vařením nitrocelulosa nezlepšuje a hodnota  $\Delta n/\Delta t$  při dané teplotě závisí na obsahu dusíku v ní (obr. 60).

Stabilizační dobu nitrocelulosity lze značně zkrátit vařením produktu pod tlakem. Goujon uvádí hodnoty, jež ukazují, jak lze zkrátit vaření použitím autoklávu pro stabilisaci vysoce esterifikované nitrocelulosity. Vaření při teplotě 100 °C po dobu 120 hodin odpovídá tlakovém vaření :

při teplotě 110 °C po 30 hodin,

při teplotě 120 °C po 16 hodin,

při teplotě 130 °C po 6 hodin.

V praxi se používá tohoto postupu stabilizačního vaření: První operací je dlouhodobé vaření bez výměny vody. Voda se okyselí uvolňováním kyselých látek. Po skončení této dlouhé základní periody stabilizačního procesu (podle Goujona trvá pro nitrocelulosu NC<sub>2</sub> 15-20 hodin, pro NC<sub>1</sub> 72-96 hodin a pro vysokonitrovanou nitrocelulosu 120-192 hodin) se odtáhne voda a nitrocelulosa se podle potřeby ještě vypere. Potom se opět kratší dobu vaří. Nakonec se rozmělní vlákna a poslední operací je alkalické vaření nebo praní v přítomnosti uhličitanu vápenatého.

Podle moderního pojetí se nejprve nitrocelulosa vaří za atmosférického tlaku a potom se krátkodobě zahřeje v autoklávu pod tlakem na teplotu 140 °C. Tím se dosáhne značné časové úspory.

Hess (1931-1932) se spolupracovníky studoval rentgenograficky nitrocelulosu během stabilisace. Zjistil, že ihned po nitraci nedávají vlákna nitrocelulosity skoro žádná interferenční jádra. Ta lze zjistit teprve po odstranění kyselin důkladným vypíráním. Po dlouhodobé stabilisaci v 50 %ní kyselině octové nebo po vaření v methanolu nebo ethanolu (při kterém se rozpouštějí nestabilní produkty obsažené v nitrocelulose, jak bylo uvedeno dříve) dává nitrocelulosa zřetelný rentgenogram.

Fakt, že při stabilisaci nabývají interferenční jádra na zřetelnosti a že se objevují nová jádra a některá dosavadní zanikají, vykládá Hess tím, že z vlivem chemických procesů při stabilisaci probíhá určitá změna krystalické struktury nitrocelulosity. Změna rentgenogramů závisí na složení nitračních kyselin. Na př. při použití kyselin s malým obsahem vody, poskytujících



produkt s obsahem asi 14 % dusíku, a při velkém obsahu  $\text{HNO}_3$  vzniká při nitraci produkt, který dává zřetelný rentgenogram trinitrátu celulosy. Při použití nitrační směsi s 18 až 46 %  $\text{HNO}_3$  se při stabilisaci rentgenogramy mění způsobem již popsaným.

Přes značnou podrobnost výzkumů v oboru stabilisace nitrocelulosy nebyl dosud průběh stabilisace dostatečně objasněn. Zdá se, že pouhé odstranění nestálých produktů přítomných v nitrocelulose nemůže dostatečně jasně vysvětlit zlepšení stálosti nitrocelulosy při stabilizačním vaření. Podle názoru některých badatelů má dusičný ester celulosy těsně po nitraci chemicky nestálou strukturu, na př. peroxydovou. Při vaření by měl nastávat přesmyk za vzniku stále sloučeniny. Rentgenografické výzkumy nitrocelulosy v různých stadiích stabilisace, které již byly popsány dříve, vedou k závěru, že při stabilizačním vaření se mění mikrokrytalická struktura sloučeniny a že tato změna má pravděpodobně rovněž vliv na stálost nitrocelulosy.

**Komplexní sloučeniny celulosy.** Aparđ (1928) zjistil, že přídavek drobně práškovitého  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaO}$  nebo  $\text{Ca(OH)}_2$  do 1 %ního roztoku nitrocelulosy v acetonu, směsi alkoholu s etherem nebo amylacetátu způsobuje z počátku růst viskosity. Další přidávání těchto látek vyvolává koagulaci nitrocelulosy, která obsahuje, jak se ukázalo, uvedené kovy. Z toho Aparđ usuzoval, že nitrocelulosa poskytuje s uvedenými kysličníky komplexní sloučeniny.

Rogovin a Šlachover (1937) uvádějí, že nitrocelulosa tvoří komplex s hydroxydem vápenatým. Nenastane-li koagulace, pozorujeme růst viskosity působením hydroxydu vápenatého (Glikman, 1938).

Podobně zjistil Morozov (1931), že ke koagulaci nitrocelulosy může dojít působením kyseliny borité nebo kovových kysličníků: Mn, Fe, Ni, Cu a Zn. Dále pozoroval, že gel nitrocelulosy, vzniklý působením kysličníků, přechází opět časem do roztoku, pravděpodobně vlivem změny chemického složení. Naproti tomu se nerozpouští sraženina nitrocelulosy vzniklá působením kysličníků olova a hliníku. Papkov a Chvelevová (1935) zjistili, že podobná koagulace probíhá působením některých solí, na př.  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  a  $\text{AlCl}_3$ .

Bylo již dlouho známo, že nitrocelulosa se může vysrážet z roztoku ve formě gelu přídavkem práškového kovu, na př. mědi nebo hliníku. Gloor a Spurlin (1936) soudí, že se přitom tvoří sloučeniny nitrocelulosy s práškovým kovem pomocí vedlejších valencí. Zjistili, že čím větší je molekulová váha nitrocelulosy, tím méně práškového kovu stačí přidat, aby způsobil koagulaci gelu.

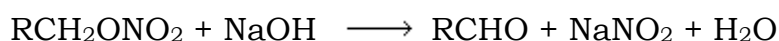
Pamfilov a Šicher (1938) pozorovali, že srážení gelu je tím rychlejší, čím hůře je nitrocelulosa vystabilisována. Podle Vodjakova (1940) je množství kovu nebo kysličníku kovu, vázaného nebo absorbovaného nitrocelulosou ve formě gelu, přibližně úměrné obsahu dusíku v nitrocelulose.

Byl také vysloven názor (de Waele, 1939), že v nitrocelulose reagují s kovovými kysličníky (pigmenty) karboxylové skupiny, které jsou vázány na produkty částečné oxydace celulosy, obsažené v nitrocelulose.

**Hydrolysa a denitrace celulosy.** Přestože je nitrocelulosa ester, nevznikají z ní působením různých hydrolysačních činidel, jako jsou vodné roztoky alkálií, příslušné alkalické dusičnany a celulosa, nýbrž mnoho různých rozkladných produktů celulosy a anorganických látek.

Různí autoři získali z produktů alkalické hydrolysy nitrocelulosy nejrůznější sloučeniny: alkalické dusičnany a dusitany, amoniak, dusík, kyanidy, kysličník uhličitý, kyselinu mravenčí a šťavelovou, hydroxykyseliny (na př. jablečnou, dihydroxymáseľnou), kyselinu malonovou, cukry, hydrocelulosu i jejich nitráty a blíže neidentifikované ketokyseliny a aldehydkyseliny.

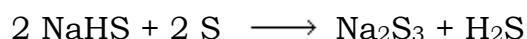
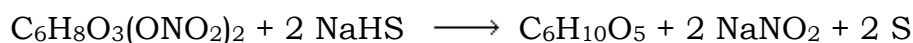
M. Berthelot (1900) navrhl tuto rovnici hydrolysy esterů kyseliny dusičné:



V přítomnosti tuhého hydroxydu sodného může být reakce velmi prudká a může způsobit i vznícení nitrocelulosy. Nitrocelulosa se může hydrolysovat také působením vlhkosti za mírně zvýšené teploty nebo dokonce i za normální teploty (viz stať o rozkladu nitrocelulosy).

Nitrocelulosa se rozpouští v koncentrované kyselině sírové za pomalého rozkladu, při kterém se odštěpuje kyselina dusičná a vzniká ester kyseliny sírové. V koncentrované kyselině dusičné (spec. váha 1,52 g/cm<sup>3</sup>) se nitrocelulosa rozpouští za horka (při 80-90 °C). Dlouhodobé působení velmi zředěné kyseliny dusičné (spec. váha 1,41 g/cm<sup>3</sup>) způsobuje denitraci a vznik oxycelulosy.

Úplné hydrolysy nitrocelulosy bez vzniku narušené celulosy lze dosáhnout působením kyselého sirníku sodného nebo amonného podle reakce



Nitrátové skupiny se odštěpují a redukují se na dusitan sodný. S hlediska kinetiky je to reakce prvního řádu.

Průmyslově se tohoto způsobu denitrace široce používalo k regeneraci celulosy z vláken nitrocelulosového hedvábí (Chardonnet, 1890).

Rasaow a Dörr (1924) zkoumali vliv různých denitračních činidel a zjistili, že denitrace pomocí KHS nebo NH<sub>4</sub>HS probíhá energičtěji v alkoholickém roztoku než ve vodném roztoku. Podle těchto autorů neproběhne denitrace nikdy úplně a vždy zůstane určité množství nitrátových skupin, které lze

dokázat reakcí s difenylaminem, rozpuštěným v koncentrované kyselině sírové (modré zbarvení svědčí o uvolnění kyseliny dusičné a kyslíčků dusíku z nitrátových skupin působením kyseliny sírové).

Nadai (1928) uvádí toto schema mechanismu denitrace nitrocelulosity kyselými sirníky:



Skutečně se při reakci tvoří dusitanové ionty a polysulfidy. Hydrolysační reakce (a) je dost pomalá, jestliže je vyvolávána pouze samotným hydroxydem. Pokud probíhá v přítomnosti iontů  $\text{HS}^-$  (b), je mnohem rychlejší.

Oldham (1925) zjistil, že lze nitrocelulosu denitrovat redukcí železem a zinkem v prostředí kyseliny octové.

Práce mnoha autorů prokázaly, že regenerovaná celulosová hmota může obsahovat 0,5-2 % dusíku. Výtěžnost denitrační reakce je 90-96 %.

Při denitraci nastává částečná degradace celulosy, pravděpodobně vlivem probíhajících oxydačně-redukčních procesů. Skutečně také Rogovin a Šlachover (1935) a po nich Staudinger a jeho spolupracovníci (1937) zjistili, že řetězce regenerované celulosy jsou v průměru o něco kratší než řetězce původní nitrocelulosity.

Rentgenografické výzkumy ukazují, že struktura regenerované celulosy je podobná struktuře hydrocelulosity (t. j. mercerované celulosy).

G. H. Segall a C. B. Purves (1952) zjistili, že působením hydroxylaminu za přítomnosti pyridinu lze z trinitrátu regenerovat vláknitou celulosu.

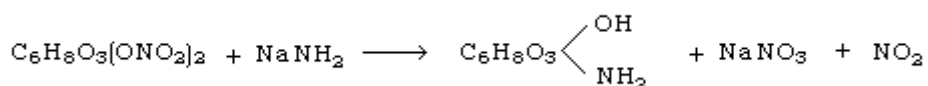
Zajímavou reakcí je nahrazování primárních nitrátových skupin ( $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ) skupinami methyljodidovými ( $-\text{CH}_2\text{J}$ ) vařením nitrocelulosity a roztokem jodidu sodného. V přítomnosti vysoce nitrované celulosy (a 13,2 % N) probíhají současně vedlejší oxydační reakce. Při málo esterifikované celulose vedlejší reakce neprobíhají. Murray a Purves (1940) zkoumali tuto reakci s nitrocelulosou obsahující 2,5-9 % N a zjistili, že nejméně polovina nitrátových skupin má strukturu primárních skupin.

**Jiné reakce nitrocelulosity.** Z ostatních reakcí charakteristických pro nitrocelulosu stojí za zmínku transesterifikace (přeesterifikace) nitrátu celulosy acetanhydridem.

Podle Clementa a Riviéra (1916) lze působením acetanhydridu a kyseliny sírové připravit acetát nebo smíšený acetátnitrát celulosy. Podle novějších prací (na př. Wolfroma, Bowera a Makera, 1951) lze reakci uskutečnit takto:

Nitrát celulosy se rozpustí za chladu v malém množství kyseliny sírové a acetanhydridu a pak se hydrolysuje za studena přebytkem acetanhydridu. Vzniklý acetát celulosy se extrahuje vhodným rozpouštědlem (na př. chloroformem). Jiné metody acetylce nitrocelulosy předpokládají nejdříve redukci, na př. zinkem a chlorovodíkem (která je příčinou denitrace esteru), a pak teprve acetylaci acetanhydridem. Všechny tyto reakce probíhají v jedné fázi.

Novou reakcí je aminace celulosy (Scherer a Field, 1941), která nastává působením natriumamidu nebo kaliumamidu na nitrocelulosu v kapalném amoniaku podle rovnice



Při diazotaci nitrocelulosy se pouze polovina nitrátových skupin substituují aminoskupinou a druhá polovina se hydrolysuje.

Aminocelulosa je žlutočervený hygroskopický prášek, snadno rozpustný ve vodě. Dá se diazotovat a kopulovat s fenoly na červené barvivo.

**Rozklad nitrocelulosy.** Již v letech 1886-1889 studoval experimentálně rozklad nitrocelulosy de Luca. Pozoroval především, že rychlost rozkladu nestálé nitrocelulosy je větší ve vlhkém prostředí. Mimo to zjistil, že se rozklad urychluje působením slunečních paprsků. Nejpomaleji se rozkládá nitrocelulosa. uložená v temnu a za nízké teploty.

Podle klasické práce F. Abela (1866-1867) jsou příčinou špatné stability některých vzorků nitrocelulosy nejen vlastnosti samotné nitrocelulosy, ale i přítomnost určitých nečistot. Jak zjistil Abel, je čistá nitrocelulosa velmi odolná k zahřívání, takže snese působení teploty 65-100 °C po několik měsíců. Zároveň tento autor potvrdil, že přítomnost nízkonitrované celulosy nemá záporný vliv na stabilitu vysokonitrované nitrocelulosy, t. j. na její odolnost k vyšší teplotě.

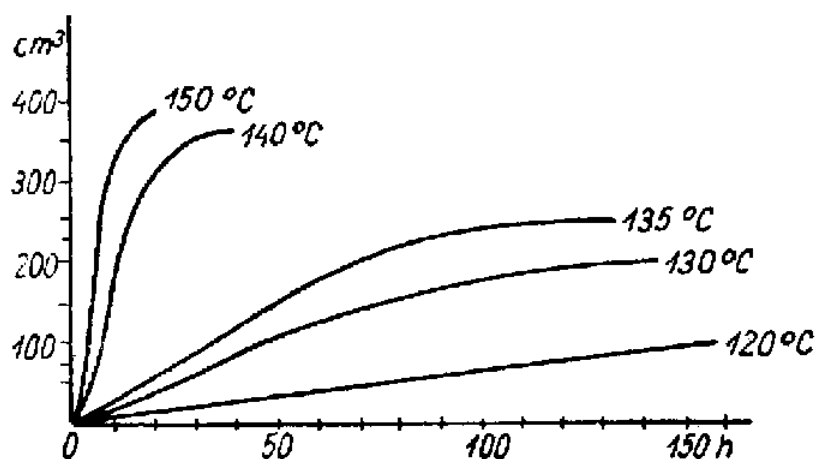
Vieille (1884) soudí, že nízkoesterifikovaná celulosa je méně stabilní než celulosa vysokoesterifikovaná. Svůj názor Vieille zakládá na nestejném chování nitrocelulos různého stupně nitrace ke kyselině solné. Podle jeho zjištění působí kyselina solná již za studena na nízkonitrovanou celulosu, kdežto kolodiová bavlna se rozkládá kyselinou solnou teprve za varu. Nitrocelulosa s 13 % dusíku se musí dlouho vařit, aby se všechnen dusík odštěpil ve formě kysličníku.

Bude-li teplota nitrocelulosy nepřetržitě stoupat (na př. rychlostí 5 °C/min), proběhne při teplotě 180-185 °C rychlý explosivní rozklad - vzbuch. Při velmi pomalém zahřívání bude teplota vzbuchu nižší (asi 165 °C).

Rozkladná reakce působením tepla je reakcí autokatalytickou. Podle výzkumů Willových je rychlost rozkladu úplně čisté nitrocelulosity (při odstraňování produktů rozkladu) konstantní. Neodstraňují-li se rozkladné produkty, rozklad se zrychluje působením kyselých zplodin ( $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Pod teplotou vzbuchu je rozklad dosti pomalý a úplně ustává u dobře vystabilisované nitrocelulosity za normální nebo i mírně zvýšené teploty (30-35 °C). Špatně stabilisovaná nitrocelulosa, obsahující nestálé estery celulosity nebo stopy kyselin, se může rozložit i za normální skladovací teploty, dokonce i explosivně, podobně jako při zahřívání.

Koehler a Marquoyrol (1914-1921) zkoumali produkty rozkladu nitrocelulosity ve vakuu. Rozkladné produkty odstraňovali, aby zabránili vedlejším reakcím a katalytickému působení zplodin rozkladu na nitrocelulosu. Zjistili, že složení při rozkladu uvolněných plynů nezávisí na teplotě a je průměrně (s vyloučením vznikající vody) toto:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| NO . . . . .               | 62,0 % |
| CO <sub>2</sub> . . . . .  | 20,0 % |
| CO . . . . .               | 8,5 %  |
| N <sub>2</sub> O . . . . . | 3,8 %  |
| N <sub>2</sub> . . . . .   | 6,0 %  |



Obr. 61. Závislost objemu plynů uvolněných z nitrocelulosity na době zahřívání (v rozmezí teplot od 120 do 150 °C)

Podle prací Goujonových (1927) se při zahřívání nitrocelulosity v atmosféře CO<sub>2</sub> uvolňuje dusík, hlavně ve formě NO<sub>2</sub> nebo NO. Mimo to vzniká také malé množství N<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>O. Vodík se uvolňuje hlavně jako voda, uhlík jako CO<sub>2</sub> a v menším množství jako CO. Vznikají také stopy uhlovodíků. Probíhá-li rozklad za přístupu vzduchu, přechází samozřejmě NO na NO<sub>2</sub>. Velká část

NO<sub>2</sub> se zpětně pohltí nitrocelulosou a urychluje její rozklad, zvláště za přítomnosti vlhkosti, protože pak reaguje: jako HNO<sub>2</sub> a HNO<sub>3</sub>.

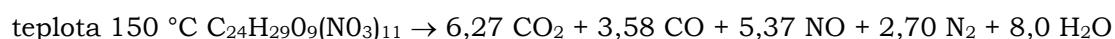
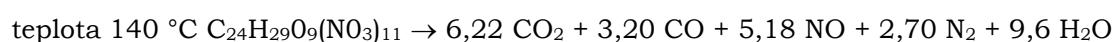
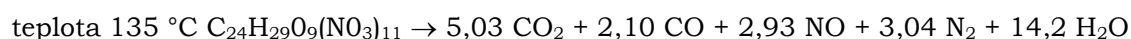
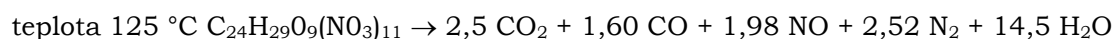
Sapožnikov s Borisovem (1904) a s Jagellovičem (1905) pozorovali uvolňování plynů při rozkladu vysoké nitrocelulosity zahříváním na vzduchu. Jak je vidět z diagramu (obr. 61), závisí množství uvolněných plynných produktů na teplotě zahřívání. Ztráta na váze a objem uvolněných plynů na 1 g vysoké nitrocelulosity jsou uvedeny v tab. 38.

Tabulka 38

### Rozklad nitrocelulosity zahříváním

| Teplota,<br>°C | Doba ohřívání,<br>hodiny | Objem uvolněných<br>plynů, cm <sup>3</sup> | Ztráta na váze,<br>% | Ztráta dusíku,<br>% |
|----------------|--------------------------|--|----------------------|---------------------|
| 125            | 150                      | 162  | 49,7                 | 64                  |
| 135            | 150                      | 236  | 61,8                 | 83                  |
| 140            | 40                       | 310  | 66,5                 | 91                  |
| 150            | 20                       | 325  | 70,2                 | 98                  |

Podle výsledků analýzy plynů navrhli Sapožnikov a Borisov tyto rovnice pro plynné produkty rozkladu:



Jak vidíme, uvolňuje se při vyšších teplotách dusík z nitrocelulosity téměř úplně.

Vandoni (1935) zjistil, že se při zahřívání nitrocelulosity na vzduchu při teplotě 108,5 °C uvolňuje dusík hlavně jako kysličník dusný. Zjistil toto procentové složení v produktech rozkladu :

NO . . . . . 1,89 %

N<sub>2</sub>O . . . . . 13,79 %

N<sub>2</sub> . . . . . 9,03 %

a zbytek tvořily 63,61 % CO<sub>2</sub>, 10,16 % CO a 1,52 % CH<sub>4</sub>.

Vandoni zkoumal také rozkladné produkty vysoce esterifikované (14 % N) nitrocelulosity, uvolňující se při zahřívání na teplotu 130 °C za přítomnosti vody. Zároveň také zkoumal produkty rozkladu nitrocelulosity s 12 % N, vznikající působením zředěné (25 %ní) kyseliny dusičné při teplotě 50 °C.

Složení plynů v procentech v obou případech:

| Teplota                     | H <sub>2</sub> O | NO    | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CO   | CH <sub>4</sub> |
|-----------------------------|------------------|-------|----------------|-----------------|------|-----------------|
| 130 °C                      | 26,57            | 1,05  | 3,96           | 64,43           | 2,70 | 1,29            |
| 50 °C (s HNO <sub>3</sub> ) | 15,39            | 32,23 | 5,01           | 42,13           | 5,24 | 0,00            |

Pravděpodobný mechanismus rozkladu nitrocelulosity teplem navrhl Desmaroux (1932-1934). Desmaroux soudí, že probíhá rozklad trojího druhu:

1. hydrolysa esterových skupin -O-NO<sub>2</sub>,
2. hydrolysa vazeb jednotlivých glukosových jader,
3. vnitřní oxydace jednotlivých glukosových jader, při čemž mohou při oxydaci jednoho jádra zůstat sousední jádra neporušená.

Při zahřívání nitrocelulosity na teplotu 132 °C zjistil Desmaroux, že převládají reakce typu (2) a (3) a pouze 1/3 - 1/12 celkového množství dojde k hydrolyse esterových skupin. Desmaroux stanovil ztráty na váze zkoumané látky a porovnal je se ztrátami dusíku. Ztráta na váze u nitrocelulosity, vypočtená ze ztráty dusíku, je 3-12krát menší než celková ztráta, jak je vidět z tab. 39.

Tabulka 39

| Obsah dusíku<br>v nitrocelulose,<br>% | Zahřívání po dobu 24 hodin<br>(na 132 °C) |       |       | Zahřívání po dobu 32 hodin<br>(na 132 °C) |       |       |
|---------------------------------------|---|-------|-------|---|-------|-------|
|                                       | P   | N     | R     | P   | N     | R     |
|                                       | 13,38                                     | 0,131 | 12,94 | 5,4                                       | 0,093 | 12,86 |
| 12,32                                 | 0,154                                     | 11,77 | 5,4   | 0,269                                     | 11,61 | 7,4   |
| 12,13                                 | 0,245                                     | 11,58 | 8,6   | 0,372                                     | 11,40 | 10,0  |
| 11,71                                 | 0,325                                     | 11,07 | 7,9   | 0,512                                     | 10,86 | 12,2  |

V tab. 39 a 40 je váhová ztráta na 1 g látky označena P; N je obsah dusíku v procentech a R poměr P/No-N, kde No-N je váhová ztráta na 1 g látky, vypočtená ze ztráty dusíku.

Jak lze předpokládat, odštěpují níže esterifikované nitrocelulosity dusík méně než nitrocelulosity výše esterifikované.

Kromě uvedených tří základních typů rozkladných reakcí nitrocelulosity předpokládá Desmaroux sekundární reakce. Jejich příčinou je to, že kysličníky dusíku s vodní parou působí na látku jako kyselina dusičná a dusitá. Zahříváním nitrocelulosity se zředěnou kyselinou dusičnou na teplotu 40 °C zjistil Desmaroux, že hydrolysační reakce spojené s oxydačními reakcemi jsou zde již mnohem silnější a způsobují 1/2 - 1/4 celkových ztrát (tab. 40).

Tabulka 40

| Obsah dusíku<br>v nitrocelulose,<br>% | HNO <sub>3</sub><br>% | Zahřívání po dobu 24 hodin<br>(na 40 °C) |       |       | Zahřívání po dobu 72 hodin<br>(na 40 °C) |       |       |
|---------------------------------------|-----------------------|--|-------|-------|--|-------|-------|
|                                       |                       | P  | N     | R     | P  | N     | R     |
|                                       |                       | 13,38                                    | 25    | 0,012 | 13,25                                    | 1,63  | 0,014 |
|                                       | 45                    | 0,058                                    | 12,60 | 1,39  |  |       |       |
| 12,13                                 | 25                    | 0,000                                    | 11,93 | -     | 0,029                                    | 11,72 | 1,42  |
|                                       | 45                    | 0,265                                    | 10,09 | 2,76  |  |       |       |

V jednom případě byla zjištěna denitrace nitrocelulosity bez pozorovatelné ztráty na váze. Svědčí to o velmi snadné denitraci zkoumané nitrocelulosity (s malým obsahem dusíku -12,13 %). Pozorování souhlasí s dříve uvedeným názorem Vieilleovým, že se varem s kyselinou lépe rozkládá nízká nitrocelulosa <sup>1)</sup>.

**Rozklad nitrocelulosity působením světla.** O vlivu slunečního světla a ultrafialových paprsků na viskozitu nitrocelulosových roztoků bylo pojednáno již dříve (str.157). Osvětlení nitrocelulosity způsobuje nejen zmenšení polymeračního stupně, ale i rozklad spojený s denitrací. D. Berthelot a Gaudechon (1911-1912) studovali vliv ozařování ultrafialovými paprsky na nitrocelulosu. V rozkladných produktech našli kysličník uhelnatý, uhličitý, dusík a kysličníky dusíku. A. Kraus (1915) zjistil, že se nitrocelulosa, obsahující 11,74 % N, denitruje 48hodinovým ozařováním na obsah 10,81 % N.

Urbański a Malendowicz (1938) zkoumali rychlost rozkladu nitrocelulosity ultrafialovým zářením. Z naměřených hodnot vyplývá (Urbański, 1947), že



nitrocelulosa s obsahem dusíku 13,3 % se rozkládá rychlostí úměrnou exponenciálně, kdežto nitrocelulosa s malým obsahem dusíku (11,9 % N) se rozkládá rychlostí přibližně lineární. Poněkud jiné výsledky publikovali Oguri, Takei a Fujita (1939). Naměřili pokles obsahu dusíku v nitrocelulose po třech hodinách ozařování o 1,0 % N a po osmi hodinách o 1,95 % N.

Rovněž je známo žloutnutí nitrocelulosity nebo nitrocelulosového filmu dlouhodobým působením slunečního světla.

Nejednou bylo zjištěno, že některé plísně, na př. **Aspergillus**, se mohou rozmnožovat ve vlhké nitrocelulose. Tento problém po prvé soustavně zkoumal Bokorny (1896). Zjistil, že se plísně rozmnožují na půdě z nitrocelulosity suspendované v roztoku minerálních solí. Bokorny vyslovil názor, že nitrocelulosa dodává plísním potřebný uhlík a možná i dusík. Z toho pramenily obavy (na př. Sy, 1903), že denitrifikační bakterie mohou způsobit rozklad nitrocelulosity.

Další výzkumy (Malenkovič, 1908 a Jacqué, 1910) ukázaly, že potravou plísní a mikroorganismů jsou pouze rozpuštěné minerální soli a že organismy nemohou způsobit rozklad nitrocelulosity. Mohou však vést ke vzniku různých organických sloučenin (na př. kyselin), které mohou zhoršovat stabilitu nitrocelulosity a ostatních esterů kyseliny dusičné.

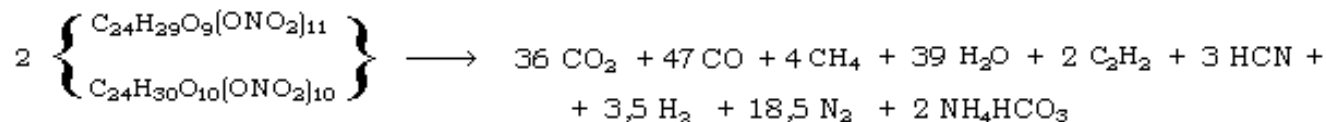
---

<sup>1)</sup> Niže esterifikovaná nitrocelulosa.

Bylo také zjištěno, že lze nitrocelulosu uchránit před plísněmi přísadou menšího množství sublimátu. Na počátku našeho století se tohoto způsobu určitou dobu používalo - zvláště u zásilek nitrocelulosity do tropů. Protože se však zjistilo, že sublimát maskuje rozkladné produkty při Abelově zkoušce a znesnadňuje tak zjišťování špatné stabilisace nitrocelulosity, bylo od tohoto způsobu upuštěno (zvláště o tom bude pojednáno ve III. díle).

## Výbušinářské vlastnosti nitrocelulosy

Kast, 1921 uvádí tyto rozkladné rovnice a fyzikální konstanty nitrocelulosy, obsahující 13,1 % N:

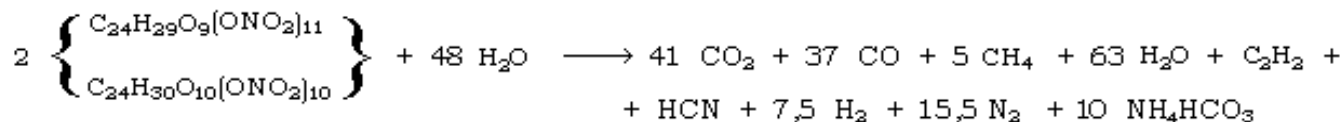


Výbuchové teplo  $Q = 1025 \text{ kcal/kg}$ ,

Objem plynů  $V_o = 765 \text{ l/kg}$ ,

Výbuchová teplota  $t = 3100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pro stejnou nitrocelulosu s 16 % vody má rovnice tvar :



$Q = 875 \text{ kcal/kg}$

$V_o = 720 \text{ l/kg}$

$t = 2260 \text{ }^\circ\text{C}$

**Explosivní rozklad nitrocelulose (podle Miluse)**

| Výsledky  | Obsah dusíku v nitrocelulose |        |         |        |         |
|---|------------------------------|--------|---------|--------|---------|
|   | 12,62 %                      | 13,0 % | 13,15 % | 13,2 % | 13,45 % |
| <i>Výbuchové teplo :</i>                                  |                              |        |         |        |         |
| Q cal/g (H <sub>2</sub> O kapalná)                        | 973                          | 1025   | 1046    | 1055   | 1096    |
| Q cal/g (H <sub>2</sub> O pára)                           | 865                          | 925    | 946     | 955    | 955     |
| <i>Objem plynů :</i>                                      |                              |        |         |        |         |
| V <sub>0</sub> cm <sup>3</sup> /g (H <sub>2</sub> O pára) | 900                          | 880    | 874     | 868    | 857     |
| <i>Složení plynů :</i>                                    |                              |        |         |        |         |
| H <sub>2</sub> O (kapalná)                                |                              |        |         |        |         |
| CO <sub>2</sub>   | 21,2                         | 23,8   | 24,3    | 24,5   | 27,0    |
| CO  | 45,9                         | 43,9   | 43,7    | 43,5   | 41,0    |
| H <sub>2</sub>  | 18,7                         | 17,3   | 16,7    | 16,5   | 16,1    |
| CH <sub>4</sub>   | 0,4                          | 0,4    | 0,4     | 0,4    | 0,3     |
| N <sub>2</sub>  | 13,8                         | 14,6   | 14,9    | 15,1   | 15,6    |
| <i>Výbuchová teplota :</i>                                |                              |        |         |        |         |
| t °C  | 2840                         | 3025   | 3095    | 3130   | 3245    |
| <i>Složení plynů vypočtené pro t °C :</i>                 |                              |        |         |        |         |
| CO <sub>2</sub>   | 10,5                         | 13,9   | 14,3    | 14,4   | 16,0    |
| CO  | 43,8                         | 40,8   | 40,5    | 40,2   | 38,6    |
| H <sub>2</sub>  | 9,5                          | 9,6    | 9,2     | 9,0    | 7,9     |
| N <sub>2</sub>  | 11,1                         | 11,7   | 11,9    | 12,1   | 12,5    |
| H <sub>2</sub> O  | 25,1                         | 24,0   | 24,1    | 24,3   | 25,0    |

Těž nitrocelulosa v suchém stavu, lisovaná na hutnotu 1,30, dává detonační rychlost 6300 m/s a výduť v olověném bloku 375 cm<sup>3</sup>. Vlhká nitrocelulosa s 16 % vody detonuje rychlostí 6800 m/s a v olověném bloku dává výduť 280 cm<sup>3</sup>.

Milus (1937) zkoumal explosivní rozklad nitrocelulosu s různým obsahem dusíku a publikoval experimentální a vypočtené hodnoty (viz tab. 41).

Roux a Sarrau (1873) uvádějí na základě starších výzkumů výbuchové teplo pro vysokou nitrocelulosu 1056 kcal/kg, tedy hodnotu shodující se v podstatě s výsledky již uvedenými. Podle Taylora a Halla (1947) se výbuchové teplo nitrocelulosu, obsahujících 12,1 - 12,3 % N, pohybuje v rozmezí od 883,5 do 929,5 kcal/kg. Rozdíly jsou způsobeny růzností experimentálních podmínek a vznikem různých produktů exploze.

Spalná tepla a z nich vypočtená slučovací tepla pro nitrocelulosu s různým obsahem dusíku jsou uvedena v tab. 42.

Tabulka 42

### Spalná a slučovací tepla nitrocelulosu

| Obsah dusíku,<br>% | Spalné teplo,<br>kcal/kg | Slučovací teplo,<br>kcal/kg | Autor          |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------|
| 7,66               | 3071                     | 958,9                       | Tomioka        |
| 10,14              | 2717                     | 804,1                       | Tomioka        |
| 11,06              | 2612                     | 742,3                       | Tomioka        |
| 12,45              | 2434                     | 645,2                       | Tomioka        |
| 12,88              | 2390                     | 616,5                       | Tomioka        |
| 13,53              | 2236                     | 594                         | Lenze a Rubens |
| 13,58              | 2286                     | 568,7                       | Tomioka (1932) |
| 13,92              | 2239                     | 513                         | Lenze a Rubens |
| 14,12              | 2208                     | 504                         | Lenze a Rubens |

Jessup a Prosen (1950) navrhli pro výpočet spalného tepla ( $\Delta H_{\text{spal.}}$ ) a slučovacího tepla ( $\Delta H_{\text{sluč.}}$ ) nitrocelulosy na základě obsahu dusíku tyto rovnice:

$$\Delta H_{\text{spal.}} = 4176,70 + 14\,126 f' \text{ cal/g nitrocelulosy}$$

$$\Delta H_{\text{sluč.}} = -5896,88 + 26\,178 f' \text{ cal/g nitrocelulosy}$$

Zde  $f'$  je hmota dusíku v nitrocelulose, vypočtená za podmínky, že hmota nitrocelulosy je rovna 1. Vzorci platí pro hodnoty  $f'$  od 0,115 do 0,135.

Nitrocelulosa je velmi snadno zápalná. Hoří velmi rychle, ale nedetonuje. K detonaci může dojít teprve při hoření většího množství nitrocelulosity v uzavřeném prostoru. Rychlost hoření závisí na druhu nitrocelulosity (stupni esterifikace, rozmělnění atd.) a na obsahu vlhkosti. Suchá nitrocelulosa je neobyčejně zápalná a velmi nebezpečná. Jemnější rozmělnění zmenšuje hořlavost, protože se zvětší nábojová hustota za daného tlaku. Zvětšení obsahu dusíku usnadňuje hoření nitrocelulosity.

Pro bezpečnost dopravy má nitrocelulosa, určená k přepravě, obsahovat zpravidla 25-30 % vody. Ve skutečnosti je nitrocelulosa bohatá na dusík zápalná dokonce i při obsahu 40 % H<sub>2</sub>O. Zvětšení obsahu vody nad 30 % se však nsnadno dosahuje, poněvadž nitrocelulosa takové množství vody nepohltí.

Kolodiová bavlna, používaná civilním průmyslem (laky, celuloid atd.), se může dopravovat zvlhčená ethanolem, propanolem nebo butanolem, podle toho, který z nich bude tvořit součást rozpouštědla při dalším zpracování.

## Esterifikace celulosy

### Esterifikace kyselinou dusičnou

První pokusy esterifikovat celulosu kyselinou dusičnou byly založeny na působení kyseliny dusičné na celulosu, bez odvodňujícího činidla. Vieille (1882) pozoroval, že při esterifikaci samotnou kyselinou dusičnou roste rychlost reakce a obsah dusíku v nitrocelulose s koncentrací kyseliny dusičné.

|                                  |      |      |      |       |       |       |       |
|----------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Koncentrace HNO <sub>3</sub> , % | 77,3 | 80,8 | 83,5 | 87,0  | 89,6  | 92,1  | 95,1  |
| Obsah dusíku v nitrocelulose, %  | 6,85 | 8,07 | 8,78 | 10,33 | 11,53 | 12,23 | 12,68 |

Nitrací celulosy samotnou kyselinou dusičnou se nepodařilo připravit nitrocelulosu s větším obsahem dusíku než 12,7 %. Při použití kyseliny s koncentrací pod 77 % dojde k částečnému rozpuštění produktu.

Toto částečné rozpouštění produktu v kyselině vysvětluje Vieille rozpouštěním esterifikačních produktů, které se působením poměrně zředěné kyseliny dusičné oxydovaly a hydrolysovaly. Hydrolysa a oxydace probíhají tím obtížněji, čím je kyselina dusičná koncentrovanější a čím více hydroxylových skupin bylo esterifikováno. Zdá se, že nitrátové skupiny brání vedlejším reakcím.

Podle údajů zjištěných mnoha autory se předpokládá, že esterifikační schopnosti má kyselina dusičná o koncentraci vyšší než 65 %. Kyselina s 65

%ní koncentrací (spec. váha 1,14 g/cm<sup>3</sup>) vytváří s celulosou adiční produkty. Isoloval je Knecht (1896 až 1904). Po odstranění mechanicky vázané kyseliny zjistil, že adiční produkt obsahuje kyselinu dusičnou v množství 7,7 % N, což odpovídá přibližně jedné skupině -O-NO<sub>2</sub> na jeden glukosový zbytek. Z adiční sloučeniny se uvolňuje kyselina dusičná ovlhčením vodou. Na základě toho vyslovil Knecht názor, že jde o velmi labilní ester celulosy s kyselinou dusičnou. Podle Häussermanna (1910) jde spíše o nestálý adiční produkt.

Regenerovaná celuloza z adičního produktu může být slabě esterifikována (0,5 - 2,2 % N). Produkt sám má velmi podobné vlastnosti jako hydroceluloza: lesklá vlákna, zvýšenou hygroskopičnost a větší reaktivitu.

Hess a Katz (1926) zjistili rentgenometricky, že adiční produkt má pravděpodobně formuli C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.HNO<sub>3</sub>.

Sloučenina dává specifický rentgenogram, nepodobající se spektru celulosy. Na základě svého studia došli uvedení autoři k názoru, že adiční sloučenina vzniká působením kyseliny dusičné o koncentraci do 86 %. Není vyloučeno, že kromě jmenované sloučeniny vzniká ještě komplex celulosy s hydrátem kyseliny dusičné C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.

Konečně existují určitá fakta, svědčící o tom, že adiční sloučenina se tvoří přechodně během prvního stadia esterifikace směsí kyseliny dusičné a sírové.

Skutečnost, že nitrací samotnou kyselinou dusičnou nelze připravit nitrocelulosu s velkým obsahem dusíku, se vysvětluje tím, že kyselina dusičná i velmi koncentrovaná způsobuje botnání vláken celulosy, což brzdí difuzi kyseliny hmotou vlákna. Naproti tomu zkoušky esterifikace celulosy směsí kyseliny dusičné a sírové ukázaly, že přítomnost kyseliny sírové potlačuje botnání a esterifikace probíhá rovnoměrněji.

Lze také nitrovat částečně již znitrovanou celulosu samotnou kyselinou dusičnou. Na př. použijeme celulosy částečně znitrované parami kyseliny dusičné, poněvadž se tak při nitraci vyhneme botnání.

### **Esterifikace směsí kyseliny dusičné a sírové**

První pokusy esterifikovat celulosu směsí kyseliny dusičné se sírovou uskutečnil již Vieille. Zjistil, že zvyšování koncentrace kyseliny sírové ve směsi zpomaluje reakční rychlost esterifikace.

Rychlost esterifikace celulosy závisí na vlastní chemické reakční rychlosti esterifikace a na rychlosti difuze nitrační kyseliny do vláken celulosy.

Atsuki a Ishiwara (1928) zjistili, že rychlost difuze a esterifikace si řádově odpovídá a že difuze je poněkud rychlejší.

Podle Sakurady (1932-1936) se esterifikuje bělená celulóza rychleji než nebělená, poněvadž difuze běleným materiálem je rychlejší. Esterifikace byla prováděna za teploty 0 °C směsí kyseliny dusičné (spec. váha 1,52 g/cm<sup>3</sup>) a kyseliny sírové (spec. váha 1,84 g/cm<sup>3</sup>) v poměru 1 : 2. Výsledky jsou sestaveny v tab. 43.

Tabulka 43

### Výsledky esterifikace bělené a nebělené celulózy (podle Sakurady)

| Bělená celulóza (z ramie) |                                 |   | Nebělená celulóza (z ramie) |                                 |   |
|---------------------------|---------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|---|
| Doba esterifikace, s      | Obsah dusíku v nitrocelulóze, % | Počet nitrátových skupin na jednu C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> | Doba esterifikace, s        | Obsah dusíku v nitrocelulóze, % | Počet nitrátových skupin na jednu C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> |
| -                         | -                               | -   | 15                          | 1,53                            | 0,20  |
| 45                        | 3,18                            | 0,42  | 45                          | 2,11                            | 0,27  |
| 90                        | 3,91                            | 0,52  | 90                          | 2,71                            | 0,35  |
| 300                       | 5,63                            | 0,78  | 300                         | 4,55                            | 0,61  |
| 600                       | 7,67                            | 1,18  | 599                         | 5,86                            | 0,82  |
| 1800                      | 11,07                           | 2,00  | 1800                        | 9,08                            | 1,49  |
| 3600                      | 12,65                           | 2,48  | 3600                        | 11,82                           | 2,20  |
| 18000                     | 13,85                           | 2,89  | 18000                       | 13,80                           | 2,87  |

První rozsáhlejší práce o závislosti obsahu dusíku v nitrocelulóze na složení nitrační směsi pocházejí od Bruleye (1895 až 1896).

Lunge se svými spolupracovníky (1899-1901) zkoumal vliv složení nitrační směsi a vliv teploty esterifikace (v rozmezí od 0 do 80 °C) na obsah dusíku v nitrocelulóze, obsah neesterifikované celulózy, výtěžek, rozpustnost produktů ve směsi alkoholu s etherem a konečně na viskozitu acetonického roztoku. Jako suroviny používal lintersu <sup>1)</sup>.

Výsledky těchto prací také potvrdily, že nitrocelulóza s větším obsahem dusíku než 13,5 % není stálá a snadno se rozkládá (jak bylo již dříve uvedeno).

Nitrocelulózu s 13,5 % N lze připravit esterifikací směsmi kyseliny sírové a dusičné různého složení, které obsahují až 13 % vody. Z toho vyplývá poznatek praktické ceny, že se pro dosažení maximálního obsahu dusíku v nitrocelulóze nemusí používat vysoce koncentrovaných nitračních směsí (tab. 44).

Pro nitrační směsi, ve kterých je poměr  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  konstantní, klesá obsah dusíku v nitrocelulose s rostoucím obsahem vody (obr. 62). Při obsahu nad 13 % vody v nitrační směsi se zmenšuje obsah dusíku, reakce se zpomaluje a do určité míry se zvětšuje rozpustnost produktu.

<sup>1)</sup> Linters je krátkovláknitý zbytek na tobolkách bavlníku.

Tabulka 44

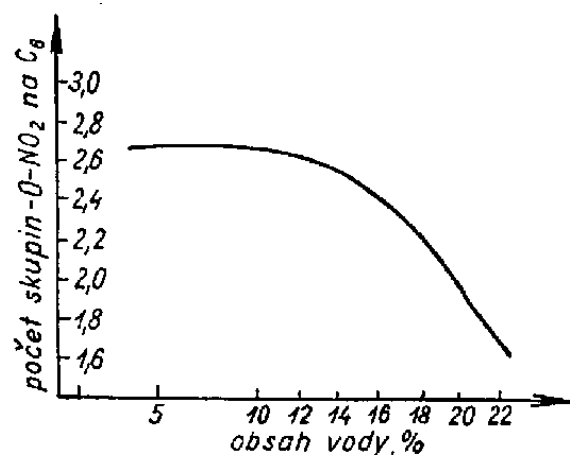
### Výsledky esterifikace celulosy nitračními směsmi různého složení (podle Lungeho)

| Číslo směsi | Složení nitrační směsi, % |                |                      | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % | Výtěžek,<br>% |
|-------------|---------------------------|----------------|----------------------|------------------------------------|---------------|
|             | $\text{H}_2\text{SO}_4$   | $\text{HNO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |                                    |               |
| 1           | 60,00                     | 27,43          | 12,57                | 13,62                              | 173           |
| 2           | 62,10                     | 25,79          | 12,11                | 13,75                              | 174           |
| 3           | 62,95                     | 24,95          | 12,10                | 13,83                              | 175           |
| 4           | 63,72                     | 25,31          | 10,97                | 13,75                              | 175           |
| 5           | 64,56                     | 24,65          | 10,79                | 13,71                              | 175           |
| 6           | 68,02                     | 25,28          | 5,70                 | 13,76                              | -             |
| 7           | 64,55                     | 26,55          | 8,88                 | 13,72                              | 173           |
| 8           | 63,35                     | 25,31          | 11,34                | 13,92                              | 173           |
| 9           | 75,33                     | 22,80          | 1,87                 | 13,53                              | 176           |
| 10          | 74,16                     | 22,12          | 3,72                 | 13,51                              | 175           |
| 11          | 72,97                     | 21,63          | 5,40                 | 13,57                              | -             |
| 12          | 69,90                     | 20,45          | 9,65                 | 13,64                              | 177           |
| 13          | 68,31                     | 20,49          | 11,20                | 13,61                              | 176           |
| 14          | 67,43                     | 19,37          | 13,20                | 13,25                              | 172           |
| 15          | 67,32                     | 32,53          | 0,15                 | 13,62                              | 176           |
| 16          | 65,41                     | 31,34          | 3,25                 | 13,57                              | 175           |
| 17          | 63,75                     | 30,80          | 5,45                 | 13,63                              | 176           |
| 18          | 60,68                     | 29,31          | 10,01                | 13,68                              | 176           |

Při obsahu 25-27 % vody vzniká již ve značném množství hydrocelulosa a oxycelulosa. Zmenšuje se tím výtěžek a zároveň klesá obsah dusíku v esterifikovaném produktu pod mez praktické použitelnosti.



Mnoho badatelů věnovalo pozornost tomu, že bezvodá směs poskytuje nižší nitrocelulosu než směs s malým obsahem vody. Na př. Rassow a Bongé (1908) dosáhli největšího obsahu dusíku v nitrocelulose použitím nitrační směsi s 9 až 10 % vody. Další zmenšování obsahu vody nemá na obsah dusíku vliv, ale zpomaluje reakční rychlost. Na př. Bezvodou směsí obsahující  $H_2SO_4$  a  $HNO_3$  v poměru 1:1 lze dosáhnout obsahu 13,2-13,5 % dusíku teprve po 12 hodinách, kdežto stejná směs s vodou dovoluje zkrátit esterifikaci na 45-60 minut.



Obr. 62.

Vliv obsahu vody v nitrační směsi na stupeň esterifikace celulosy

Schiemann a Kühne (1934) potvrdili, že větší obsah vody v nitrační směsi podporuje esterifikaci. Zjistili, že skoro bezvodá směs, složená z 26,6 %  $HNO_3$ , 76,6 %  $H_2SO_4$  a 0,8 %  $H_2O$ , poskytla produkt s 12,9 % dusíku, kdežto po přidavku vody do 3,5 % vzrostl obsah dusíku na 13,5.

Příčiny tohoto zjevu nejsou dostatečně jasné. Zdá se pravděpodobné, že bezvodé kyseliny způsobují příliš silné botnění povrchu vláken celulosy, takže nitrační kyselina nesnadno proniká do jejich hmoty.

Schiemann a Kühne také zjistili, že změna obsahu vody v nitrační směsi v rozmezí od 3,5 do 13,5 % nezpůsobuje větší změnu v obsahu dusíku.

Lunge studoval také vliv poměru  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  na rychlost reakce. Potvrdil dřívější pozorování Vieilleovo, že zvětšení množství  $H_2SO_4$  zpomaluje reakční rychlost. Tak na př. maximálního stupně esterifikace se dosáhne:

při poměru  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  = 1 po 0,5 hodině

$H_2SO_4$  :  $HNO_3$  = 3 po 3  
hodinách

$H_2SO_4$  :  $HNO_3$  = 8 po 30  
dnech

Největšího obsahu dusíku se dosáhne při zachování poměru  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  v rozmezí od 1/4 do 3/4.

Při dalším zvětšení hodnoty poměru  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  se zmenšuje obsah dusíku v nitrocelulose a při  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  = 8 zůstává velká část celulosy neesterifikována. Zmenší-li se naopak obsah  $H_2SO_4$ , poklesne velmi značně i obsah dusíku (tab. 45 a 46).

Tabulka 45

| Složení nitrační směsi, %      |                  |                  | Obsah dusíku,<br>% | Rozpustnost ve<br>směsi alkoholu<br>s etherem, % | Výtěžek,<br>% |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|--|---------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O |                    |  |               |
| 45,31                          | 49,07            | 5,62             | 13,65              | 1,50   | 177,5         |
| 42,61                          | 46,01            | 11,38            | 13,21              | 5,40   | 176,2         |
| 41,03                          | 44,45            | 14,52            | 12,76              | 22,00  | -             |
| 40,66                          | 43,85            | 15,49            | 12,58              | 60,00  | 167,0         |
| 40,14                          | 43,25            | 16,61            | 12,31              | 99,14  | 159,0         |
| 39,45                          | 42,73            | 17,82            | 12,05              | 99,84  | 153,0         |
| 38,95                          | 42,15            | 18,90            | 11,59              | 100,02   | 156,5         |
| 38,43                          | 41,31            | 20,26            | 10,93              | 99,82  | 144,2         |
| 37,20                          | 40,30            | 22,50            | 9,76               | 74,22  | 146,0         |
| 33,72                          | 39,78            | 23,50            | 9,31               | 1,15   | 138,9         |
| 35,87                          | 38,83            | 25,30            | 8,40               | 0,61   | 131,2         |
| 34,41                          | 37,17            | 28,42            | 6,50               | 1,73   | -             |

Tabulka 46

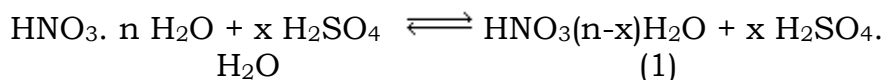
| Poměr<br>HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Po 1/2 hodině                             |               | Po 24 hodinách        |               | Po 15 dnech        | Po 30 dnech   |
|--|---|---------------|-----------------------|---------------|--------------------|---|
|  | Obsah<br>dusíku,<br>%                     | Výtěžek,<br>% | Obsah<br>dusíku,<br>% | Výtěžek,<br>% | Obsah dusíku,<br>% | Obsah dusíku,<br>%                                    |
| 1 : 1  | 12,58                                     | 162,75        |                       |               |                    |   |
| 1 : 2  | 13,25                                     | 174,14        |                       |               |                    |   |
| 1 : 3  | 12,72                                     | 166,14        | 13,40                 | 176,44        |                    |   |
| 1 : 5  | 8,14                                      | 130,88        | 13,10                 | 166,60        | 12,74              |   |
| 1 : 8  | 24,44 %<br>neesterifikované<br>celulosity | po 3 dnech    |                       |               |                    | 11,70   |
|  |   | 10,86         | 151,6                 |               |                    | výtěžek 152 %, zbytek neznitrované celulosy je 4,48 % |

Konečně také zvětšení obsahu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v nitrační směsi zmenšuje chemickou stabilitu produktu (pravděpodobně vlivem vzniku nestálých sulfoesterů celulosy).

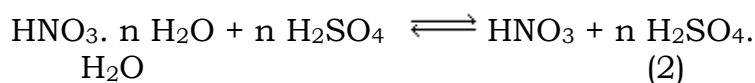
Při změně esterifikační teploty v rozmezí od  $0\text{ }^\circ\text{C}$  do  $80\text{ }^\circ\text{C}$  zjistil Lunge tyto zákonitosti:

1. rychlost reakce značně vzrůstá s teplotou,
2. za teplot nad  $40\text{ }^\circ\text{C}$  klesá obsah dusíku v nitrocelulose a v rozmezí  $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  zůstává nezměněn
3. se zvyšováním teploty se zmenšuje výtěžek (rozklad produktu),
4. za vyšší teploty se zvětšuje rozpustnost, ale viskozita roztoku se zmenšuje. Prvním pokusem vytvořit theorii esterifikace celulosy byla práce Sapožnikovova (1904-1905). Autor především objasňuje úlohu kyseliny sírové v procesu esterifikace. Sapožnikovova theorie byla vyložena již dříve (díl I.). Omezíme se zde proto na shrnutí předpokladů, o které se Sapožnikov opírá.

Kyselina sírová je látkou, která váže vodu v nitrační směsi. Přitom vzniká hydrát  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (nebo vyšší hydráty obecného vzorce  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ). Protože kyselina dusičná má, rovněž schopnost tvořit hydráty, ustavila by se v nitrační směsi rovnováha podle rovnice



S přidáváním kyseliny sírové do směsi ztrácí kyselina dusičná postupně vodu. poněvadž afinita  $\text{H}_2\text{SO}_4$  k vodě je větší než afinita  $\text{HNO}_3$ . Když se počet molů kyseliny sírové rovná počtu molů vody, t. j.  $n = x$ , ztratila by kyselina dusičná vodu úplně. Rovnice (1) by nabyla tvaru (2) :



Podle Sapožnikova přítomnost bezvodé kyseliny dusičné  $\text{HNO}_3$  (2) ve směsi zajišťuje nejintenzivnější průběh esterifikace. Při použití menšího množství kyseliny sírové vznikají hydráty kyseliny dusičné, které nejsou prakticky schopné esterifikovat celulosu.

Studium napětí par  $\text{HNO}_3$  v trojných směsích  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  umožnilo Sapožnikovovi vyslovit hypotézu o závislosti mezi napětím par  $\text{HNO}_3$  a formou, v jaké se kyselina dusičná ve směsi vyskytuje. Hlavně jde o to, že maximum tence par odpovídá bezvodé  $\text{HNO}_3$ ; menší tensi má  $\text{HNO}_3$  ve formě hydrátu  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a ještě menší tensi má hydrát  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Když Sapožnikov vynesl graficky závislost napětí par  $\text{HNO}_3$  a závislost schopnosti esterifikovat celulosu na složení nitrační směsi, pozoroval, že tvar křivek napětí par  $\text{HNO}_3$  i esterifikovaného stupně nitrocelulosity je téměř stejný.

To umožnilo autorovi vyslovit názor ze esterifikační schopnost směsi kyselin závisí na napětí par  $\text{HNO}_3$  v nich (obr. 63, 64 a 65). Sapožnikovova hypotéza byla celkem odmítnuta, nicméně jeho experimentální výsledky mají velkou hodnotu.

Na základě tensí par učinil Sapožnikov závěr, že největšího obsahu dusíku se dosáhne esterifikací směsí tohoto složení:

$\text{HNO}_3$  . . . . . 24,3 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 65,8 %

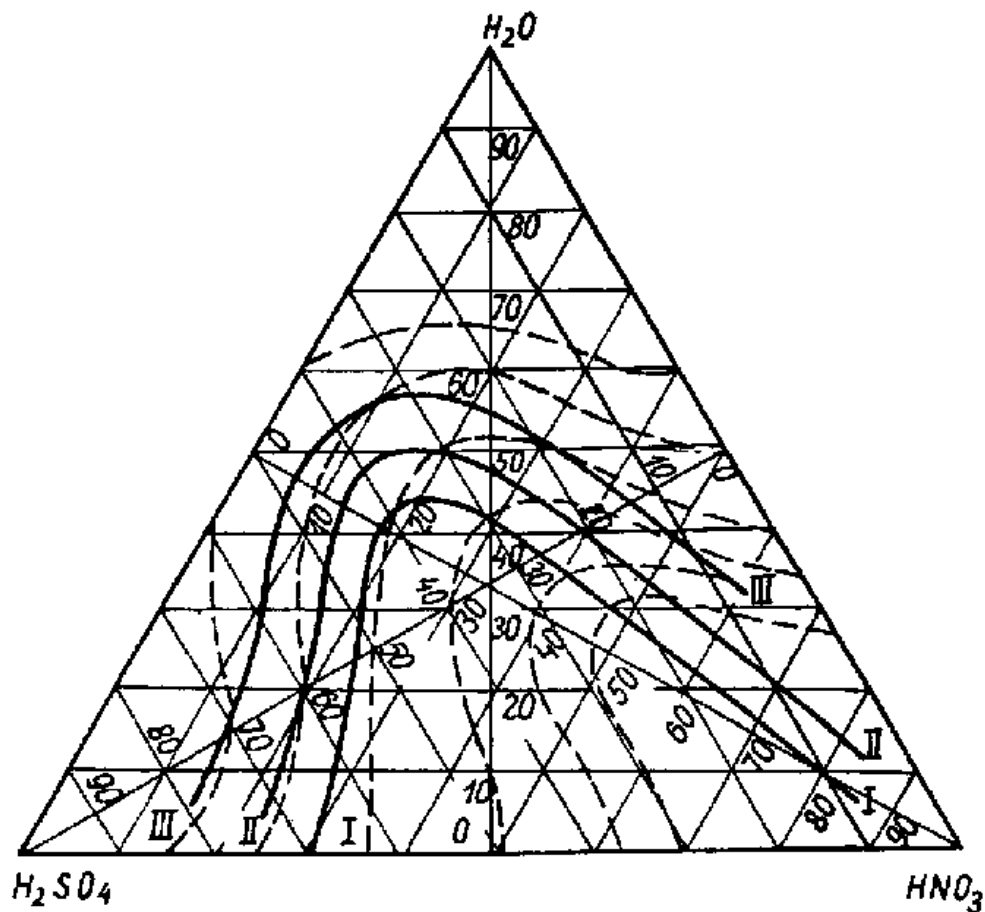
$\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 9,9 %

V podstatě se tento závěr shoduje s experimentálními údaji zjištěnými Lungem (tab. 44). Podle nich lze dosáhnout obsahu dusíku 13,92 % použitím kyseliny tohoto složení:

$\text{HNO}_3$  . . . . . 25,3 %

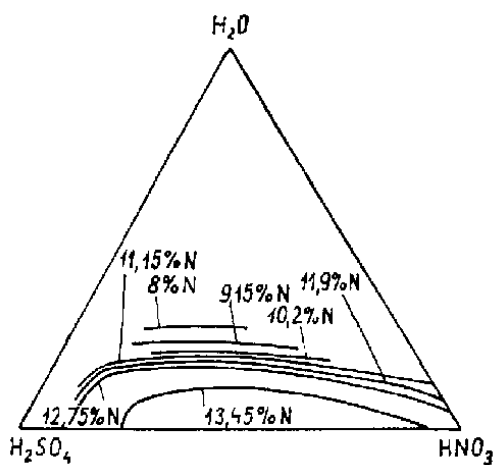
$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 63,4 %

$\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 11,3 %

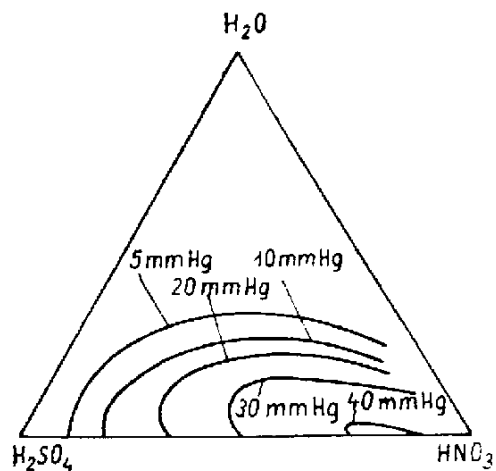


Obr. 63. Sapožnikovův diagram pro nitrační směsi (v molových procentech):

oblast pod křivkou I - silně esterifikující směsi, oblast mezi křivkou I a II - slabě esterifikující směsi, oblast mezi křivkami II a III - slabě esterifikující směsi, oblast nad křivkou III - neesterifikující, pouze oxydující směsi (čárkované jsou vyznačeny křivky charakterisující napětí par kyseliny dusičné v mm Hg)



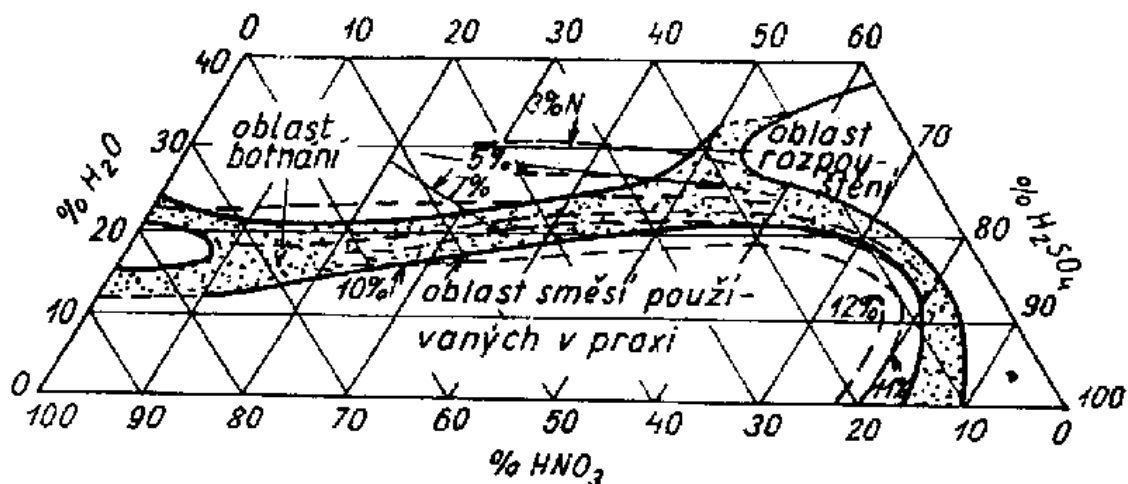
Obr. 64. Křivky stejného esterifikačního stupně celulosy, dosaženého nitračními směsami, jejichž složení je vyjádřeno váhovými procenty



Obr. 65. Křivky tense par  $\text{HNO}_3$  v nitračních směsích (složení ve váhových procentech)

Sapožnikovův diagram byl později doplněn (Miles a Milbourn, 1930) vyznačením oblastí (bohatých vodou nebo velmi bohatých na kyselinu sírovou), ve kterých celuloza při esterifikaci botná, oblastí (velmi bohatých na kyselinu sírovou), ve kterých se celuloza rozpouští bez esterifikace a oblastí prakticky používaných směsí (obr. 66).

Farmer (1931), vycházející z Hantzschovy teorie, že je kyselina dusičná při velkých koncentracích ve formě pseudokyseliny  $\text{NO}_2\text{OH}$ , předpokládá, že při esterifikaci (podobně jako při nitraci) je aktivním činidlem pseudoforma kyseliny dusičné.



Obr. 66. Doplňovaný Sapoznikovův diagram udávající závislost obsahu dusíku v nitrocelulose na složení nitrační směsi

Kyselina sírová esterifikuje obtížně nitrocelulosu proto, že nespolehlivě přechází v pseudoformu. V koncentrované směsi kyseliny dusičné a sírové by vznikl nitroniumsulfát a tím by se zmenšovala koncentrace pseudoformy kyseliny dusičné. Ve stoprocentní kyselině dusičné by existoval nitroniumnitrát a tedy opět sůl nepůsobící esterifikačně. Tak vysvětlil Farmer známý fakt, že esterifikační schopnost koncentrované směsi kyselin nebo koncentrované kyseliny dusičné je menší než u kyselin obsahujících vodu. Ve směsích s přibližně 10 % vody by byla koncentrace pseudokyseliny dusičné co největší.

Berl a jeho spolupracovníci (1929-1937) zjistili, že nejvyššího esterifikačního stupně nitrocelulosity lze dosáhnout, když složení nitrační směsi odpovídá molovému poměru:

$$\frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}$$

Tato směs má toto váhové složení:

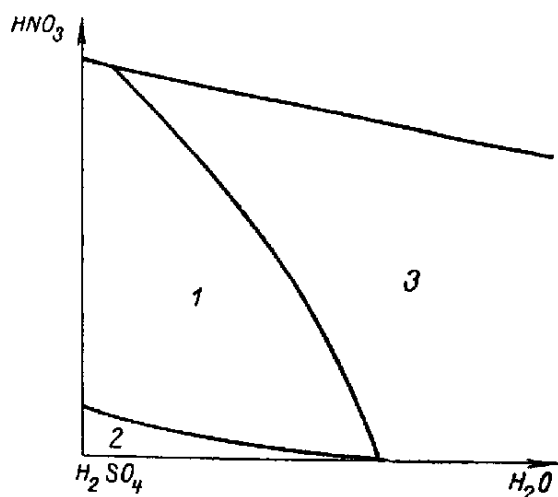
|  |        |
|--|--------|
| HNO <sub>3</sub> . . . . .               | 21,8 % |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . | 66,0 % |
| H <sub>2</sub> O . . . . .               | 12,2 % |

To se shoduje s experimentálními údaji.

Podle Chédina a spolupracovníků je nitrace celulosy tím úplnější, čím je koncentrace nitroniových iontu NO<sub>2</sub><sup>+</sup> v nitrační směsi větší. Chédin (1945) publikoval diagram (obr. 66a) znázorňující vliv nitračních směsí na celulosu. V oblasti 2 na diagramu, bohaté na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a chudé na HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O, je koncentrace NO<sub>2</sub><sup>+</sup> dosti malá; ačkoliv veškerá kyselina dusičná je disociována na NO<sub>2</sub><sup>+</sup> a OH<sup>-</sup>. Probíhá zde tedy degradace celulosy a pouze v malé míře nitrace. Směsi kyselin v oblasti I nitrují celulosu na velký obsah dusíku (do 13,75 % N).

Kyselina dusičná je zde částečně disociována a kyselina sírová může být hydratována.. V oblasti 3 nelze spektrograficky dokázat ionty NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Obsah dusíku v nitrocelulose je menší a rychle klesá s rostoucím obsahem vody v nitrační směsi.

Působení kyseliny sírové při esterifikaci se neomezuje pouze na vázání vody. Zvětšené množství kyseliny sírové působí hydrolyticky na vzniklý ester - nitrát celulosy, což se vysvětluje zejména vratným **charakterem reakce**.



Obr. 66a. Vliv složení nitračních směsí na celulosu

Hydrolytické působení kyseliny sírové je jednou z příčin, pro které se nepodařilo získat trinitrát celulosy působením směsí kyseliny sírové a dusičné. Maximální obsah dusíku, jehož se podařilo dosáhnout, byl 13,96 %.

Na vratnost esterifikační reakce upozorňovali již Berl a Klaye (1907), kteří zjistili, že esterifikační stupeň celulosy závisí především na **konečném složení nitrační směsi**. Konečné složení se pochopitelně liší od počátečního vlivem spotřebování kyseliny dusičné a pohlcování uvolněné reakční vody. Proto obsah nitrátových skupin v nitrocelulose nezávisí pouze na složení nitrační směsi, ale i na přebytku kyseliny, t. j. na poměru celulosy ke kyselině.

Při velkém přebytku nitrační směsi je její zředění způsobené uvolněnou reakční vodou a spotřebou HNO<sub>3</sub> poměrně malé. Proto je potom obsah dusíku v nitrocelulose větší.

Má-li se složení nitrační směsi při reakci co nejméně změnit, musí se použít kyseliny ve velkém přebytku. V praxi se obvykle volí poměr

$$\frac{\text{celulosa}}{\text{kyselina}} = \frac{1}{50}$$

což je 10 - 15krát větší množství kyseliny, než jakého je theoreticky zapotřebí. Schiemann a Kühne (1934) uvádějí tyto hodnoty, charakterizující změnu složení nitračních směsí při esterifikaci (tab. 47).

Tabulka 47

### Změna složení nitrační směsi při esterifikaci

| Složení nitrační směsi, % |                                |                  | Složení odpadní kyseliny, % |                                |                  | Poměr celulosy ke kyselině | Obsah N v nitrocelulose, % |
|---------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| HNO <sub>3</sub>          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | HNO <sub>3</sub>            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |                            |                            |
| 24,78                     | 70,82                          | 5,40             | 20,69                       | 71,29                          | 8,02             | 1 : 50                     | 13,0 - 13,5                |
| 23,05                     | 68,07                          | 8,88             | 18,20                       | 69,56                          | 12,24            |                            |                            |
| 21,29                     | 68,52                          | 10,19            | 16,91                       | 69,10                          | 13,99            |                            |                            |
| 22,65                     | 76,50                          | 0,85             | 21,80                       | 76,71                          | 1,49             | 1 : 80                     | 12,9 - 13,5                |
| 21,73                     | 73,15                          | 5,12             | 20,29                       | 74,37                          | 5,34             |                            |                            |
| 20,70                     | 69,45                          | 9,78             | 19,58                       | 70,12                          | 10,30            |                            |                            |

Když působíme na určitou nitrocelulosu směsí kyselin, poskytující nitrát celulosy s menším obsahem dusíku, můžeme vyvolat částečnou denitraci



zkoumané nitrocelulosity. Analogicky se nitrocelulosa ponořená do silnější směsi “donitrovává” (doesterifikuje).

Přesvědčivý příklad uvádějí Berl a jeho spolupracovníci (1907, 1933). Tři druhy nitrocelulosity s různým obsahem dusíku (10,9; 12,7; 13,5 %) byly ponořeny do dvou nitračních směsí. Po dostatečně dlouhé době měly všechny tři druhy nitrocelulosity v dané nitrační směsi stejný obsah dusíku.

Demougin a Bonnet (1930) působili na nitrocelulosu a na nitrocelulosu NC<sub>1</sub> nitrační směsí tohoto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 22,5 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 60,0 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 17,5 %

V obou případech získali po určité době nitrocelulosu o stejném obsahu dusíku (tab. 48).

Tabulka 48

**Změna obsahu dusíku ve vzorcích nitrocelulosity ponořené v nitrační směsi**

| Po uplynutí :             | 15 minut | 1 hodiny | 4 hodiny | 24 hodin | 4 dny | 7 dny | 60 dní |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|-------|-------|--------|
| Nitrocelulosa,            |          |          |          |          |       |       |        |
| % N ...                   | 11,62    | 11,81    | 12,14    | 12,32    | 12,41 | 12,62 | 12,65  |
| Nitrocelulosa,            |          |          |          |          |       |       |        |
| NC <sub>1</sub> , % N ... | 13,33    | 13,23    | 13,09    | 12,99    | 12,94 | 12,87 | 12,66  |

Podle Demougina a Bonneta je rychlost obou reakcí v koncentrovaných kyselinách stejná. Rovnováha se ustaví až o několika dnech. Pouze u velmi zředěných kyselin (21,7 % vody při pokusech Milesových a Milbournových, 1930, nebo 24,6 % při pokusech Berlových a Hefterových, 1933) se rovnováha ustavuje velmi zvolna a vedlejšími reakcemi se produkty velmi mění. Úplné rovnováhy proto nelze dosáhnout.

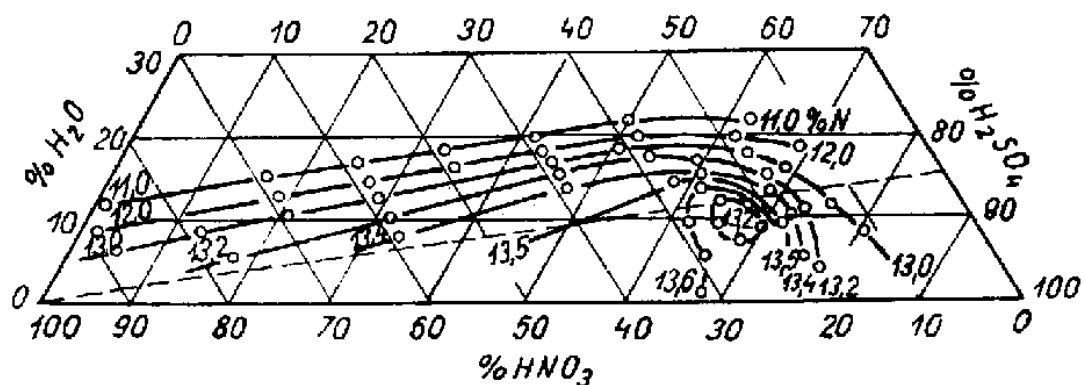
Fabel a Fritsche (1939) studovali donitrování a denitraci nitrocelulos. Nejdříve esterifikovali celulosu máčením po jednu hodinu v jedné ze směsí kyselin: A, B, C nebo D (tab. 49). Potom každý vzorek nitrocelulosity (s výjimkou D) rozdělili na 4 části a každou část ponořili na 4 hodin do jedné z nitračních směsí. Získali produkty s různým obsahem dusíku, uvedeným v tab. 50. Výsledky dokazují dodatečnou esterifikaci i denitraci.

### Složení nitračních směsí používaných Fabelem a Fritschem

| Složení, %                     | A    | B    | C    | D    |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| HNO <sub>3</sub>               | 20,4 | 20,4 | 20,3 | 20,3 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 65,5 | 62,0 | 59,6 | 58,1 |
| H <sub>2</sub> O               | 14,1 | 17,6 | 20,1 | 21,6 |

| Nitrační směs | První nitrace % N | Dodatečná nitrace (% N) ve směsi |       |       |       |
|---------------|-------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|
|               |                   | A                                | B     | C     | D     |
| A             | 13,05             | 13,07                            | 12,77 | 12,12 | 12,01 |
| B             | 12,24             | 13,12                            | 12,49 | 11,69 | 12,26 |
| C             | 11,19             | 13,07                            | 12,48 | 11,50 | 10,84 |
| D             | 10,15             | -                                | -     | -     | 10,53 |

Na základě experimentálních výsledků různých autorů vypracovali Berl, Andress a Escales (1937) diagram (po vzoru Sapožnikovova diagramu), ve kterém uvedli závislost obsahu dusíku v nitrocelulose na složení odpadní kyseliny (obr. 67). Tvar křivek se v zásadě neliší od tvaru křivek Sapožnikovových.



Obr. 67. Závislost obsahu dusíku v nitrocelulose na složení odpadní kyseliny

Z porovnání Sapožnikovových křivek (obr. 63-67) s křivkami koncentrace nitroniových iontů ve trojných směsích  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  je patrná jejich vzájemná analogie (obr. 1, díl I). Proto jsme nakloněni předpokládat, že na obsah dusíku v nitrocelulose mají především vliv změny koncentrace nitroniových iontů.

Totéž se týká křivek pro nitraci škrobu, uvedených dále (str. 242). Rozdíl je v tom, že tam je podchycen i vliv rozpustnosti nitroškrobu v nitračních směsích. Hlavně směsi chudé na kyselinu sírovou rozpouštějí nitroškrob a esterifikace v homogenní fázi probíhá snadněji.

### **Esterifikace směsí kyseliny dusičné a fosforečné**

Po prvé se pokoušel nahradit kyselinu sírovou v nitrační směsi kyselinou fosforečnou Hoitsema (1898) a současně nezávisle na něm Lunge a Weintraub (1898). Tyto práce později opakovali Krauz a Blechta (1927), Berl a Rűff (1931), Bouchonnet, Trombe, Petitpas (1937) a Wannow (1943).

Hoitsema dosáhl touto cestou vysokého stupně esterifikace celulosy (14,0 % N). Práce Berla a Rűffa dovolily učinit několik závěrů. Největší reakční rychlost mají nitrační směsi, ve kterých je poměr  $\text{H}_3\text{PO}_4$  :  $\text{HNO}_3$  v rozmezí od 3 : 1 do 1 : 1. Použitím takových směsí připravili Berl a Rűff nitrocelulosu s 13,5 % dusíku již za 1,5 minuty.

Zvětšení obsahu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve směsi nad 75 % je spojeno se značným zpomalením průběhu reakce, ale obsah dusíku v produktu připraveném esterifikací směsí  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  je větší než při použití směsí  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Vysvětluje se to tím, že kyselina fosforečná nepůsobí hydrolyticky na vznikající nitrát.

Wannow (1943) zjistil, že esterifikace celulosy směsí kyseliny dusičné s fosforečnou také nezmenšuje stupeň polymerace nitrované látky. Stabilita nitrocelulosy, připravené směsí  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $\text{HNO}_3$ , je značná, a to hlavně proto, že nevznikají nestálé estery kyseliny sírové. Estery kyseliny fosforečné, pokud vzniknou, nejsou tak nestálé.

Podle Lenze a Rubense (1932) umožňuje použití koncentrované kyseliny dusičné a kysličníku fosforečného ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dosáhnout obsahu dusíku až 14,1 % (tedy blízkého čistému trinitrátu).

Na základě prací provedených v továrně v Angoulême (1938) bylo zjištěno, že esterifikace směsí kyseliny dusičné a fosforečné lze s úspěchem využít průmyslově a připravit vysoce esterifikovanou prachovou nitrocelulosu  $\text{NC}_1$  s 13,7 % N; méně vhodná je k výrobě nízké prachové nitrocelulosy  $\text{NC}_2$  s obsahem asi 12 % N, poněvadž poskytuje nestejnorodý produkt.

### **Esterifikace směsí kyseliny dusičné a octové (nebo acetanhydridu)**

Kyseliny octové nebo acetanhydridu se může jako látky odnímající vodu používat k přípravě nitrocelulosy (Berl a Smith, 1908). Podle Berla a Smitha zlepšuje zvětšení obsahu kyseliny octové ve směsi s 88 %ní kyselinou dusičnou esterifikační schopnost této směsi.

Darzens (1932-1933) zjistil, že esterifikace celulosy homogenní směsí kyseliny dusičné, acetanhydridu a chloroformu může vést k produktu s obsahem asi 13,7 % N.

Bouchonnet, Trombe a Petitpas (1933) zjistili, že trinitrát celulosy, obsahující 14,14 % N, lze připravit pětihodinovou nitrací lintersu směsí 50 % kyseliny dusičné, 25 % kyseliny octové a 25 % acetanhydridu při teplotě 11 °C. Produkt byl stabilisován extrakcí alkoholem.

### **Esterifikace pomocí směsí obsahujících inertní látky**

První pokusy esterifikovat celulosu směsí obsahující inertní látky provedli Rogovin a Paradnja (1934). Cílem práce bylo zjistit možnost odstranění velkého přebytku kyseliny sírové, který se neúčastní reakce a má nežádoucí vliv na celulosu. Při větším obsahu vody ve směsi podporuje vedlejší reakce, hlavně oxydaci a hydrolysu nitrocelulosy. .

Rogovin a Paradnja nahrazovali část směsí látkami, jako je tetrachlormethan nebo pentan, a připravovali tak nitrocelulosu s různým obsahem dusíku. Při malém obsahu vody a poměru  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 3:1$  získávali měněním podílu inertního činidla (od 75 % do 87 %) nitrocelulosu s různým obsahem dusíku.

Např. esterifikací směsí, obsahující

$\text{HNO}_3$ . . . . . 18 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 5 %

$\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 2 %

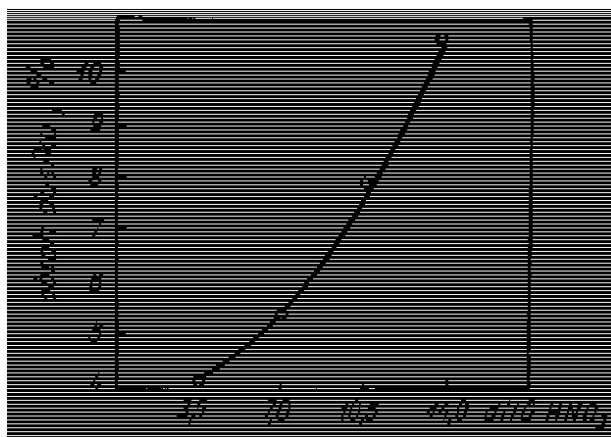
$\text{CCl}_4$  . . . . . 75 %

za přídavku emulgačního činidla (kyseliny naftalensulfonové) byla připravena nitrocelulosa s 11,7 % N. Zvětšením podílu  $\text{CCl}_4$  na 87,5 % se zmenšil obsah dusíku na 10,6 % N:

Kenyon a jeho spolupracovníci (1947) uvádějí diagram (obr. 68) závislosti mezi obsahem kyseliny dusičné v tetrachlormethanu a obsahem dusíku v nitrocelulose. Pokusy prováděli za těchto podmínek: na 5 dílů celulosy brali 120 dílů tetrachlormethanu a proměnné množství bezvodé kyseliny dusičné. Reakce trvala jednu hodinu.

V literatuře nalézáme mnoho zpráv o esterifikaci celulosy v prostředí inertních rozpouštědel, na př. chloroformu a jiných chlorovaných uhlovodíků.

Rogovin se spolupracovníky (1946) nitroval celulosu roztokem kyseliny dusičné v methylnitrátu. Použitím 2 dílů bezvodé kyseliny na 3 díly methylnitrátu dostali po dvouhodinovém působení nitrocelulosu s 13,7 14,0 % N (nitrační teplota 35 °C). (95 %ní kyselina dusičná poskytuje za stejných podmínek produkt s 10,1 % N). Větší část vzniklé nitrocelulosy s více než 10 % N se rozpouští v nitračním činidle. Z roztoku ji lze vyloučit vodou.



Obr. 68. Závislost obsahu dusíku v nitrocelulose na obsahu kyseliny dusičné v chloroformu

### **Esterifikace kyselinou dusičnou za přítomnosti anorganických solí**

Mnoho prací bylo věnováno problému esterifikace celulosy kyselinou dusičnou za přídavku určitého množství anorganických solí. Na př. Bouchonnet, Trombe a Petitpas (1933-1937) zjistili, že lze připravit esterifikací celulosy pomocí bezvodé kyseliny dusičné s přísadou různých solí nitrocelulosu s maximálním obsahem dusíku (tab. 51).

### Výsledky esterifikace celulosy 100%ní HNO<sub>3</sub> s přísadou solí

| Sůl   | Obsah soli v kyselině<br>dusičné, % | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % |
|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| Bez solí  | -                                   | 13,3                               |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>                 | 12                                  | 13,87                              |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 13 - 15                             | 13,87                              |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                 | 20                                  | 13,87                              |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10                                  | 13,81                              |
| KNO <sub>3</sub>                                | 30                                  | 13,81                              |
| NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 12 - 15                             | 13,91                              |

Mají tedy soli značný vliv na zvětšení obsahu dusíku v nitrocelulose. Použitím 97 %ní kyseliny dusičné a přísadou 14-16 % KNO<sub>3</sub> byla připravena nitrocelulosa s obsahem 13,37 % N.

Urbański a Szypowski (1939) dostali poněkud jiné výsledky nitrací lintersu (98,6 % α-celulosy) 98,6 %ní kyselinou dusičnou za přísady různých solí (tab. 52).

### Výsledky esterifikace celulosy 98,6 %ní HNO<sub>3</sub> za přísady různých solí

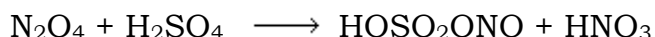
| Sůl                               | Obsah soli v kyselině<br>dusičné, % | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Bez soli                          | -                                   | 12,85 - 12,90                      |
| NaNO <sub>3</sub>                 | 5                                   | 13,35                              |
|                                   | 9                                   | 13,26                              |
| KNO <sub>3</sub>                  | 5                                   | 13,30                              |
|                                   | 10                                  | 13,25                              |
|                                   | 20                                  | 13,07                              |
|                                   | 30                                  | 12,70                              |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>   | 5                                   | 13,32                              |
|                                   | 10                                  | 13,18                              |
|                                   | 20                                  | 13,02                              |
|                                   | 35                                  | 10,80                              |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 5                                   | 13,20                              |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 5                                   | 13,50                              |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 4                                   | 13,52                              |
| NaHSO <sub>4</sub>                | 5                                   | 13,42                              |

Jak vidíme, maximálního obsahu dusíku v nitrocelulose se dosáhne použitím roztoku s 5 % dusičnanu sodného, draselného nebo amonného. Největší (13,5 %) byl obsah dusíku při použití bezvodých solí tvořících snadno hydráty, hlavně Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Esterifikace kyslíčnící dusíku

Výzkumy Lungovy a Bebieho (1901) ukázaly, že přítomnost N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v množství do 6 %, nemá záporný vliv na stupeň esterifikace celulosy. V

podstatě reaguje kyslíčnick dusičitý za přítomnosti kyseliny sírové tak, že z jedné molekuly  $N_2O_4$  vzniká molekula  $HNO_3$ :



Pinck (1930) zkoumal esterifikační působení této směsi a připravil nitrocelulosu s různým obsahem dusíku - až 13,36 % (použitím směsi 95 %ní kyseliny sírové s kyselinou dusičnou obsahující 15 %  $N_2O_4$ ).

Rozsáhlou práci s esterifikací celulosy kyselinou dusičnou, obsahující různá množství  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$  a  $N_2O_5$ , vykonali Rogovin a Tichonov (1934). Ve všech případech byl esterifikační stupeň vyšší než stupeň, jehož se podařilo dosáhnout samotnou kyselinou dusičnou. Přítomnost  $N_2O_3$  a  $N_2O_4$  způsobuje depolymeraci celulosy při esterifikaci. Proto je také viskozita této nitrocelulosy menší než viskozita nitrocelulosy připravené za přítomnosti  $N_2O_5$ . Podobně je i stabilita nitrocelulosy připravené v přítomnosti  $N_2O_3$  a  $N_2O_4$  menší než stabilita nitrocelulosy připravené v přítomnosti  $N_2O_5$ .

Esterifikace 96 %ní kyselinou dusičnou s přísadou 4 %  $N_2O_5$  poskytla značně stabilní nitrocelulosu s 13,7 % N. Esterifikací samotnou 96 %ní kyselinou dusičnou vzniká nitrocelulosa pouze s 13,0 % N. Tak byly potvrzeny experimenty mnoha autorů, kteří k esterifikaci používali  $N_2O_5$  v různých formách. Hoitsema (1898) připravil touto cestou nitrocelulosu obsahující 14,0 % N. Berl a Klaye (1907) dosáhli 13,86 % N. Lenze a Rubens (1931) získali použitím roztoku  $N_2O_5$  v nitromethanu nitrocelulosu se 14 % N.

Urbański a Janiszewski (1937) potvrdili výsledky předešlých autorů. Pracovali s  $N_2O_5$  za menší přísady kyseliny dusičné (aby nitrační činidlo bylo kapalné) a obdrželi po 40 minutách působení při teplotě 20 °C i po 35 minutách při teplotě 45 °C nitrocelulosu s obsahem dusíku do 14 %. Takto vzniklá nitrocelulosa se vyznačovala velkou stabilitou.

Rogovin a Tichonov získali při esterifikaci celulosy roztoky  $N_2O_3$  v kyselině dusičné tyto výsledky (tab. 53):



### Výsledky esterifikace celulosy roztoky $N_2O_3$ v $HNO_3$

| Obsah $N_2O_3$ ,<br>% | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % | Viskositá 2 %ního<br>roztoku v acetonu | Stabilita při<br>teplotě 110 °C, h |
|-----------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|
| -                     | 13,03 - 13,06                      | 312                                    | 4,5                                |
| 2                     | 13,3 - 13,4                        | -                                      | 4                                  |
| 3                     | 13,4 - 13,5                        | 159                                    | 4                                  |
| 4                     | 13,4 - 13,5                        | 96                                     | 1,75                               |
| 10                    | 9,6 - 9,4                          | 12                                     | 1,33                               |

Při esterifikaci kyselinou dusičnou s přísadou  $N_2O_4$  (který lze pokládat za směsný anhydrid kyseliny dusičné a dusité) obdrželi produkt, jehož hodnoty byly uprostřed mezi hodnotami, které měly produkty působení  $N_2O_3$  a  $N_2O_5$  (tab. 54).

### Výsledky esterifikace celulosy roztoky $N_2O_4$ v $HNO_3$

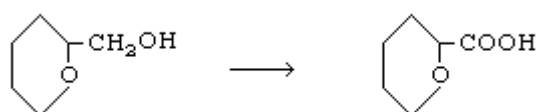
| Obsah $N_2O_4$ ,<br>% | Obsah dusíku<br>v nitrocelulose, % | Viskositá 2 %ního<br>roztoku v acetonu | Stabilita při |
|-----------------------|------------------------------------|--|---------------|
| -                     | 13,0                               | 312                                    | 240           |
| 2                     | 13,35                              | 150                                    | -             |
| 4                     | 13,65                              | 175                                    | 150           |
| 10                    | 13,65                              | 193                                    | 90            |

Šorygin a Chait (1937) zkoumali působení samotného  $N_2O_4$  (ve stavu kapalném a plynném) i rozpuštěného v kyselině dusičné a zjistili, že kyslíčnick dusičitý samotný působí na celulosu silně destruktivně. Vznikají pouze oxidační produkty, rozpustné v roztoku uhličitanu sodného a mající charakter kyselin. Kyselina dusičná, ve které je rozpuštěn  $N_2O_4$ , dává produkty s větším obsahem dusíku, udržuje-li se obsah  $N_2O_4$  mezi 20 a 30 %. Při větším obsahu  $N_2O_4$  se esterifikační stupeň zmenšuje.

Celulosa regenerovaná siričným amoniakom vykazuje značnú deštrukciu molekuly, spôsobenou esterifikáciou za prísady  $N_2O_4$ .

Šorygin a Chait (1937) prví pozorovali, že pôsobením kyslíčnika dusičitého na celulosu vzniká produkt úplne rozpustný v louhu. Kenyon so spolupracovníkmi (1942-1947) a Rogovin so spolupracovníkmi (1949-1950) ziskovali tieto reakcie podrobnejšie.

Bylo ziskúteno, že sa oxidujú primárne alkoholické skupiny a v dôsledku toho sa tvorí makromolekuly, obsahujúce určitý podiel článkov z kyseliny glukuronovej:



Použitím zvlášť silných oxidáčných činidiel lze dosáhnout oxidace všech skupin  $-CH_2OH$  na karboxylové skupiny (obsah  $-COOH$  dosáhne 25 %). Takto vzniklý produkt je kyselina polyanhydroglukuronová a nazývá se karboxycelulosa nebo kyselina celluronová. Produkt, ve kterém je zoxidována polovina skupin  $-CH_2OH$ , obsažených v celuloze (obsah  $-COOH$  je 13 %), se rozpouští ve zředěném louhu, v roztoku amoniaku a v roztoku uhličitanu sodného. Celluronová kyselina může, poskytovat s kyselinou dusičnou estery. Vlastnosti těchto esterů budou probírány dále.

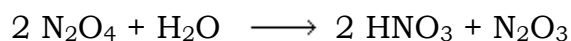
Podle Nevella (1951), Nabara a Padmanabhana (1950), Kaverzněvová, Ivanova, Salova a Kista (1956) oxidují se kyslíčnikem dusičitým nejen primární alkoholické skupiny v molekule celulosy, ale i skupiny sekundární. Kaverzněvová a spolupracovníci zjistili, že  $NO_2$  napadá nejprve uhlík 6 neboli skupinu  $-CH_2OH$ , která se oxiduje na karboxylovou. Kromě toho se podle názoru těchto autorů objevují v molekule karboxylové skupiny, pocházející z odbouraného pyranového jádra.

Oxydací skupin  $-CHO$  vznikají zřejmě karboxylové skupiny. Počet aldehydických skupin je velmi malý. Kaverzněvová a ostatní vypočetli, že na 100 glykosových jader vzniká 19 skupin  $=CO$ , 65  $-COOH$  a nejvýše 0,3 aldehydické skupiny. Tento produkt je nestabilní a snadno se rozkládá působením vlhkosti i alkálií.

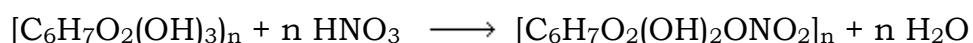
Obsah dusíku (veškerý dusík je vázán jako skupiny  $-O-NO_2$ ) nepřevyšuje 2,5 %.

Kenyon a jeho spolupracovníci (1947) soudí, že působení kyslíčnika dusičitého probíhá ve třech stupních :

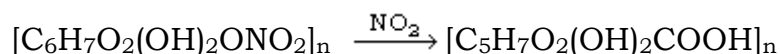
1. Reakci  $N_2O_4$  s vodou vzniká kyselina dusičná (voda je v malém množství obsazena v celuloze). Také může vznikat působením počátečních oxidáčních nebo esterifikačních reakcí celulosy:



2. Esterifikace celulosy:



3. Hydrolysa vzniklého nitrátu celulosy a oxydace primárních alkoholických skupin působením kysličníku dusičitého:



Kenyon uvádí hodnoty charakterisující vliv obsahu  $\text{N}_2\text{O}_4$ , rozpuštěného v tetrachlormethanu, na obsah dusíku a karboxylových skupin v produktu reakce (tab. 55 a diagram 68).

Tabulka 55

| Poměr $\text{N}_2\text{O}_4$ : $\text{CCl}_4$ | Obsah dusíku, % | Obsah karboxylových skupin, % |
|---|-----------------|-------------------------------|
| 1 : 1   | 0,32            | 21,1                          |
| 1 : 2   | 0,33            | 12,8                          |
| 1 : 3   | 0,35            | 9,3                           |
| 1 : 4   | 0,37            | 7,6                           |
| 1 : 5   | 0,39            | 7,4                           |
| 1 : 6   | 0,40            | 7,0                           |
| 1 : 7   | 0,40            | 6,3                           |
| 1 : 8   | 0,39            | 5,9                           |

Stupeň oxydace celulosy zřetelně klesá při poklesu koncentrace  $\text{N}_2\text{O}_4$  v roztoku. Naproti tomu obsah dusíku na počátku zředování o něco vzrůstá, ale při dalším zmenšování koncentrace se už nemění.

Jiné produkty se získají v případě, kdy se na celulosu působí roztokem kysličníku dusičitého v tetrachlormethanu v prostředí bezvodé kyseliny dusičné (tab. 56).

Tabulka 56

| Bezvodá<br>HNO <sub>3</sub> ,<br>díů | CCl <sub>4</sub> ,<br>díů | N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,<br>díů | Doba reakce,<br>h | Obsah dusíku,<br>% | Obsah<br>karboxylových<br>skupin, % |
|--------------------------------------|---------------------------|--|-------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 3,5                                  | 120                       |  | 1                 | 4,1                | 10,12                               |
| 7,0                                  | 120                       |  | 1                 | 5,4                | 13,23                               |
| 10,5                                 | 120                       |  | 1                 | 7,8                | 17,28                               |
| 14,0                                 | 120                       |  | 1                 | 10,6               | 17,13                               |
| 7,0                                  | 120                       |  | 2                 | 7,2                | 14,40                               |
| 7,0                                  | 120                       |  | 4                 | 7,2                | 16,50                               |
| 7,0                                  | 120                       |  | 6                 | 7,6                | 15,65                               |
| 7,0                                  | 120                       |  | 8                 | 6,7                | 14,45                               |
|                                      | 60                        |  | 2                 | 0,58               | 11,94                               |
|                                      | 60                        | 60                                     | 4                 | 0,78               | 16,97                               |
|                                      | 60                        | 60                                     | 6                 | 0,76               | 19,33                               |
|                                      | 60                        | 60                                     | 8                 | 0,67               | 19,76                               |
| 7,0                                  | 60                        | 60                                     | 2                 | 2,30               | 15,87                               |
| 7,0                                  | 60                        | 60                                     | 4                 | 1,90               | 17,11                               |
| 7,0                                  | 60                        | 60                                     | 6                 | 0,58               | 18,92                               |
| 7,0                                  | 60                        | 60                                     | 8                 | 0,80               | 20,27                               |

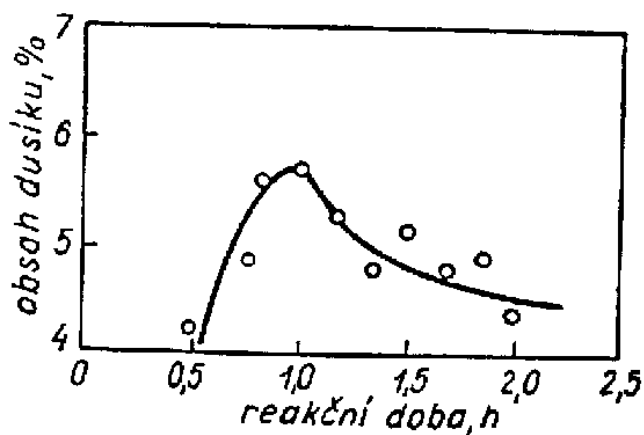
Celulosa zoxidyvaná kyslíčkem dusičitým se používá v chirurgii k ošetřování ran. Lidský organismus totiž tuto látku vstřebává (Kenyon a kol. 1949).

Působením 60 dílů  $N_2O_4$  v 60 dílech tetrachlormethanu a 7 dílů kyseliny dusičné na 5 dílů celulosy lze za 1 hodinu získat produkt obsahující přibližně 5,7 % N. Změna obsahu dusíku za uvedených podmínek v závislosti na čase je znázorněna na obr. 69. Jak z průběhu křivky vyplývá, začne po 1 hodině denitrace.

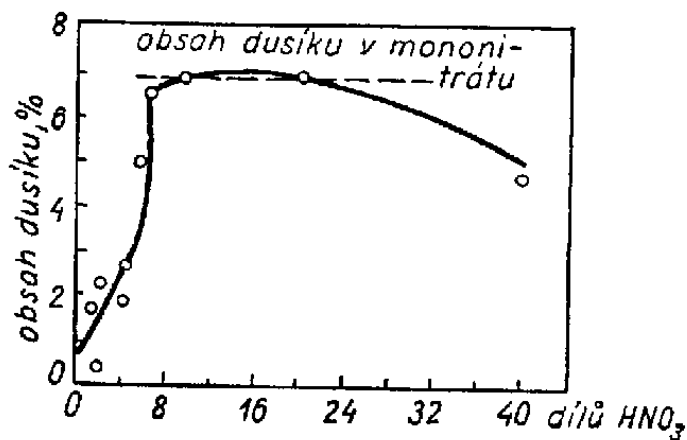
Použije-li se k esterifikaci stejného množství celulosy  $N_2O_4$  a  $CCl_4$  a mění-li se množství kyseliny dusičné (od 0 do 40 dílů), vzniknou po 1 hodině působení nitrocelulosy s různým obsahem dusíku. Největšího obsahu dusíku lze dosáhnout použitím kyseliny dusičné v množství od 8 do 20 dílů (obr. 70).

Kaverzněvová (1949) a po ní Nevell (1951) zjistili, že produkt oxydace celulosy obsahuje určité množství ketonických skupin (1 - 1,5 %), vzniklých oxydací sekundárních alkoholických skupin.

Uvedené práce mají značný praktický význam. Protože nitrační směsi obsahují vždy určité množství kyslíčnicku dusičitého, jsou možné vedlejší oxydační reakce celulosy při esterifikaci. Také již dříve uvedené pozorování K. Smolenského o možnosti přeměny celulosy přes uronové kyseliny na pentosany by potvrdovalo správnost tohoto názoru, tím spíše, že bylo experimentálně prokázáno, že obsah pentosanů může při nitraci stoupat.



Obr. 69. Vliv doby esterifikace celulosy směsí  $N_2O_4$  a  $HNO_3$  na obsah dusíku v produktu



Obr. 70. Vliv koncentrace kyseliny dusičné na obsah dusíku v produktu

### Esterifikace celulosy v plynné fázi

První pokusy s působením nitračních činidel v plynné fázi na celulosu provedli Rogovin a Tichonov (1934). Nechali reagovat bavlnu s parami 96 %ní kyseliny dusičné. Ukázalo se, že při esterifikaci v plynné fázi trvá dosažení určitého obsahu dusíku mnohem déle než při reakci v kapalně fázi. Kapalná kyselina dusičná určité koncentrace poskytne za teploty 20 °C

produkt s 12,65 % N, kdežto v plynné fázi se stejného stupně esterifikace dosáhne teprve po 48 hodinách.

Berl a Rueff (1933) získali 60-80hodinovým působením par kyseliny dusičné na celulosu při teplotě 0 °C produkt obsahující pouze 4-8 % N. Tento problém dále zkoumali Rogovin a Tichonov (1934).

Bouchonnet (1936) získal nitraci celulosy parami kyseliny dusičné o napětí 50-150 mm Hg při 38-65 °C produkt obsahující 10,9 - 13,7 % N po 15 minutách až 3 hodinách.

Velmi podrobně zkoumali nitraci v plynné fázi Wilson a Miles (1944). Dospěli k závěru, že tato metoda nemá předpoklad pro praktické použití, poněvadž nitrocelulosa je nestejnorodá a nitrace je velmi pomalá. Na př. příprava nitrocelulosy s 10 % N pomocí par kyseliny dusičné o tlaku 16 mm Hg trvala 48 hodin.

Šorygin a Chait (1937) působili za normální teploty parami  $N_2O_4$  na celulosu. Získali silně zoxydovaný a porušený produkt obsahující až 3,2 % N.

Dalmon (1935) působil na vlákna ramie plynným  $N_2O_4$  (v proudu suchého vzduchu). Vznikla nitrocelulosa obsahující 14,12 % N, tedy (v mezích analytických chyb) trinitrát celulosy. Urbański a Janiszewski, kteří tyto pokusy opakovali, dosáhli při teplotě 25 °C obsahu dusíku 13,9 - 13,95 %.

Výhodnou vlastností nitrace polysacharidů v plynné fázi pomocí  $N_2O_5$  je také to, že nedochází k degradaci makromolekul (Vollmert, 1951).

Za druhé světové války byla v Německu realizována v malém továrním měřítku (10 tun měsíčně) dvoustupňová nitrace celulosy. V prvním stupni se na celulosu působilo vzduchem nasyceným parami kyseliny dusičné a potom se částečně znitrovaná celulosa namáčela v 98 %ní kyselině dusičné. V důsledku počátečního působení par kyseliny dusičné nedošlo k zbotnění, které normálně nastane při ponoření celulosy do koncentrované kyseliny dusičné.

Takto připravená nitrocelulosa obsahovala 13,65 - 13,8 % dusíku a velmi snadno se stabilisovala, protože při nitraci nebylo použito kyseliny sírové.

Tuto metodu vypracovali Dietzsch, Meskat a Hechler, (podle Buhschova popisu, 1952).

### **Kinetika esterifikace a reakční teplo**

Již starší práce Lungovy a Berlovy v oboru nitrace celulosy ukázaly, že nitrace probíhá z počátku - prvních několik minut - velmi rychle. Rychlost se potom zmenšuje a reakce pomalu dosáhne rovnovážného stavu. Předpokládá

se, že při teplotě nad 20 °C se dosáhne maximálního obsahu dusíku po 20 minutách. Za nižší teploty je reakce pomalejší a k rychlé a úplné esterifikaci se musí použít koncentrovanější nitrační směsi. Rychlost nitrace však nezávisí pouze na teplotě a na složení nitrační směsi, nýbrž i na rychlosti difuze kyseliny do vláken celulosy. Se zřetelem na tento faktor vyjádřil Sakurada (1932 - 33) rychlost nitrace celulosy rovnicí:

$$x = k \cdot z^m$$

kde  $x$  je množství zreagovalé celulosy,

$z$  - trvání reakce ,

$k, m$  - konstanty závislé na snadnosti difuze kyseliny do vlákna.

Potvrzením toho, že difuze do tuhé fáze má vliv na stupeň znitrování celulosy je pozorování Hackela a Urbaňského (str. 241 až 243), že nitrací škrobu směsmi bohatými na kyselinu dusičnou se dosáhne většího obsahu dusíku než u celulosy, poněvadž škrob se v těchto směsích rozpouští.

Při esterifikaci se uvolňuje teplo. Kagawa (1939) zjistil, že esterifikační teplo celulosy na obsah 10,4 % N je 77,5 kcal/kg celulosy. Z toho vypočetl pro esterifikační teplo jedné hydroxylové skupiny hodnotu 2,11 kcal. Calvet a Dhers-Pession (1950) uvádějí hodnotu  $2,0 \pm 0,2$  kcal.

# Výroba nitrocelulosy

## Příprava surové celulosy k nitraci <sup>1)</sup>

V této stati jsou shrnuty všeobecné poznatky o průmyslových metodách přípravy celulosy (bavlny a dřevné celulosy) k nitraci. Podrobně pojednávají o tomto tematě speciální příručky z oboru technologie celulosy. Omezím proto pouze na zběžný popis.

Hlavním zdrojem celulosy, používané k výrobě nitrocelulosy, je bavlna a dřevná celuloza.

---

<sup>1)</sup> Vžitého termínu nitrace budeme v dalším textu převážně používat k odlišení průmyslového měřítka přípravy nitrocelulosy od laboratorní esterifikace. (Pozn. překl.)

## Bavlna

Nejbohatší surovinou pro získávání celulosy je bavlna. Vlákna bavlny obsahují 85-97 % celulosy. Bavlna pochází z vláken na semenech bavlníku (*Gossypium*). Bavlníku se daří v teplém, dosti suchém klimatu se zhruba rovnoměrnou teplotou po celý rok (některé oblasti SSSR, Spojených států, Egypta, Indie a Tichomořských ostrovů). Délka, průměr a zabarvení vláken závisí na odrůdě rostliny a na klimatu, ve kterém vyrostla.

Vlákna bavlny mají po délce dutinu, vyplněnou vzduchem a zbytky bílkoviny, pocházející z protoplazmy, a barvicích látek.

Z bavlníkových plantáží se získávají dva druhy suroviny:

1. Dlouhovláknitá bavlna (délka vláken 20-50 mm, průměr 0,01 - 0,04 mm), která je surovinou pro textilní průmysl. Odpadků z této bavlny se používá k výrobě určitých druhů nitrocelulosy (na př. dynamitové nitrocelulosy).

2. Bavlna s krátkými vlákny, jejichž délka se rovná 10-20 mm, t. zv. linters. Jsou to vláknité zbytky, které zůstaly na bavlníkových semenech po oddělení vláken používaných ke spřádání. Krátká vlákna se od semen oddělují speciálními stroji, načež se lisují do balíků, aby se zmenšil objem při dopravě, a posílají se k čištění.



**Čištění lintersu** spočívá v odstranění všech necelulosových podílů, jako jsou tuky, vosky, lignin, bílkoviny, necelulosové glykosidy a minerální látky. Linters se čistí ve dvou etapách: a) mechanicky a b) chemicky.

Mechanicky se čistí na ozubených válcích, při čemž se oddělí větší cizí tělesa. Na válcích se bavlna také rozvlákní a potom se transportuje k chemickému čištění v autoklávu pod tlakem.

V autoklávu se vaří bez přístupu vzduchu šarže asi 3000 kg lintersu s 1 %ním až 3 %ním roztokem NaOH za teploty 105-140 °C po dobu 2-6 hodin. Při vaření proběhne hydrolysa tuků a rozpuštění zbytků ligninu z plev. Doba a teplota vaření závisí na čistotě lintersu. Vaření musí být tím delší, čím větší je množství nečistot. Mimo to záleží také na tom, jakou viskozitu má mít roztok produktu. Čím bude vaření delší a teplota vyšší, tím méně viskosní bude získaná celulóza i nitrocelulóza. Po ukončení vaření se otevře otvor ve dně autoklávu a horká hmota se tlakem v autoklávu vyfoukne do kádě s dvojitým dnem (jedno dno je tvořeno sítím). V kádi se bavlna promyje velkým množstvím vody, aby se odstranily i stopy louhu. Na 1 tunu lintersu se spotřebuje asi 150 m<sup>3</sup> vody.

Takto vyčištěná bavlna má světle hnědou až tmavě hnědou barvu. Následuje proto bělení chlorem nebo roztoky chlornanů za normální teploty. Obvykle se pracuje v kádích se svislým míchadlem nebo v aparátu tvaru koryta, s podélným šnekovým míchadlem.

Při chloraci se rozloží barvicí a ostatní látky, provázející celulosu, a dochází k jejich oxydaci působením chloru nebo chlornanů.

Z vybělené bavlny se vypírají vodou zbytky chloru a jeho sloučenin, potom se alkalické prostředí zneutralisuje zředěnou kyselinou sírovou. Nakonec se bavlna promyje čistou vodou. Praním vodou se z bavlny zároveň odstraní minerální složky.

Má-li linters sloužit k přípravě zvláště čisté, bílé kolodiové bavlny pro výrobu laků nebo celuloidu, je důležité, aby se z bavlny odstranily sloučeniny železa. Toho dosáhneme vypíráním bavlny roztokem kyseliny šťavelové, po němž následuje opět praní vodou.

Výsledky čištění lintersu jsou uvedeny v tab. 57.

Tabulka 57

### Výsledky čištění lintersu

| Složky                    | Surový linters, % | Vyčištěný linters, % |
|---------------------------|-------------------|----------------------|
| $\alpha$ -celulosa        | 75 - 85           | 99,0                 |
| Tuky a vosky              | 0,5 - 1,0         | 0,2                  |
| Bílkoviny                 | 1,0 - 1,5         | 0,2                  |
| Minerální látky           | 1,0 - 1,5         | 0,1                  |
| (včetně sloučenin železa) | (0,06)            | (0,002)              |
| Hemicelulosity            | 5                 | 0,3                  |
| Lignin                    | 3                 | 0,2                  |

Vlhkosti je v surovém lintersu obsaženo 5-10 %, podle toho, v jakém klimatu je uložen.

Linters je všeobecně pokládán za nejjakostnější surovinu k výrobě nitrocelulosity. Ve srovnání s textilní bavlnou má tyto výhody: a) je levný, b) snadno se s ním manipuluje, c) stačí krátké mletí před stabilisací produktu.

Výhody (b) a (c) vyplývají z toho, že má krátká vlákna.

Jestliže se k nitraci musí použít bavlny s dlouhými vlákny, volí se odpad z přádelen nebo z česacích strojů. Tento odpad bývá zamaštěn mazacími oleji a musí se před chemickým zpracováním extrahovat benzinem nebo jiným rozpouštědlem (na př. trichlorethylenem nebo tetrachlormethanem). Pak se krátce povaří s velmi zředěným louhem, aby se nezmenšila viskozita, protože z dlouhovláknité bavlny se připravuje velmi viskosní nitrocelulosa. Z toho důvodu se také tato bavlna nebělí.

Při vaření v louhu a při bělení se bavlna čistí a zároveň probíhá také určité modifikování tkáně. Tkáň se stává velmi pórovitou a nasáklivou, takže velmi rychle pohlcuje kapaliny, na př. nitrační směs. Tato okolnost značně usnadňuje nitrační proces.

Technické podmínky pro nitrační bavlnu určují tyto normy:

Obsah vlhkosti . . . . . asi 6 %

Minerální podíl (popel), do . . . . . 0,5-0,7 %

Tuky průměrně, do . . . . . 0,30 %

(mastná místa mohou obsahovat až 1 %)

Mechanické nečistoty, do . . . . . 0,01-0,02 %

(určuje se pro ručně vybírané vzorky)

Organické nečistoty, karbonisující se koncentrovanou kyselinou

sírovou a v ní nerozpustné, do . . . . . 0,75-1,0 %

Volný chlor . . . . . nesmí být přítomen

Vázaný chlor, stanovený v popelu, do . . . 0,05 %\*)

## Dřevná celulóza

Problém nahradit bavlněnou celulosu při výrobě nitrocelulosy dřevnou celulosou vznikl na počátku tohoto století v důsledku velkého růstu výroby nitrocelulosy a tedy i spotřeby bavlny.

Nejvíce pociťovali nedostatek bavlny Němci za první světové války. Začali proto k nitraci široce používat dřevné celulosy, přestože produkt měl horší jakost než z bavlny.

---

\*) U nás není ČSN norma vypracována, poněvadž bavlna (linters) se běžně nenitruje a nepoužívá se jí. (Pozn. překl.)

Ke konci první světové války (okolo roku 1918) i Spojené státy přes značnou produkci bavlny pociťovaly její nedostatek a začaly také nitrovat dřevnou celulosu. Ukázalo se však, že dřevná celulóza ve formě krepového papíru má při nitraci tendenci silně botnat a po nitraci zadržuje daleko více kyseliny než bavlna. Výtěžek nitrocelulosy je menší (ze 100 dílů celulosy se získá 120 místo 150 dílů nitrocelulosy). Při výrobě prachů se nitrocelulóza připravená z dřevné celulosy odvodňovala alkoholem jen zvolna, protože obsahuje velmi krátká vlákna. V mnoha zemích se proto přechodně používalo k nitraci směsi lintersu s dřevnou celulosou.

Problém použití dřevné celulosy k nitraci byl rozřešen v údobí mezi válkami. Za druhé světové války se dřevné celulosy používalo již všeobecně k výrobě nitrocelulosy.

Ve Velké Británii se nitrovaly převážně malé útržky z archů dřevné celulosy (podle patentu Pictonova, 1929, 1932), ve Spojených státech se používalo celulosy připravované hlavně Sternovou methodou (1936). Touto methodou

vzniká dřevná celulóza ve tvaru volných vloček zplstěním. K tomu účelu se používá speciálního stroje. Tvar vloček je velmi příznivý pro rovnoměrné pronikání nitrační kyseliny do celulosové hmoty. Obvyklé nitrátory pro linters se hodí i pro tuto formu. K výrobě nitrační celulózy se používá výlučně dřeva jehličnatých stromů, poněvadž se ukázalo, že má delší vlákna, takže mechanické ztráty jsou menší.

Surová dřevná hmota obsahuje 45-60 % celulózy. S morfologického hlediska se tato celulóza liší od bavlněné celulózy menšími rozměry vláken a s chemického hlediska větší citlivostí k působení reagentů.

Na příklad smrkové dřevo má toto složení:

|   |           |
|---|-----------|
| celulóza . . . . .                            | 55 - 56 % |
| necelulosové glykosidy. . . . .               | 10 - 14 % |
| lignin . . . . .                              | 29 - 30 % |
| tuky, pryskyřice a minerální podíly . . . . . | 3 - 5 %   |
| bílkoviny. . . . .                            | 0 - 0,7 % |

Celulóza se izoluje ze dřeva těmito třemi methodami : **natronovou, sulfátovou a sulfitovou**. K nitraci se obvykle používá sulfitové celulózy nebo (řidčeji) celulózy sulfátové.

Při sulfitové methodě se dřevo nasekané na špalíčky vaří s roztokem kyselého siřičitanu vápenatého  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  při teplotě 120-145 °C a tlaku 3-8 atm po 7-30 hodin (stačí tím kratší doba, čím vyšší je teplota vaření). Necelulosové podíly přecházejí do roztoku: lignin se mění v rozpustnou ligninsulfonovou kyselinu. Celulóza se odděluje od roztoku ("sulfitového louhu") a promývá se vodou.

Sulfitovou methodou se připraví snadno bělitelná celulosová hmota světlé barvy, se značným obsahem  $\alpha$ -celulózy a s malým množstvím pentosanů. Při tomto postupu odpadá velké množství sulfitových louhů, které lze různým způsobem zpracovávat. Používá se jich na př. ke zkvašování na alkohol, jako živné půdy pro krmné droždí, k výrobě třísels, k výrobě vanilinu atd. Přesto však působí přebytečné sulfitické louhy obvykle značné potíže, poněvadž převážnou jejich část nelze racionálně využít.

Při sulfátové methodě se vaří dřevěné špalíčky s roztokem ("louhem") obsahujícím hydroxyd sodný, siřník sodný a uhličitan sodný v poměru 65 : 15 : 20. V roztoku je 10-12 % NaOH. Vaření trvá při teplotě 170-175 °C za tlaku 8 at asi 6 hodin (z toho 3 hodiny trvá přehřívání a 3 hodiny vlastní vaření).

Louh se potom oddělí od kyseliny. Celulosa se promývá vodou, bělí a podrobuje konečnému čištění. Louh se po reakci zahustí a odpaří k suchu. Přidá se k němu síran sodný a společně se praží, při čemž se síran sodný redukuje na siřník. Nezreagovalý síran a vzniklý uhličitan se odstraňuje vápenným mlékem.

Celulosa hmota získaná sulfátovou methodou je velmi čistá, ale obsahuje více ligninu. Má tmavší barvu a obtížněji se bělí, pravděpodobně vlivem vzniku síry. Při sulfátové methodě zůstane více nerozložených pentosanů než při sulfitové methodě. Výhodné je, že lze úplně využít "sulfátových louhů" pro výrobu alkálií. Při zpracování jehličnatých dřev se získá určité množství terpentinu neboli "sulfátového oleje".

Průměrné složení surové celulosové hmoty:

|                     |      |
|---------------------|------|
| celulosa . . . . .  | 85 % |
| lignin . . . . .    | 2 %  |
| pentosany . . . . . | 4 %  |
| hexosany . . . . .  | 5 %  |

Pak se celulosa bělí a podrobuje se konečnému čištění (viz dále).

**Bělení.** Surová dřevná celulosa se bělí roztokem chlornanu vápenatého (nebo sodného) v bělicích kádích s míchadly. Bělení celulosy má velký význam pro výrobu prachové nitrocelulosy, protože prach musí mít světlou barvu. Změna barvy prachu nejednou prozradila jeho rozklad. Celulosa určená pro výrobu kolodiové bavlny, laků, celuloиду a filmu musí být také pečlivě odbarvena, aby byly konečné produkty bezbarvé.

**Zlepšování (zušlechtování) dřevné celulosy.** Účelem zlepšování celulosy je zvětšit obsah  $\alpha$ -celulosy a upravit celulosu na formu vhodnou pro nitraci. Zlepšování je poslední operace před nitrací. Jeho účelem je odstranit hemicelulosy, pentosany a hexosany, které jsou velmi nevídanými složkami dřevné celulosy. Špatně vyčištěný materiál může obsahovat 5 - 6 % pentosanů, celulosa připravená ze slámy dokonce 20 %, kdežto bavlna neobsahuje více než 0,5 - 0,6 %.

Podle Žerebova (1927) se odstraní větší část hemicelulos, pentosanů a hexosanů při sulfitaci, poněvadž siřičitan vápenatý dává s pentosany adiční sloučeniny. Úplné odstranění hemicelulos je možné teprve po odstranění ligninu, poněvadž lignin je pravděpodobně chemicky vázán s polysacharidy, tedy jak s celulosou, tak s pentosany a hexosany. Teprve rozrušení těchto vazeb a odstranění ligninu umožňuje atakovat necelulosové polysacharidy (Heuser a Haug, 1918).

Zpravidla se celuloza po bělení ještě vypírá roztokem hydroxydu sodného. Obohacuje se tak o  $\alpha$ -celulosu.

Úkolem závěrečného čištění je odstranit většinu pentosanů, které se obtížně esterifikují a dávají produkty s malým obsahem dusíku, nerozpustné nebo jen částečně rozpustné v organických rozpouštědlech.

Přítomnost pentosanů může snižovat obsah dusíku a zhoršit rozpustnost produktu. Neúplná rozpustnost je příčinou zakalení roztoků, což je nevídané u nitrocelulosity určené pro filmy a laky.

Velmi důležitá je forma celulosity k nitraci. Obvykle se jí používá jako papíru o váze 16-20 g/m<sup>2</sup>. Trháním ve směrech textury lze celulosu rozvláknit na hmotu podobnou lintersu.

Forma celulosity má vliv na zadržování odpadní kyseliny ve vláknech. Podle Schura a McMurtrie (1948) zadržuje celuloza z jehličnatých dřev tím více kyseliny, čím větší průměr mají její vlákna.

Jaká forma dřevné celulosity je k nitraci nejvhodnější, je podrobně uvedeno v práci Schurově a Hoosové (1937).

### **Jiné zdroje celulosity**

Omezené možnosti pěstování bavlny a nutnost zachovávat lesní porosty vyvolávají problém nalézt ještě další zdroje. V tomto oboru bylo zvláště intenzivně pracováno na přelomu XIX. a XX. století a za první světové války. Nalezneme tedy zprávy o pokusech nitrovat celulosová vlákna z lodyhy kukuřice, agave, chmele, konopí, lnu, trávy halfa a ramie. Většina pokusů byla zaměřena na nitraci ušlechtilých vláken, průmyslově zpracovávaných v textilnictví nebo papírenství, a nemohla tedy mít s ekonomického hlediska větší význam, takže šlo převážně jen o laboratorní pokusy.

Větší praktický význam měla obširná práce Psenicova (1921), zabývající se nitrací kopřivových vláken, tedy materiálu, který jako vlákno není zvláště hodnotný. Nitrací lze připravit z kopřivové celulosity podobně jako z bavlny nitrocelulosu s obsahem dusíku do 13,4 %. Chemická stabilita této nitrocelulosity může být dostatečná, jestliže se celuloza před nitrací dobře vyčistí.

Levným a dostupným zdrojem celulosity je také sláma z jednoletých rostlin. Tato surovina je obvykle velmi bohatá na minerální složky. K izolaci celulosity se používá chlorační metody, založené na tom, že se na surovou celulosu, vyvařenou v 10%ním NaOH a potom ve vodě, působí chlorem, při čemž dojde k rozkladu ligninu, pentosanů a jiných přítomných látek. Současně se celuloza vybělí. Takto připravená celuloza obsahuje 80-92 %  $\alpha$ -celulosity a asi 1 % minerálních látek.

Naiman a Troitzsky (1935) provedli rozsáhlé experimentální srovnání nitrace bavlny a celulosy různého původu a čistoty dřevné hmoty, hydrocelulosy, oxycelulosy a také pentosanů. Výsledky jejich práce jsou uvedeny v tab. 58 a 59.

Tabulka 58

### Složení celulosových surovin určených k nitraci

| Číslo | Materiál k nitraci       | Obsah celulosy, % | Měďné číslo | Obsah pentosanů, % | Obsah ligninu, % | Obsah pryskyřice a tuků, % | Obsah popela, % |
|-------|--------------------------|-------------------|-------------|--------------------|------------------|----------------------------|-----------------|
| 1     | Bavlněná celulosa        | 99,55             | 0,06        | -                  | -                | -                          | 0,08            |
| 2     | Dřevná celulosa          | 98,50             | 0,59        | 1,38               | 0,36             | 0,23                       | 0,20            |
| 3     | Vata (medicinální)       | 98,86             | 0,49        | 1,43               | 0,37             | 0,24                       | 0,12            |
| 4     | Linters                  | 99,38             | 0,13        | 2,14               | 0,10             | 0,37                       | 0,36            |
| 5     | Čištěná dřevná celulosa  | 99,08             | 0,29        | 2,90               | 0,02             | 0,21                       | 0,44            |
| 6     | Bělená dřevná celulosa   | 87,36             | 1,20        | 5,63               | 0,77             | 0,91                       | 0,29            |
| 7     | Nebělená dřevná celulosa | 87,76             | 1,10        | 4,86               | 4,23             | 1,22                       | 1,30            |
| 8     | Bělený papír*) ze smrku  | 86,64             | 1,13        | 4,77               | 0,55             | 0,41                       | 0,54            |
| 9     | Nebělený papír ze smrku  | 87,90             | 1,14        | 4,93               | 1,61             | 0,57                       | 0,88            |
| 10    | Celulosa ze slámy (běl.) | 71,96             | 1,39        | 27,45              | 2,78             | 0,27                       | 3,25            |
| 11    | Smrkové piliny           | 60,45             | 2,40        | 10,92              | 29,26            | 7,27                       | 0,16            |
| 12    | Hydrocelulosa z bavlny   | 93,45             | 3,91        | 1,31               | -                | 0,18                       | 0,49            |
| 13    | Oxycelulosa              | 69,22             | 8,91        | 1,09               | 0,12             | 0,10                       | 0,76            |
| 14    | Pentosany                | -                 | -           | 90,75              | -                | -                          | 0,47            |

\*) Rozumí se neklížený krep používaný k nitraci na nitrocelulosu. (Pozn. překl.).

**Výsledky nitrace materiálů uvedených v tabulce 58**

| Číslo | Obsah<br>dusíku,<br>% | Rozpustnost, %                     |            | Viskozita | Popel,<br>% | Výtěžek,<br>% |
|-------|-----------------------|------------------------------------|------------|-----------|-------------|---------------|
|       |                       | v<br>etheralko-<br>holové<br>směsi | v alkoholu |           |             |               |
| 1     | 13,1                  | -                                  | -          | -         | -           | 171,1         |
| 2     | 13,1                  | 18,9                               | 0,51       | 1,1       | 0,04        | 163,3         |
| 3     | 13,2                  | 1,6                                | 0,27       | 23,2      | 0,14        | -             |
| 4     | 13,15                 | 3,3                                | 1,03       | 7,3       | 0,11        | 167,5         |
| 5     | 13,1                  | 4,0                                | 0,18       | 8,1       | 0,17        | 167,0         |
| 6     | 13,0                  | 7,0                                | 0,62       | 10,0      | 0,20        | 163,2         |
| 7     | 12,95                 | 8,8                                | 0,35       | 10,0      | 0,33        | 153,5         |
| 8     | 12,95                 | 8,3                                | 1,26       | 6,5       | 0,12        | -             |
| 9     | 12,95                 | 8,6                                | 0,97       | 9,4       | 0,07        | -             |
| 10    | 12,55                 | 9,5                                | 1,86       | 5,4       | 0,3         | 132,1         |
| 11    | 11,7                  | 14,8                               | 2,33       | 4,8       | 0,3         | 96,0          |
| 12    | 13,2                  | 17,5                               | -          | 1,4       | 0,11        | 151,9         |
| 13    | 12,8                  | 5,5                                | 1,72       | -         | 0,6         | 140,3         |
| 14    | 10,7                  | 17,3                               | 3,5        | -         | 0,4         | 102,5         |

Nitrační směs měla toto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 22,2 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 68,5 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 9,0 %

NO<sub>2</sub> . . . . . 0,3 %



Nitrováno bylo směsí v 60násobném přebytku při teplotě 15-18 °C po dobu jedné hodiny.

Z výsledků je jasné patrný škodlivý vliv pentosanů, jejichž přítomnost zmenšuje výtěžek nitrace a rozpustnost produktu. Pouze při přípravě níže nitrovaného produktu nemá větší množství pentosanů škodlivý vliv. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že se pentosany velmi zředěnými kyselinami rozkládají (hydrolysa a oxydace) a potom rozpouštějí v kyselině.

Oxycelulosa poskytuje s nevelkým výtěžkem obtížně stabilisovatelný produkt. Hydrocelulosou naopak vzniká produkt lépe rozpustný ve směsi alkoholu s etherem a s větším obsahem dusíku, než má oxycelulosa.

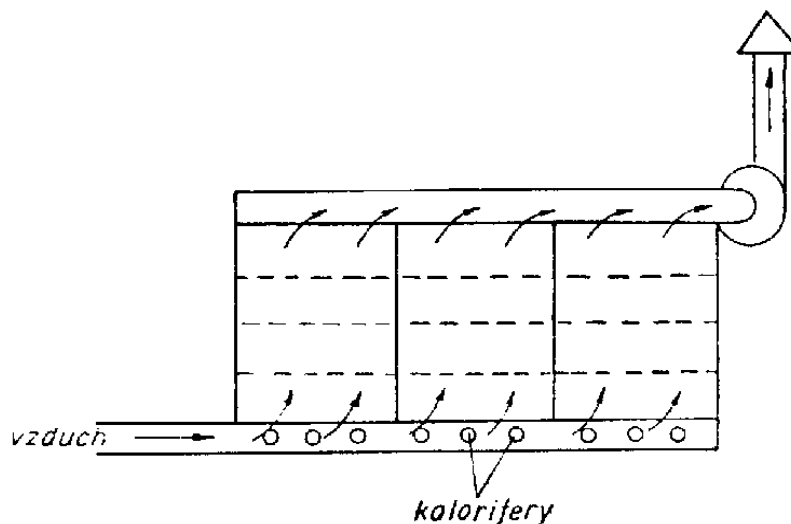
Na základě svých prací docházejí Naiman a Troitzsky k závěru, že se dřevná celulosa musí před nitrací zvláště pečlivě čistit.

### **Sušení celulosy před nitrací**

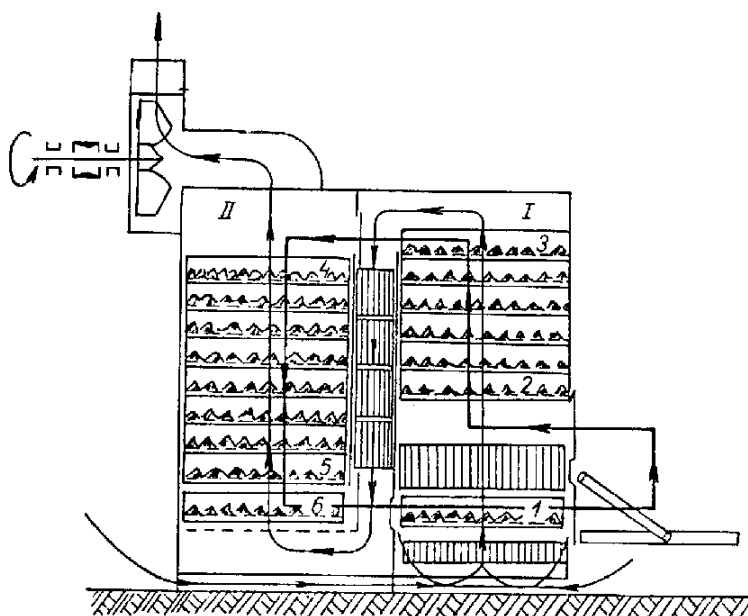
Bavlna nebo dřevná celulosa dodávaná továrnám na výrobu nitrocelulosy obsahuje 6 nebo i více procent vlhkosti. Tato vlhkost se musí odstranit, aby při nitraci nezřeďovala nitrační kyselinu a neměnila tak průběh reakce. Bavlna se obvykle dopravuje lisovaná v balících a před sušením se musí rozvlákňovat na trhacích strojích. Totéž platí i o dřevné celuloze, která má formu lisované celulosové hmoty nebo neklíženého krepového papíru.

K sušení bavlny nebo celulosy se používá sušáren různé konstrukce. Nejjednodušší je lísková sušárna s mechanickou ventilací a parním otápěním. Topením se v sušárně udržuje teplota 80-100 °C (obr. 71).

Lepšího a rychlejšího vysušení se dosahuje v často používaných polokontinuálních sušárnách systému Schielde. Jedna z jednoduchých konstrukcí sušení tohoto typu je znázorněna na obr. 72. Skládá se ze dvou sušících komor I a II, oddělených stěnou. Celé zařízení je z ocelového plechu. V dolní části komory a mezi komorami jsou umístěny kalorifery.



Obr. 71. Lísková sušárna na sušení celulosy nebo bavlny

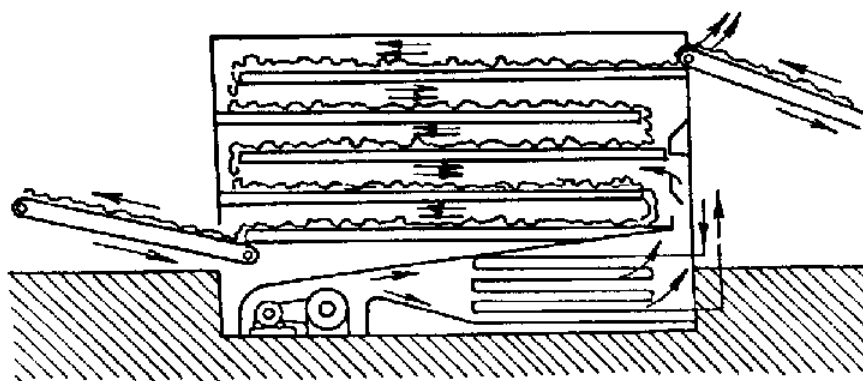


Obr. 72. Polokontinuální sušárna systému Schielde

Vzduch se nasává ventilátorem zezdola a vstupuje do dolní části komory I. Tam se ohřívá a stoupá, nahoru mezi lískami s rozloženou, celulosou. Potom prostředním kaloriferem vstupuje do další komory II. V této komoře rovněž stoupá zdola nahoru a odvádí se ventilátorem do atmosféry.

Bavlna nebo dřevná celuloza se nasypává do nízké ocelové lisky 1, jejíž dno je zhotoveno z kovového pletiva. Pomocí ozubených kol se liska posouvá do polohy 2 a pak až do polohy 3, zatím co se plní nová zásuvka v poloze 1 atd. Dále se zásuvka z polohy 3 přesune do sousední komory - poloha 4. Tam postupuje z polohy 4 dolů do poloh 5 a 6 a nakonec opět do polohy 1. V této poloze se vysušená bavlna vybírá a na její místo se nasypává čerstvá. Sušení v komoře I je souprroudné a v komoře II protiproudné. Pohyb lísek s celulosou je vyznačen tlustou čarou a pohyb vzduchu tenkou čarou.

Kontinuální suška systému Petrie je znázorněna na obr. 73. Je to skříň z ocelového plechu, vysoká 4,5 m, asi 6,0 m dlouhá a 1,25 m široká. Je v ní 5 roštových etáží. Mezi tyčemi roštu jsou umístěny pohyblivé tyče, které se zvedají nad rošt, při čemž konají dopředný pohyb (skok), posunující tak bavlnu.



Obr. 73. Kontinuální sušárna systému Petrie

Potom klesají pod úroveň nepohyblivých tyčí, vracejí se a celý proces se periodicky opakuje. Tímto způsobem se vlhký materiál, padající na horní etáž z transportéru, posouvá postupně na stále nižší etáže, až vypadne na spodní transportér, který dopravuje vysušený materiál ze sušky.

Vzduch se prohání parním kaloriferem ve spodní části sušárny. Horký vzduch v stupuje do horní části sušky a postupuje souprourdě s bavlnou. Pokusy použít protiproudu nedávaly vždy dobré výsledky. Ukázalo se totiž, že použití protiproudu může snadno vést k ucpání sušárny.

Sušárna Petrie se nehodí k sušení celulosové hmoty upravené na krepovaný papír, poněvadž ten je snadno unášen proudem vzduchu. Mechanismus sušárny nevyhovuje ani pro posunování celulosy v této formě. Z ostatních systémů se často používá kontinuálního sušení, při kterém se celuloza posouvá na pásu nebo teplým vzduchem.

Celulosový materiál (bavlna nebo dřevná celuloza) se suší na vlhkost pod 1 % a ukládá se do hermetických nádob nebo pytlů, ve kterých chladne na normální teplotu.

Je nutné dbát, aby teplota v sušárnách nepřekročila 105-110 °C, protože by mohlo dojít ke vznícení obsahu. Je též nebezpečí vznícení bavlněného prachu ve vzduchu jiskrou elektrického výboje. Proto musí být sušárna i zařízení s ní spojené vždy uzemněno.

## Průmyslová nitrace celulosy

Druhy a vlastnosti průmyslově vyráběné nitrocelulosy jsou uvedeny v tab. 60. Údaje o viskozitě různých druhů nitrocelulosy, zejména lakové, byly uvedeny již dříve (str. 159).

Tabulka 60

### Druhy nitrocelulosy

| Obsah dusíku, % | Množství NO, cm <sup>3</sup> /g látky | Rozpustnost   | Název nitrocelulosy   | Specifická váha, g/cm <sup>3</sup> |
|-----------------|---------------------------------------|---|---|------------------------------------|
| 13,45 - 13,0    | 214                                   | nerozpustná v alkoholu ani v etheralkoholové směsi; rozpustná v acetonu a ethylacetátu                          | pyroxilin nitrocelulosa NC <sub>1</sub>                                     | 1,659 - 1,654                      |
| 12,6 - 12,8     | 203                                   | částečně rozpustná v etheralkoholové směsi  | pyrokolodiová bavlna  |                                    |
| 12,3 - 11,0     | 196 - 176                             | rozpustná v etheralkoholové směsi, v acetonu a ethylacetátu; nerozpustná v alkoholu; rozpustná v nitroglycerinu | kolodiová bavlna KB <sub>2</sub> , koloxylin, nitrocelulosa NC <sub>2</sub> | 1,653                              |
| 10,5 - 10,0     | 162                                   | rozpustná v alkoholu a jiných organických rozpouštědlech  | nízká kolodiová bavlna KB <sub>3</sub>                                      |                                    |

### Nitrační směsi

Složení nitračních směsí, používaných k nitraci, závisí na druhu vyráběné nitrocelulosy. Poněvadž nitrocelulosu určitých vlastností lze připravit pomocí nitračních směsí velmi různého složení, volí se takové složení, aby byly pracovní podmínky s různých hledisek co nejvýhodnější. Bere se neekonomičtější směs, která zaručuje při nitraci největší bezpečnost. U směsí bohatých na kyselinu dusičnou může snadno dojít ke vzplanutí produktu při nitraci.

V praxi bývá poměr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> 2,5 až 3. Obsah vody se mění podle požadavku na stupeň nitrace, rozpustnost nitrocelulosy atd. Na př. pro výrobu nitrocelulosy NC<sub>1</sub> se používá směsi s 5-13 % vody, k výrobě nitrocelulosy NC<sub>2</sub> směsi s 10-20 % vody a pro kolodiovou bavlnu směsi s 18-

25 % vody. Empiricky bylo zjištěno, že změna obsahu vody o 0,5 % způsobí změnu obsahu dusíku o 0,1-0,2 %.

Poměr množství kyseliny použité na nitraci k množství bavlny nebo dřevné celulosy se volí tak, aby se celulosová hmota mohla rychle a rovnoměrně nasytit kyselinou. Poněvadž složení směsi se během nitrace mění vylučovanou vodou a spotřebováním  $\text{HNO}_3$ , musí se kyseliny používat ve velkém přebytku. Značný přebytek nitrační směsi zabezpečuje nepatrnou změnu jejího složení při reakci a tedy rovnoměrnost nitrace. Použití velkého přebytku směsi umožňuje také volit méně koncentrovanou nitrační kyselinu, neboť zředění během nitrace je poměrně menší.

V praxi se používá poměru celulosy ke kyselině od 1 : 40 do 1 : 60 a ve zvláštních případech dokonce 1 : 80. Při nitraci méně jakostní celulosy, obtížněji se smáčejí v nitrační kyselině, se také musí používat většího přebytku.

Poměr celulosy ke kyselině závisí též na typu zařízení. Na př. v nitrátorech s mechanickým mícháním probíhá nitrace stejnoměrněji a nadbytek kyseliny může být menší.

Podrobné údaje o nitračních směsích a o poměru celulosy ke kyselině budou uvedeny ve statích o jednotlivých nitračních metodách.

Základem kyselinového hospodářství v továrně na nitrocelulosu je opětné využívání odpadních kyselin po náležitém oživení koncentrovanou kyselinou dusičnou, sírovou a oleem (díl I.)

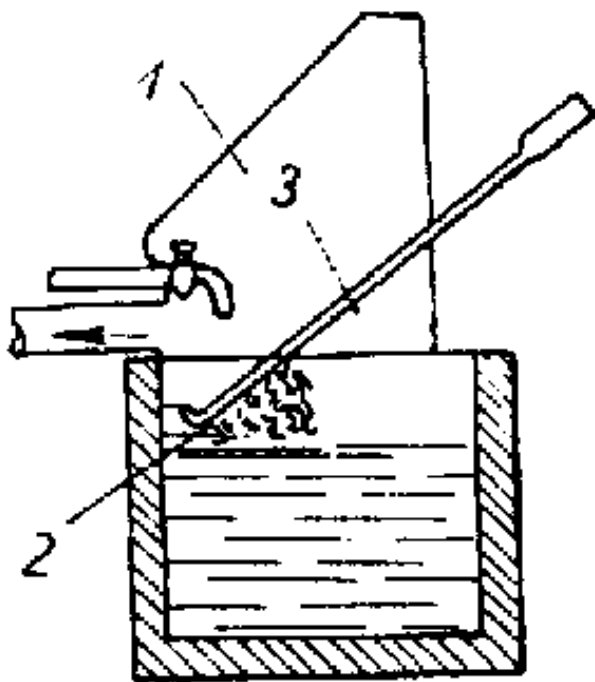
**Ztráty kyselin** jsou způsobeny hlavně tím, že nitrocelulosa po odstředění zadržuje značné množství odpadní kyseliny. Jak se zjistilo, zadržuje 100 kg nitrocelulosy 100-150 kg kyseliny. K tomu je nutné připočíst ztráty při manipulaci a ztráty vzniklé odpařením kyselin (hlavně  $\text{HNO}_3$ ).

### **Nitrace v hrncích**

Podle nejstarší metody se při nitraci bavlny postupovalo tak, že se celulosa prostě namáčela do hrnců s kyselinou po určitou dobu. Potom se obsah většího počtu hrnců přenesl do odstředivky a vzniklá nitrocelulosa se oddělila od kyseliny.

Tuto metodu zdokonalil Abel rozdělením procesu na dvě operace. Nejdříve se celulosa krátce namáčela ve značném množství kyseliny a potom se přemístila do hrnců, ve kterých pomalu proběhla nitrace kyselinou, kterou bavlna v první operaci pohltila.

Zařízení (obr. 74) se skládá z několika litinových kádí opatřených u horního okraje sítkou. U pozdějších konstrukcí byla celá káď umístěna ve vodní chladicí lázni a opatřena odtahem plynů. Káď měla obsah asi 200 kg nitrační směsi o složení uvedeném v tab. 61.



Obr. 74. Káď pro nitraci celulosy (bez chladicí lázně):

1-plechový nástavec připojený k ventilaci, 2-sítka, 3-hliníková deska s připojenou pákou

Tabulka 61

### Nitrace prachové nitrocelulosy v hrncích

| Druh nitrocelulosy | Složení kyseliny  | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | NO <sub>2</sub> |
|--------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| NC <sub>1</sub>    | nitrační kyselina | 15,5             | 72,5                           | 11,5             | 0,45            |
|                    | odpadní kyselina  | 12,3             | 74,2                           | 13,0             | 0,48            |
| NC <sub>2</sub>    | nitrační kyselina | 16,5             | 65,5                           | 17,5             | 0,50            |
|                    | odpadní kyselina  | 14,3             | 66,5                           | 18,5             | 0,70            |

Na počátku této operace je teplota směsi 20-25 °C a během nitrace může dosáhnout až na 30 °C. Není-li zabudováno chlazení, může dosáhnout až 35 °C. Do kyseliny se rychle ponoří 800-900 g bavlny a přidrží se hliníkovými kleštěmi. Po 5-6 minutách se bavlna vyjme, položí se na sítku a přebytečná kyselina se vytlačí hliníkovou destičkou s připojenou pákou. Bavlna je již

částečně znitrována. Po vymačkání zůstane v bavlně 9-12násobné množství kyseliny. Získaný materiál se nahází do kameninových nebo hliníkových hrnců, které se po naplnění uzavřou víky. Naplněné hrnce se dopraví vozíkem do betonových bazénů, kde se chladí volně tekoucí vodou (obr. 75).

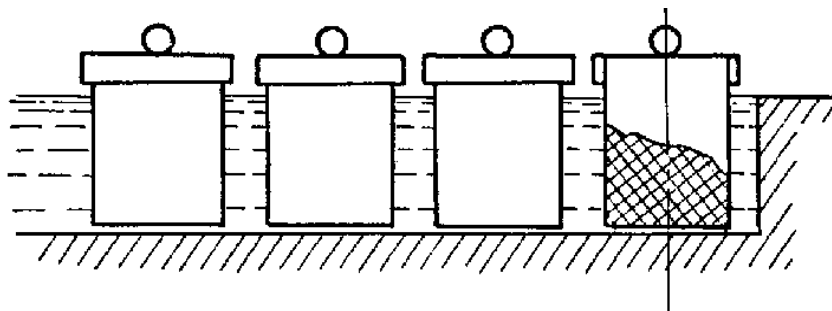
Zde prachová nitrocelulosa “dozrává”:

NC<sub>1</sub> po 6-10 hodin,

NC<sub>2</sub> po 3- 4 hodiny.

Při dozrávání může dojít k samovznícení prachové nitrocelulosity. Příčiny jsou různé, hlavně však to může být vniknutí vody do hrnců při neopatrné manipulaci nebo při netěsnosti nádoby. Samovznícení může být také vyvoláno použitím příliš teplé chladicí vody (na př. v létě), což způsobí, že je teplota v hrnci příliš vysoká.

Po dozrání se obsah většího počtu hrnců (asi 25 kg NC) přenesse do odstředivky a tam se odstředí přebytek kyseliny. Obsah kyseliny v bavlně klesne na 100-150 % (vzhledem k váze prachové nitrocelulosity). O bezpečnosti odstřeďování a vyprazdňování prachové nitrocelulosity z odstředivky bude pojednáno dále (str. 208).



Obr. 75. Hrnce pro dozrávání nitrocelulosity

Kyselina v kádi se po každém vyjmutí bavlny doplňuje, aby se její složení a množství po celou pracovní dobu neměnilo. Odpadní kyselina z odstředivky je chudá na HNO<sub>3</sub>. Proto se většinou nevyplácí oživovat ji oleem a čerstvou kyselinou dusičnou. Většinou se podrobuje denitraci.

Podle francouzských údajů se na 100 kg nitrocelulosity NC<sub>1</sub> spotřebuje

bavlny . . . . . 63 kg,

HNO<sub>3</sub> . . . . . 126 kg a

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 123 kg.

Při tom se ze 100 dílů bavlny připraví 159 dílů NC<sub>1</sub>.

Spotřeba materiálu při výrobě níže nitrované nitrocelulosity  $NC_2$  je méně příznivá.

Hrncová metoda nitrace je velmi jednoduchá a nevyžaduje žádných komplikovaných zařízení. Hodí se pro nitraci horších druhů bavlny. Dlouhá doba nitrace dovoluje používat nitrační směsi chudé na  $HNO_3$ , která je bezpečnější při nitraci a odstřeďování.

Nedostatkem metody je práce s malými kvanty materiálu, což si vynucuje početnou obsluhu. Za 8 hodin připadá na jednoho dělníka pouze 40 kg vyrobené prachové nitrocelulosity. Velkým nedostatkem jsou též nehygienické pracovní podmínky, ježto kysličníky dusíku unikají netěsnostmi do ovzduší.

Přesto je třeba považovat hrncovou metodu za pomocnou metodu zejména tehdy, když je zapotřebí s malými investicemi rychle zařídit výrobu.

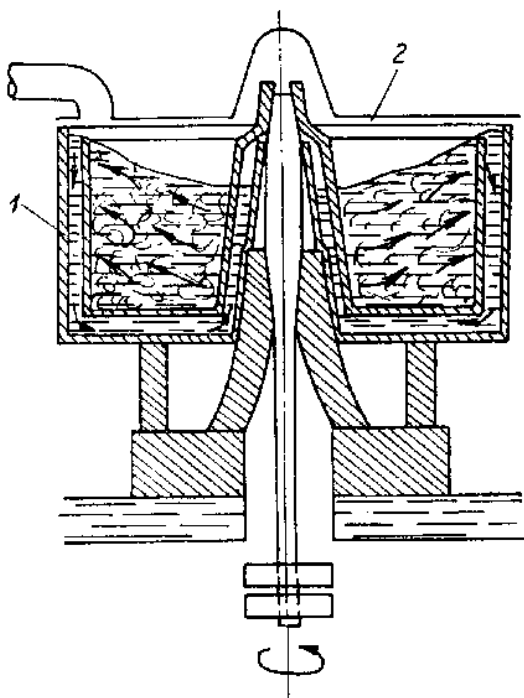
Hrncové metody se ve velkém měřítku používalo za první světové války v Rusku, v Anglii a ve Francii.

### **Nitrace v odstředivkách**

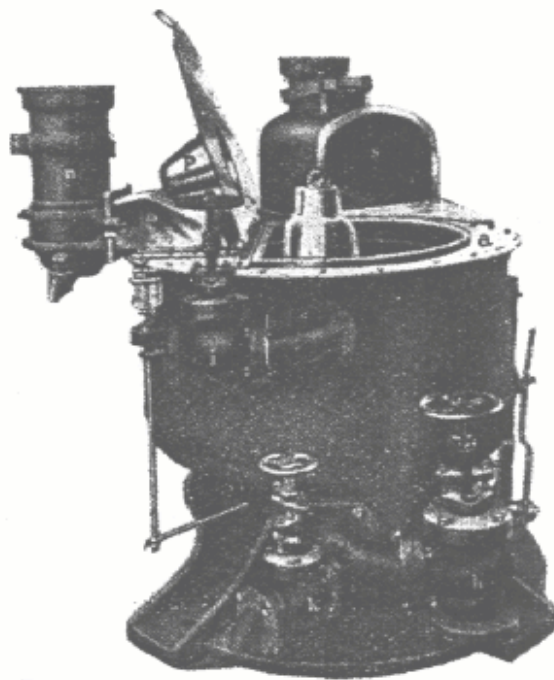
Nitrace celulosity v odstředivkách byla delší dobu velmi populární a byla zavedena ve všech zemích. Realisována byla v odstředivkách konstruovaných Selwigem a Langem (1891). Touto metodou se připravuje najednou značné množství nitrocelulosity v dosti krátké době.

Hlavní částí aparatury je odstředivka (obr. 76 a 77). Je složena z vnější válcové ocelové skříně 1 (průměru 1,1 - 1,3 m, výšky 0,55 - 0,65 m), upevněné na nosné konstrukci spočívající na silném základě. Uvnitř ve skříně je umístěn koš z ocelového plechu, v jehož stěnách jsou otvory průměru 5 mm. Koš je usazen na svislém hřídeli a má tyto rozměry: průměr 1,0 m a výšku 0,4 m (malý model) nebo průměr 1,2 m a výšku 0,5 m (velký model).





Obr. 76. Schema odstředivky používané  
k nitraci celulosy



Obr. 77. Odstředivka pro nitraci celulosy

Nejdůležitějším požadavkem na konstrukci odstředivky je zabezpečení hřídele před korozními účinky nitrační směsi. Proto je část vnější skříně provedena jako obalový válec chránící hřídel. Hřídel může mít velký nebo malý počet otáček. Celé zařízení je shora uzavřeno hliníkovým víkem 2, spojeným s odtahem kyselinových par. Kyselina se přivádí i odvádí potrubím ve dně skříně. Potrubí je rozdvojeno a je připojeno

1. na dávkovač nitrační směsi (nátok),
2. na zásobník odpadní kyseliny (odtok).

Při nitraci v odstředivce se postupuje takto: Odstředivka se naplní 600-650 kg nebo až 1000-1200 kg, podle velikosti odstředivky, nitrační směsí. Složení směsi je uvedeno v tab. 62.

K výrobě prachové nitrocelulosy  $NC_1$  s velkým obsahem dusíku (13,45 %) nutno použít silnější směsi tohoto složení:

|                     |        |
|---------------------|--------|
| $HNO_3$ . . . . .   | 22,1 % |
| $H_2SO_4$ . . . . . | 68,4 % |
| $H_2O$ . . . . .    | 8,5 %  |
| $NO_2$ . . . . .    | 0,5 %  |

Teplota kyseliny přicházející na nitraci má být pro výrobu nitrocelulosity NC<sub>1</sub> 20-30 °C a pro výrobu nitrocelulosity NC<sub>2</sub> 25-33 °C. Předepsané teploty se dosáhne ve speciálních zásobnících (stabilisátorech teploty), umístěných před dávkovači. Zásobníky se ohřívají teplou nebo chladí studenou vodou (obvykle pomocí hadů).

Tabulka 62

### Nitrace prachové nitrocelulosity v odstředivce

| Druh nitrocelulosity | Složení kyseliny, % | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | NO <sub>2</sub> | Specifická váha, g/cm <sup>3</sup> (při 15 °C) |
|----------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--|
| NC <sub>1</sub>      | nitrační kyselina   | 21,25            | 66,25                          | 12,0             | 0,5             | 1,738  |
|                      | odpadní kyselina    | 18,75            | 67,50                          | 13,2             | 0,55            | 1,734  |
| NC <sub>2</sub>      | nitrační kyselina   | 20,0             | 61,75                          | 17,5             | 0,75            | 1,694  |
|                      | odpadní kyselina    | 17,3             | 63,3                           | 18,6             | 0,8             | 1,692  |

Bavlna nebo dřevná celuloza (11-15 kg, pro malou odstředivku a 20-22 kg pro velkou odstředivku) se rychle ponoří do kyseliny. Přitom se musí dbát o rovnoměrné rozptýlení v celém objemu koše.

Tato operace se provádí hliníkovými vidlicemi. Není-li ponořování dostatečně stejnoměrné, může dojít k místnímu přehřátí a k rozkladu nitrocelulosity na hranici mezi suchou hmotou a hmotou, která už byla zvlhčena kyselinou. Toto nebezpečí je zvláště velké při použití nedostatečně vyčištěné celulosity, která špatně nasakuje kyselinou.

Poměr bavlny ke kyselině se musí udržovat v mezích od 1 : 40 do 1 : 60. Nejčastěji se používá poměru od 1 : 50 do 1 : 55.

Po naplnění se odstředivka uzavře víkem a spustí se motor. Po 20-45 minut se pracuje při malém počtu otáček (25-35 ot/min).

Otáčením se vyvolá cirkulace kyseliny. Odstředivou silou proudí kyselina otvory v koši do vnějšího nepohybujícího se prostoru a odtamtud natéká spodem podél hřídele zpět do koše. Cirkulace kyseliny zabezpečuje stejnoměrné a rychlé pronitrování celulosity.

Pokusy ukázaly, že touto methodou lze dosáhnout v produktu maximálního obsahu dusíku již za 15-20 minut. Pascal (1925) uvádí některé údaje pro dobu nitrace bavlny v odstředivce při teplotě 25 °C (tab. 63).

**Doba nitrace bavlny v odstředivce (podle Pascala)**

| Doba, min. | Obsah dusíku<br>v NC <sub>1</sub> ,<br>% | Množství<br>neznitrované<br>látky, % | Obsah dusíku<br>v NC <sub>2</sub> ,<br>% | Množství<br>neznitrované<br>látky, % |
|------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 5          | 11,75                                    | 5                                    | 10,95                                    | 10                                   |
| 10         | 12,93                                    | -                                    | 11,30                                    | -                                    |
| 15         | 13,10                                    | -                                    | 11,65                                    | -                                    |
| 20         | 13,10                                    | -                                    | 11,95                                    | -                                    |
| 25         | 13,10                                    | -                                    | -  | -                                    |

Po ukončení nitrace se zvětší počet otáček odstředivky (na 1000-1100 ot/min u menší a 600-800 ot/min u větší odstředivky), aby se nitrocelulosa oddělila od odpadní kyseliny. Po odstředění obsahuje nitrocelulosa ještě 100-150 % odpadní kyseliny. Odstředování trvá 5-7 minut. Odstředěná nitrocelulosa se vybírá z odstředivky hliníkovými vidlicemi (obr. 78).

Při odstředování se nitrocelulosa občas vznítí. Bylo zjištěno, že příčinou většiny požárů při odstředování je to, že nitrocelulosa pohlcuje z nitrační kyseliny silněji HNO<sub>3</sub> než H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Proto je složení kyseliny adsorbované v nitrocelulose jiné než složení odpadní kyseliny. Adsorbovaná kyselina při odstředování donitrovává nitrocelulosu, což je spojeno s uvolněním určitého množství tepla. Poněvadž v této fázi (t. j. ke konci odstředování) je už nitrocelulosa zbavena velkého množství kyseliny, která odvádí teplo, může se teplota nitrocelulosity tak zvýšit, že dojde k samovznícení.



Obr. 78. Vybírání nitrocelulosity z odstředivky (továrna Bofors Nobelkrut, Švédsko)

Zvlášť často se to stává při výrobě výše nitrované prachové nitrocelulosity (NC<sub>1</sub>) a v horkých letních měsících. Nedostatečně vyčištěná bavlna nebo dřevná celulóza se vzněcuje snadněji, a to jednak vlivem rozkladu nečistot a jednak vlivem nestejněmírné nitrace.

Jinou příčinou vznícení nitrocelulosity může být dopadnutí kapky mazacího oleje nebo vody na odstřeďovanou nitrocelulosu (na př. s mokrých vidlí) ; může tak vzniknout požár, prudký rozklad nebo dokonce výbuch.

Příliš spěšné vybírání odstředěné nitrocelulosity vidlemi před úplným zastavením rotoru odstřeďivky může být příčinou výbuchu, dotknou-li se vidlice vnitřního povrchu pohybujícího se koše. Není-li hoření příliš rychlé, dá se udusit rychlým napuštěním studené vody do odstřeďivky.

Dělníci mají nosit ochranné přilby (s přívodem čerstvého vzduchu) nebo ochranné masky s filtrem a asbestové nebo tlusté vlněné obleky. Při prudkém požáru musí opustit místnost, poněvadž pobyt v ovzduší zamořeném značným množstvím kyslíčnicku dusičitého je velmi nebezpečný (podrobnosti na str. 230).

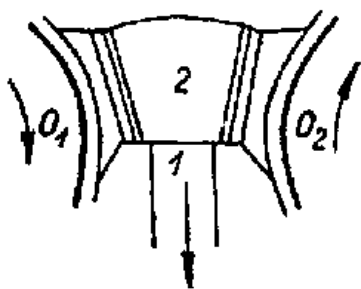
Nitrace v odstřeďivkách je dosti hospodárná, ale vyžaduje dobře vyškolenou obsluhu a je nepříjemná pro zaměstnance. Také spotřeba elektrické energie je značná.

Jedna odstřeďivka vyžaduje dvojčlennou obsluhu. Hodinová výroba na menším typu odstřeďivky činí 35 kg. V praxi však průměrná hodinová výroba málokdy překročí 30 kg, poněvadž dochází k časovým ztrátám při drobných opravách a pracovních přestávkách. Celkové množství produktu na jednoho dělníka za 8 hodin je tedy 120 kg.

Spotřeba surovin a energie na 100 kg prachové nitrocelulosity je (podle francouzských údajů z údobí první světové války):

|  |         |
|--|---------|
| bavlna. . . . .                          | 61 kg   |
| HNO <sub>3</sub> . . . . .               | 140 kg  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . . | 81 kg   |
| elektrická energie . . . .               | 6,5 kWh |

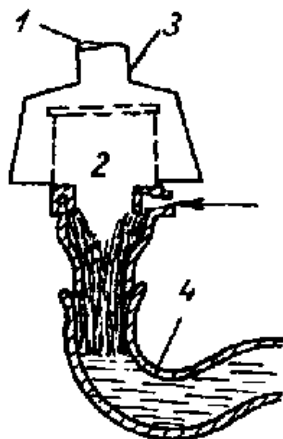
Za první světové války byly ve Francii konány pokusy získávat kyselinu dusičnou adsorbovanou po odstředění v prachové nitrocelulose. Prachová nitrocelulóza se proto promývala kyselinou sírovou. Nebylo vždy dosaženo dobrých výsledků, protože kyselina špatně difunduje slehlou vrstvou prachové nitrocelulosity. Množství takto regenerované kyseliny dusičné bylo tak malé, že metoda byla neekonomická.



Obr. 79. Schema dvou odstředivek se společným splachovacím potrubím (pohled shora):

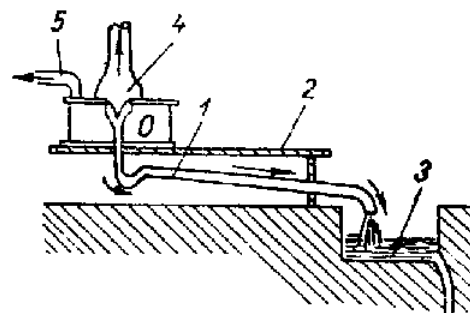
$O_1, O_2$  - odstředivky, 1 - ventilační odtah,

2 - sifon



Obr. 80. Schema splachovacího potrubí (příčný řez):

1 - ventilační odtah, 2 - otvor pro upravování nitrocelulosity, 3 - nástavec ventilačního odtahu, 4 - sifon



Obr. 81. Schema připojení odstředivky (O) na splachovací potrubí:

1 - sifon, 2 - nosná konstrukce,

3 - kanál, 4, 5 - ventilační odtahy

Za druhé světové války realizovali regeneraci adsorbované kyseliny dusičné vypíráním nitrocelulosity v odstředivkách odpadní kyselinou Němci (viz str. 216).

Po odstředění se nitrocelulosa splachuje vodou (nakloněným keramickým žlabem) do sousední budovy, kde probíhá **počáteční stabilizační proces** (praní vodou).

Obvykle jsou dvě odstředivky napojeny na jedno společné splachovací potrubí (obr. 79). Toto potrubí je složeno z kameninové nálevky, opatřené v horní části rozdělovacím nákrůžkem, kterým natéká do potrubí silným proudem voda. Kameninové potrubí je opatřeno kolenovitě zahnutým dílem - sifonem (obr. 80, 81). Průměr potrubí má být nejméně 30 cm. Nad nálevkou je umístěna plechová skříň spojená s odtahem plynu. Nitrocelulosa je strhována vodou do žlabu, ve kterém je unášena do dalšího objektu.

Je neobyčejně důležité, aby splachovací potrubí bylo při nasypávání nitrocelulosity naplněno vodou. Jsou totiž známy případy explozí nitrocelulosity převedené z odstředivky do splachovacího žlabu. Příčinou výbuchu bylo, že do potrubí nenatékala voda, a to buď pro přerušení dodávky z vodovodu, nebo opomenutím obsluhy. Explose nastala okamžitě po styku kyselé nitrocelulosity s menším množstvím vody, zbylé v potrubí od předešlé operace.

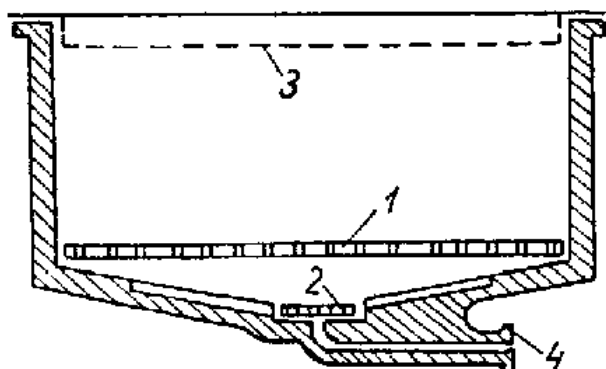
Aby nedocházelo k těmto nebezpečným omylům, byla sestrojena automatická zařízení (na př. nelze otevřít víko na nálevce, dokud není puštěn plný proud vody).

Spotřeba vody ve splachovacím potrubí je značná - 120-150 l na 1 kg prachové nitrocelulosity.

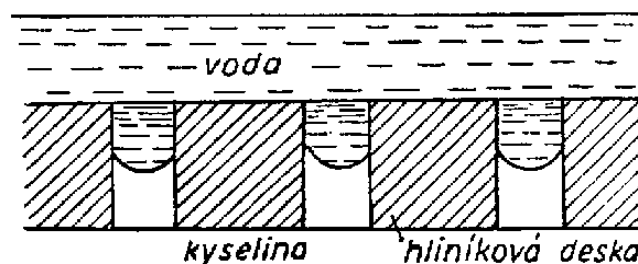
### Nitrační metoda podle Thomsona

Thomsonova metoda je zavedena pouze ve Velké Británii. Za první světové války se jí také používalo ve Francii, všeobecně je však na ústupu a je nahrazována nitrací v nitrátorech s mechanickým mícháním.

Podstata Thomsonovy metody je v tom, že se bavlna nitruje namáčením v kyselině. Po dokončení nitrace se kyselina vypírá vodou.



Obr. 82. Schema Thomsonova nitrátoru:



Obr. 83. Schema hydraulického uzávěru v Thomsonově nitrátoru

1 - kameninová deska, na kterou se ukládá celulóza,

2 - kameninová filtrační deska,

3 - děrovaná hliníková deska, 4 - výpusť

Nitrátor (obr. 82) je válcová kameninová nádoba průměru 1,1 m, hluboká 0,4 m, stažená ocelovou obručí. Kónicky upravené dno je zakončeno trojcestným kohoutem, který slouží k plnění nebo vyprazdňování nádoby s kyselinou. Nad dnem kádě je uložena perforovaná kameninová deska, na kterou se ukládá bavlna. Ve výšce 25-29 cm nad deskou jsou výstupky, na něž se klade hliníková deska tlustá 15 mm. Hliníková deska je hustě perforována. Na nitrátor se nasazuje sací nástavec větracího potrubí. Nitrátory jsou seskupeny (po čtyřech) do větších jednotek (baterií).

Do popsaného aparátu se napustí 500-540 kg nitrační směsi, jejíž složení je uvedeno v tab. 64.

**Nitrace bavlny Thomsonovou methodou**

| Druh<br>nitrocelulosy | Složení kyseliny, % | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | NO <sub>2</sub> |
|-----------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
| NC <sub>1</sub>       | nitrační kyselina   | 21,5             | 69,75                          | 8,55             | 0,25            |
|                       | odpadní kyselina    | 18,2             | 71,0                           | 10,5             | 0,30            |

Protože nitrace probíhá bez míchání, používá se kyseliny bohatší na HNO<sub>3</sub> než při nitraci v odstředivce, takže proces je rychlejší. Teplota kyseliny je 24-25 °C. Do kyseliny se rychle ponoří 14-18 kg bavlny a rovnoměrně se rozptýlí po celém objemu nádoby. Poměr bavlny ke kyselině se mění od 1 : 30 do 1 : 38.

Po vnesení bavlny do nitrátoru se na hladinu uloží hliníková deska tak, aby meniskus hladiny kyseliny byl v polovině výšky otvorů desky (obr. 83). Nakonec se opatrně pryžovou hadicí, položenou vodorovně na hliníkové desce, napustí voda, která tvoří hydraulický uzávěr nitrátoru.. Voda se v otvorech desky stýká s kyselinou, ale nemísí se s ní, protože specifická váha obou kapalin je různá. Také malý průměr. otvorů jejich míšení znesnadňuje.

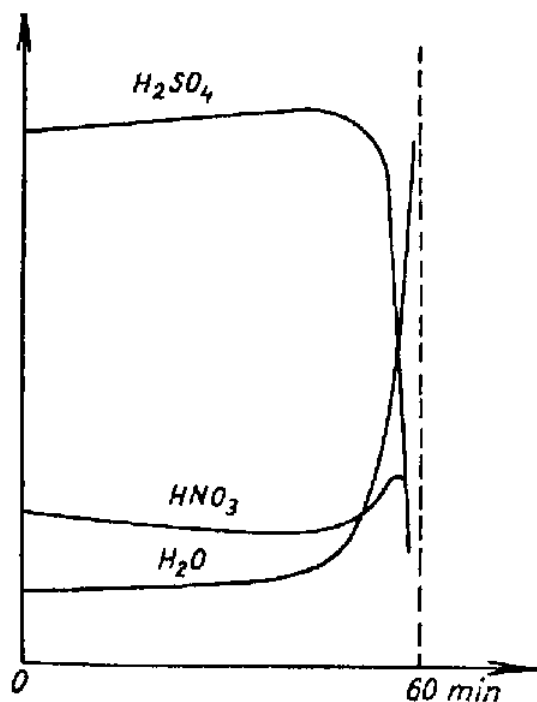
Tento ochranný vodní uzávěr zajišťuje, že páry kyselin z nitrátoru neproniknou ven a ovzduší v nitrační místnosti zůstává velmi čisté. Po naplnění nitrátoru se sejme sací nástavec odtahového potrubí a nasadí se na sousední nádobu. Postup jejího plnění je stejný.

Nitrace Thomsonovou methodou trvá 1,5 až 2 hodiny při výrobě NC<sub>1</sub> a 1 až 1,5 hodiny při výrobě NC<sub>2</sub>.

Po skončení nitrace se obsah nitrátoru pomalu vypouští tak, aby 150 l kyseliny odteklo během 1 hodiny. Zároveň se na hliníkovou desku připouští hadicí studená voda, a to takovou rychlostí, aby se hladina kapaliny v nitrátoru neměnila. Při tom dochází k vytlačování kyseliny vodou a k míšení vody s kyselinou zbylou v prachové nitrocelulose. Hranice obou kapalin klesá rychlostí 2,5 mm/min.

Stejnomořnost vytlačování kyseliny vodou a ředění kyseliny zbylé v prachové nitrocelulose značně závisí na jakosti bavlněné suroviny. K nitraci tímto způsobem se proto hodí pouze bavlna nejlepší jakosti. Při míšení vody s kyselinou zbylou v prachové nitrocelulose se uvolňuje značné množství

tepla. Aby zahřátí nepřekročilo přípustnou mez a nevedlo k rozkladu nitrocelulosity, musí být použita voda velmi studená (maximálně 4-8 °C).



Obr. 84. Průběh změn ve složení kyseliny, odpadající při Thomsonově metodě

Přesto však dochází při ředění adsorbované kyseliny vodou k částečné denitraci. Je proto nemožné dosáhnout Thomsonovou metodou velmi vysoko nitrované celulosity.

Rovněž nestálé estery, vzniklé při nitraci, se rozkládají. Proto je nitrocelulosa, připravená Thomsonovou metodou, stabilnější než produkt jiných nitračních metod. Částečnou denitrací také vzrůstá rozpustnost prachové nitrocelulosity ve směsi alkoholu s etherem.

Občas (při použití nejakostní bavlny) se nelze vyhnout silnému zahřátí a značné denitraci. Přitom může nastat rozklad a vznícení prachové nitrocelulosity a může dojít i k prasknutí kameninové nádoby.

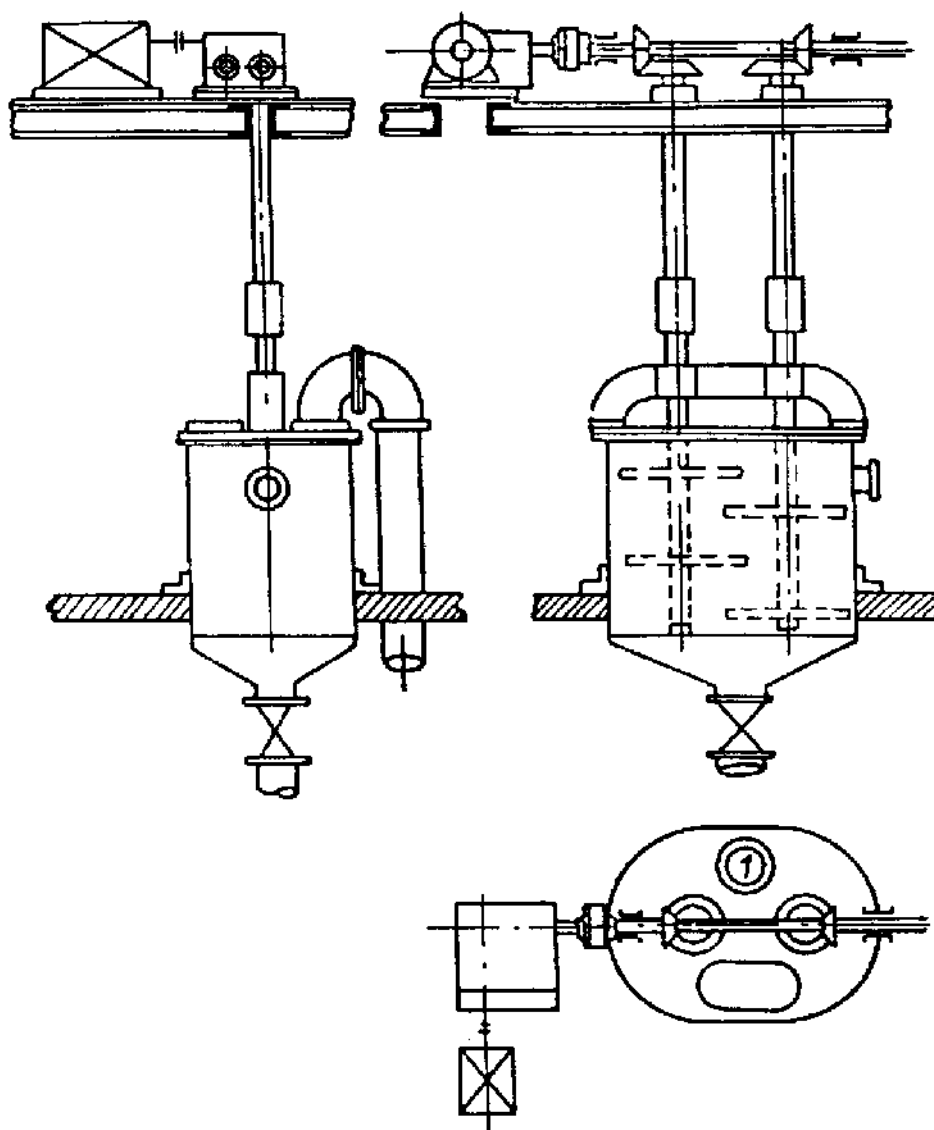
Koncentrace i složení kyseliny odpadající z nitrátoru jsou značně změněny. Z počátku (po 1,5 hodiny) vytéká koncentrovaná odpadní kyselina v množství asi 250 l, jejíž průměrné složení je uvedeno v tab. 64.

Silná odpadní kyselina se jímá odděleně. Pak se 15-20 minut zachycuje dalších 50 l zředěné kyseliny. Nakonec odtékají kyselé vody, které se neutralisují a vypouštějí do řeky.

Odpadní kyselina má proměnlivé složení (obr. 84). Na začátku je poměrně chudá na  $\text{HNO}_3$  (poměr  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,24$ ), poněvadž nitrocelulosa více



pohlcuje  $\text{HNO}_3$  než  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Teprve když začne odtékat kyselina poněkud zředěná vodou, poměr  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  se značně zvětší, poněvadž  $\text{HNO}_3$  adsorbovaná nitrocelulosou se vypírá. Ke konci první hodiny je poměr  $\text{HNO}_3$  k  $\text{H}_2\text{SO}_4$  roven přibližně 0,8.



Obr. 85. Schema nitrátoru s mechanickým mícháním (podle Bonwitta):

1 - odtah plynů

Silná kyselina (spec. váha  $1,766 \text{ g/cm}^3$ ) a zředěná kyselina (spec. váha  $1,16 \text{ g/cm}^3$ ) se napouštějí do oddělených zásobníků. Kyselá voda odtéká do neutralizační jámy. Po vyprání kyseliny se přívod vody zastaví a prachová nitrocelulosa se dopraví na vozících ke stabilisaci.

Nitrace Thomsonovou methodou má mnoho výhod: Obsluha je snadná a atmosféra v nitračních prostorách je s hygienického hlediska příznivá. Prachová nitrocelulosa obsahuje po vybrání z nitrátorů pouze minimální množství kyselin a dá se snadněji stabilisovat než nitrocelulosa připravená

jinou methodou. Ztráty na kyselinách jsou malé, což je největší výhodou této metody.

Nedostatkem této metody je to, že se musí používat jakostní bavlny, že se obtížně dosáhne většího obsahu dusíku a že musí být k dispozici velmi studená voda.

Spotřeba surovin (podle francouzských údajů z první světové války) na 100 kg vyrobené prachové nitrocelulosy:

Bavlna . . . . . 58 kg

HNO<sub>3</sub>. . . . . 106 kg

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. . . . . 84 kg

Ze 100 kg bavlny se vyrobí 172,5 kg nitrocelulosy.

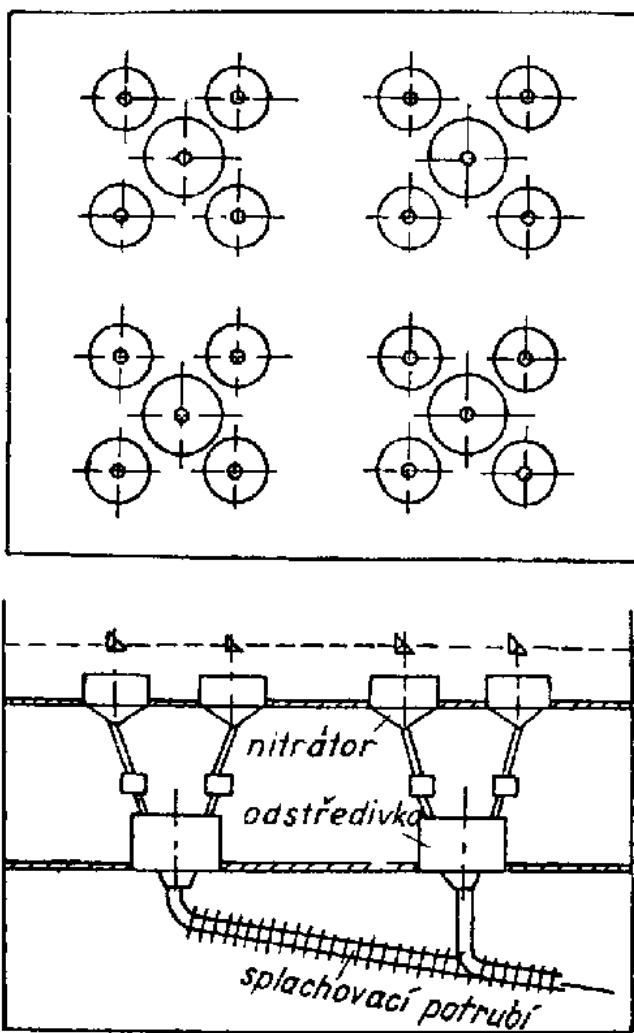
Jednou nitrací, trvající spolu s ostatními operacemi 4 hodiny, se vyrobí 22,4 kg NC<sub>1</sub>, takže denní produkce je 134 kg. Podle francouzských pramenů obsluhuje směna složená z 8 lidí 22 nitrátorů. Denní výroba na jednoho dělníka je tedy 115 kg.

### **Nitrace v nitrátorech s mechanickým mícháním**

Nitrace v nitrátorech s mechanickým mícháním je nejčastější.

Nitrační jednotka se skládá ze čtyř nitrátorů obr. 85 a 86 z nerezavějící oceli, vybavených dvěma míchadly, jež se otáčejí rychlostí 45 ot/min buď ve stejném, nebo v opačném smyslu. O patro níž pod nitrační baterií je umístěna odstředivka, do které se vypouští obsah nitrátorů. V odstředivce se odděluje prachová nitrocelulosa od odpadní kyseliny. Rotor odstředivky je konstruován tak, že ve středu otáčejícího se koše je otvor zakrytý kuželovitým víkem. Po odstranění víka lze odstředěnou kyselou prachovou nitrocelulosu shrnout do splachovacího potrubí, které je umístěno o další patro níže. Splachovacím potrubím je nitrocelulosa odplavována do pracích kádí. V pracích kádích se produkt oddělí od vody a dopravuje se k další stabilisaci. Na obr. 87 je schematicky znázorněno celé zařízení nitrační budovy.

Při této nitrační metodě se nitrátor plní 750 kg nitrační směsí, jejíž složení je uvedeno v tab. 65.



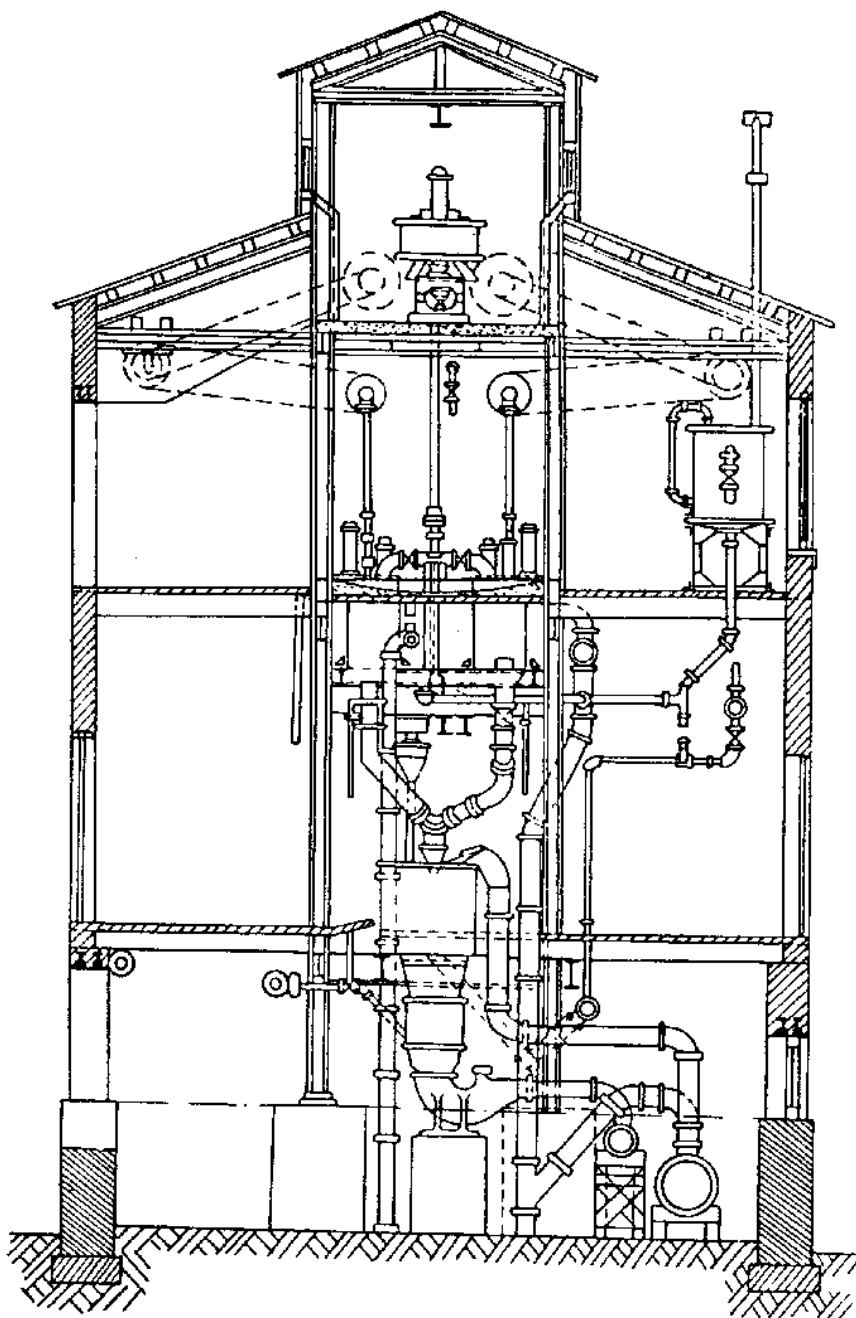
Obr. 86. Systém čtyř nitračních jednotek, z nichž každá je složena ze 4 nitrátorů a 1 odstředivky

Tabulka 65

### Nitrace bavlny s mechanickým mícháním

| Druh nitrocelulosity | Složení nitrační směsi, % |                                |                  |
|----------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|
|                      | HNO <sub>3</sub>          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |
| NC <sub>1</sub>      | 24                        | 66 - 67                        | 9 - 10           |
| NC <sub>2</sub>      | 24                        | 61 - 62                        | 14 - 15          |

Za neustálého míchání se pak do nitrátoru vpraví 17 kg celulosového materiálu. Za 20-25 minut je nitrace skončena a obsah nitrátoru se vypustí do odstředivky (obr. 88). Odstřeďování trvá pouze 5 minut a stejně dlouho trvá i vyprazdňování aparátu.



Obr. 87. Schema zařízení s mechanickými míchadly pro nitraci celulosy

Čtyři nitrátory pracují současně, a proto se práce nepřerušuje. Když se první nitrátor plní celulosou a kyselinou, začíná ve druhém nitrace, ve třetím nitrace končí a čtvrtý se vyprazdňuje.

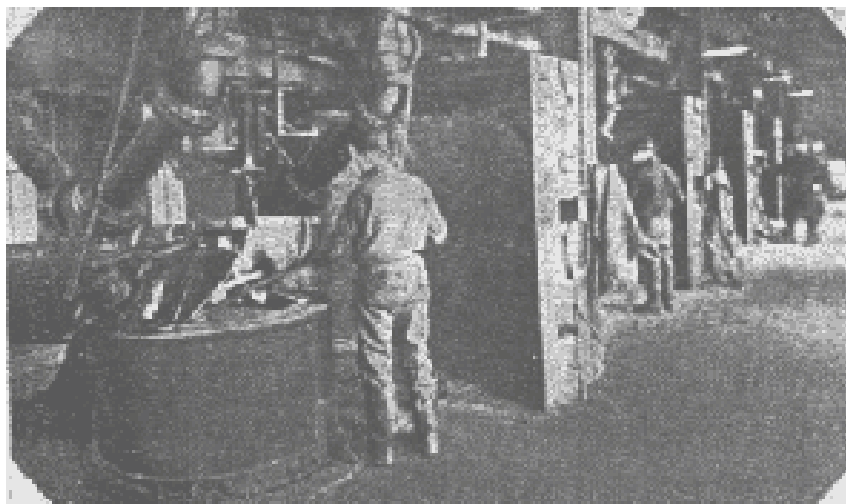
Čistotu ovzduší zabezpečuje u nitrátorů a odstředivky ventilační odťah. Popsaná metoda má mnoho výhod. Obsluha není komplikovaná a také spotřeba energie není příliš velká.

Lze ji použít pro nitraci horších druhů bavlny a pro dřevnou celulosu. Nevýhodou je potřeba budovy o několika podlažích.

## Německá metoda

Methody, o které budeme v této stati pojednávat, se používalo za druhé světové války v Německu v továrnách v Krümmelu a v Aschau.

Nitrační aparatura je prakticky stejná jako v předchozím případě (nitrátory s mechanickým mícháním). Pro nitraci se používá 70 % celulosy z březového dřeva a 30 % ze dřeva smrkového.



Obr. 88. Odstředivky pro odstřeďování kyseliny, jichž se používá v zařízení s mechanickými míchadly v nitrátorech (Hercules Powder Co)

Celulosa rozvlákněná na válcích se suší z původních 6-7 % vlhkosti na 1-2 %. Koncem války se v Krümmelu přestalo sušení používat, poněvadž úspora času a páry byla považována za dostačující náhradu užitých koncentrovanějších kyselin.

Nitrační směs byla zahřívána na předepsanou teplotu 30 °C (Krümmel) nebo 18 °C (Aschau) v temperačních nádobách, konstruovaných ve tvaru válcových zásobníků, opatřených hady (pro chlazení i zahřívání) a účinnými míchadly.

Složení nitrační směsi, používané v německých továrnách, je uvedeno v tab. 66. Poměr kyseliny k celuloze je 1 : 45.

**Nitrace celulosy německou methodou**

| Druh nitrocelulosy        | Složení kyseliny, % |                                |                  |                 |
|---------------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|
|                           | HNO <sub>3</sub>    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O | NO <sub>2</sub> |
| Krümmel                   |                     |                                |                  |                 |
| Druh S: 13,2 - 13,3 % N   | 22,5                | 67,5 - 68,5                    | 9 - 10           |                 |
| Druh PE: 11,25 - 11,5 % N | 20,0                | 62 - 64                        | 16 - 18          |                 |
| Aschau                    |                     |                                |                  |                 |
| 13,2 - 13,3 % N           | 22,0                | 67,8                           | 10,2             | 2,0             |
| 12,4 - 12,6 % N           | 22,0                | 62,5                           | 15,5             | 2,0             |
| 11,2 - 11,5 % N           | 22,0                | 59,5                           | 18,5             | 2,0             |

Celulosa se nitruje namočením v nitrační směsi (v Krümmelu 25 kg a v Aschau 21 kg) na dobu 30 (v Krümmelu) až 40 minut (v Aschau). Ke konci nitrace dostoupí teplota 25 °C. Nitrátory jsou opatřeny míchadly s 200 ot/min. Plný počet otáček se udržuje po dobu plnění nitrátoru, potom se rychlost zpomalí na 100 ot/min. Po skončení nitrace se obsah nitrátorů vypouští do odstředivek. Odstředivky se vyprazdňují směrem dolů. Odpadní kyselina se čerpá na denitraci.

Tímto postupem se v Krümmelu vyrábělo ze 100 kg celulosy 164 kg nitrocelulosy s 13,2 - 13,4 % dusíku, nebo též 144 kg kolodiové nitrocelulosy s 11,2 - 11,5 % N.

Charakteristickou zvláštností postupu v Aschau je vypírání kyseliny zadržené v nitrocelulose zředěnou odpadní kyselinou. Pere se třikrát o sobě vždy zředěnější kyselinou a nakonec vodou.

Složení kyselin používaných k postupnému vypírání a tím i k regeneraci kyseliny, zadržené v produktu, je uvedeno v tab. 67.

**Složení odpadních kyselin, používaných k praní nitrocelulosity**

| Praní | Složení kyseliny, % |                                |                  |
|-------|---------------------|--------------------------------|------------------|
|       | HNO <sub>3</sub>    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |
| I     | 18                  | 47                             | 35               |
| II    | 17                  | 28                             | 55               |
| III   | 16                  | 14                             | 70               |
| IV    | 0                   | 0                              | 100              |

Každé praní kyselinou trvá 30 vteřin; potom se 20 vteřin odstřeďuje. Celkem trvá celá operace 170 vteřin.

Aby se kyselin lépe využilo, čerpá se kyselina od prvního praní do zásobníku I a z druhého praní polovina do zásobníku I a polovina do zásobníku II. Polovina kyseliny ze třetího praní se napouští do zásobníku II a polovina do zásobníku III; prací voda natéká do zásobníku III.

Tak se udržuje koncentrace v zásobnících I, II a III na více méně stejné úrovni a kyseliny lze znovu použít k praní. Přebytek kyseliny se vypouští k denitraci.

V Aschau se na 100 kg nitrocelulosity s obsahem 12,0-12,6 % dusíku spotřebovalo 90 kg HNO<sub>3</sub>, kdežto bez zařízení k vypírání kyseliny byla potřeba 110 kg HNO<sub>3</sub>.

Z ekonomického hlediska je také výhodné, že lze využít zředěných kyselin z praní nitrocelulosity k denitraci. Při dosavadních pracovních postupech se musela voda odpadající při praní nitrocelulosity před vypuštěním do řeky neutralisovat. Znamenalo to ztrátu kyseliny obsažené ve vodě a spotřebovalo se velké množství uhličitanu vápenatého.

Při praní nitrocelulosity v odstředivce podle uvedené metody docházelo často ke vznícení prachové nitrocelulosity, hlavně při prvním praní, což bylo způsobeno tím, že v přívodním potrubí zůstala voda od praní předešlé šarže a kapala na čerstvě odstředěný obsah. Jedním ze způsobů, jak tomu předejít, bylo upravit výtokové potrubí, obsahující vodu nebo velmi zředěnou kyselinu, tak, aby se odsunutím potrubí dalo kapání do odstředivky zabránit.

Vedle toho se také používalo speciálního rozstřikovacího zařízení pro rovnoměrný postřik odstředivky kyselinou nebo vodou.

Kyselina dusičná se také zachycuje ve formě par z nitračních aparátů, ze všech zásobníků, odměrek a temperačních nádob pro nitrační kyselinu. Ventilačními a odvzdušňovacími odtahy se tyto páry vedou do absorpčních věží skrápěných vodou nebo zředěnou kyselinou dusičnou. Ve věžích vzniká kyselina dusičná o koncentraci 50 %.

### **Kontinuální nitrační metody**

V patentové literatuře jsou dosti četně zastoupeny projekty kontinuální nitrace celulosy. V mnoha patentech (jednom z roku 1928) se na př. předpokládá pohyb bavlny na nekonečném pásu ponořeném v kyselině. Týž dopravní pás dopravuje znitrovanou bavlnu do kádě, ve které se odstraňuje kyselina. Nakonec se nitrocelulosa syje do vody. Podobné zařízení patentoval Vajdafy roku 1922.

Hlavním nedostatkem těchto method je obtížné udržování konstantního složení nitrační směsi. Z toho vyplývá také velká nestejnorodost produktů nitrace.

Větší rovnoměrnost nitrace zabezpečuje metoda, kterou navrhl Juer (1924). Nitrátor je upraven jako otočný válec, opatřený na vnitřní straně šnekovým závitem z plechu. Při otáčení válce dopravuje spirála, obsah nitrátoru jedním směrem. Do oddělené nádoby s míchadlem se přivádí kyselina s bavlnou, smíchá se a periodicky se dávkuje do nitrátoru. Délka válce a rychlost jeho otáčení je volena tak, aby z aparátu odcházela úplně znitrovaná nitrocelulosa. Od odpadní kyseliny se prachová nitrocelulosa odděluje obvyklými způsoby (na př. v odstředivce).

Meissner ve svém patentu z roku 1938 navrhuje kontinuální nitrační zařízení na celulosu, složené z řady nitrátorů sestavených ve tvaru písmene U. Celulosa se dávkuje do jednoho z nitrátorů a do každého z nich natéká kyselina. Použitím vhodných míchadel se dopravuje obsah nitrátoru postupně do dalších aparátů. Tímto způsobem se zajistí dosti stejnoměrná nitrace.

V praxi se dosud kontinuálních method nitrace celulosy nepoužívá.



## Stabilisace nitrocelulosy

Nitrocelulosa se stabilisuje mnoha různými způsoby, na jejichž volbu v jednotlivých zemích a v různých závodech má i částečně vliv i místní podmínky (na př. složení vody pro stabilizační vaření); bývají také výsledkem určitých tradic nebo se vyvinuly z method užívaných dříve.

Všem stabilizačním methodám jsou však společné určité základní operace:

1. Počáteční praní nitrocelulosy vodou a vaření ve vařácích v čisté vodě nebo s přídavkem kyseliny (dříve používaná přísada alkálií byla zavržena).
2. Vaření v autoklávech za tlaku (při velmi moderních methodách).
3. Mletí nitrocelulosy na holendrech nebo v mlýnech (t. zv. holendrování).
4. Konečné vaření v alkalické vodě ve vařácích (v některých zemích - na př. v anglosaských - se ho nepoužívá).
5. Některé druhy kolodiové bavlny pro průmyslové účely, na př. pro laky, celulooid a filmy, se dodatečně bělí.
6. Dekantace a vypírání stabilisované nitrocelulosy.
7. Odstraňování mechanických nečistot (na př. písku nebo dlouhých vláken).

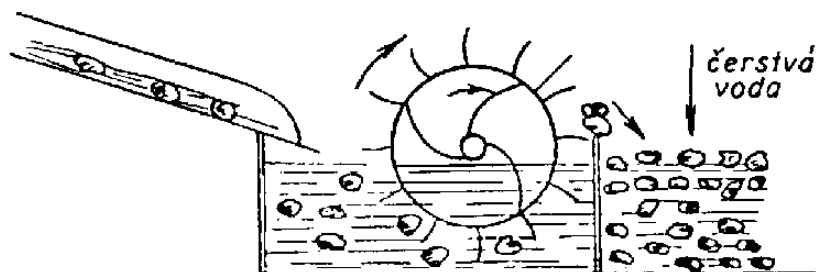
Dále se ještě používá:

8. Míšení větších partií nitrocelulosy ve velké šarže.
9. Odstřeďování nitrocelulosy, aby se zbavila nadbytku vody.
10. Polohermetické balení k transportu.

Při těchto operacích se odebírají vzorky, které se v laboratoři zkoušejí na stabilitu (Abelova zkouška), rozmělnění atd.

## Počáteční praní a vaření ve vařácích

Nitrocelulosa z odstředivek se pere vodou buď ve zvláštních kádích s míchadlem, nebo přímo ve vařácích, které zároveň slouží k vaření. Vařáky se naplní celulosou a vodou, která se několikrát vymění. Tím se nitrocelulosa vypere. Kádě s míchadlem je znázorněna na obr. 89.



Obr. 89. Schema kádě pro první praní nitrocelulosy

Buben 1 z perforovaného plechu je opatřen zevnitř i zvenčí lopatkami. Vnější lopatky vybírají nitrocelulosu a dopravují ji do dalšího oddělení. Vnitřní lopatky odvádějí použitou vodu. Do dalšího oddělení se napouští čerstvá voda a podobný buben dopravuje nitrocelulosu dále a odvádí kyselou vodu atd.

Vařáky (obr. 90 a 91) jsou dřevěné kádě tvaru válce nebo komolého kužele objemu 2-50 m<sup>3</sup> (nejčastěji 10-20 m<sup>3</sup>). Konstrukčním zlepšením je vyložení vařáku kyselinovzdorným plechem. Na 1-2 m<sup>3</sup> objemu kádě se plní 100 kg materiálu.

Vařáky mají jalové dno; horní je z kyselinovzdorného perforovaného plechu nebo je to dřevěný rám, vyložený perforovanými kameninovými cihlami. Ostrá pára (o tlaku asi 3 at) se zavádí mezi dna. Pro zlepšení cirkulace horké vody a páry se vařáky opatřují jedním nebo několika difusory (na př. čtyřmi), které jsou umístěny nad vstupním otvorem páry. Voda s parou stoupá difusorem a přepadá do prostoru vařáku, čímž se zabezpečuje energická cirkulace. V dolní části vařáku je vypouštěcí otvor.

Nitrocelulosa natéká do vařáku spolu s vodou vodním transportérem. Voda z vařáku vytéká a nitrocelulosa v něm zůstane. Tímto způsobem nelze dosáhnout větší náplňové hustoty než 50 kg/m<sup>3</sup> (metoda užívaná v Německu).

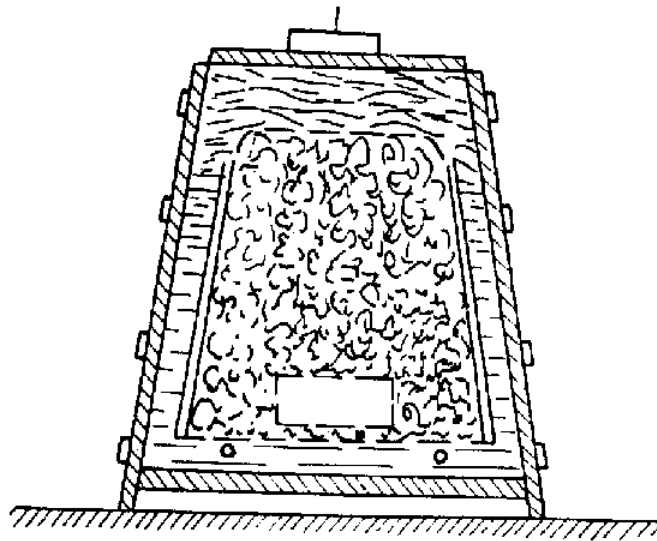
Nitrocelulosu lze také do vařáku pěchovat dřevěným pěchovadlem. K tomu je však nutné, aby dělníci pracovali uvnitř v zařízení, samozřejmě v ochranném oděvu (pryžové boty, vlněné oděvy). Tak lze dosáhnout náplňové hustoty až 100 kg/m<sup>3</sup> (metoda používaná ve Francii).

Ve druhém případě se lépe využije objem vařáku, ale velká hustota znesnadňuje cirkulaci vody. Tím se pak prodlužuje stabilizační vaření.

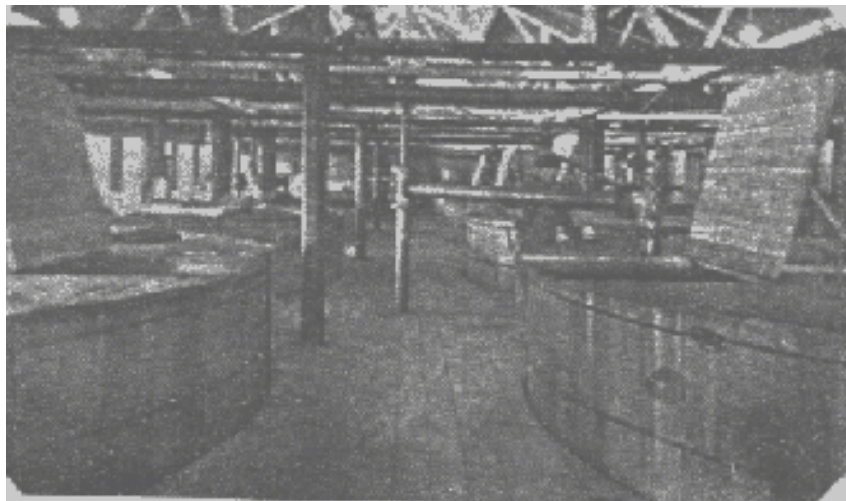
Uvedeme zde příklad stabilizačního vaření, používaného ve Francii k výrobě nitrocelulosy NC<sub>1</sub> a NC<sub>2</sub>.

Stabilizační vaření se skládá z těchto operací:

- a) trojího vypírání vodou po 15 minutách (při každém vypírání se kád' naplní vodou, která se v ní ponechá 15 minut a pak se vypustí);
- b) jednoho vaření trvajících 4 hodiny; pak se voda vymění;
- c) jednoho vaření po dobu 72 hodin pro NC<sub>1</sub> a 36 hodin pro NC<sub>2</sub>; následuje výměna vody;



Obr. 90. Schema vařáku na vaření nitrocelulosy



Obr. 91. Celkový pohled na skupinu vařáků (Bofors Nobelkrut, Švédsko)

d) trojího vaření po dobu jedné hodiny s přidavkem uhličitanu vápenatého v množství asi 0,5 % (přepočteno na hmotu prachové nitrocelulosy); mezi jednotlivými vary se obsah promyje studenou vodou.

Tento způsob stabilisace je velmi nákladný. Celý proces trvá velmi dlouho - několik dní - a vyžaduje velký počet vařáků, tedy velké a drahé zařízení. Pascal (1925) uvádí, že továrna vyrábějící denně 100 tun prachové nitrocelulosity musí mít 400-500 vařáků objemu 2-4 m<sup>3</sup>.

Provoz na takové aparatuře je rovněž drahý poněvadž na 1 kg prachové nitrocelulosity se spotřebuje 4-5 kg páry. Provoz stabilizačního zařízení také vyžaduje, aby v blízkosti byla kotelna, dodávající potřebné množství páry.

Poněkud levnější je stabilisování prachové nitrocelulosity připravené Thomsonovou metodou, poskytující produkt, který se snadněji čistí. Podle Robertsona (1906) se používá 10 postupných vaření a praní:

- a) dvojí vaření po deseti hodinách;
- b) praní studenou vodou;
- c) pětkrát opakované vaření po 4 hodinách;
- d) trojí vaření po 2 hodinách.

Po každém vaření se vyměňuje voda. Přes poměrně krátkou dobu, potřebnou ke stabilisaci, je tato metoda stále ještě drahá.

Technicky byly stabilizační metody zlepšeny zavedením krátkodobého vaření pod tlakem v autoklávu, což umožnilo zkrátit operaci ve vařácích. Urychlení stabilisace úplně kompensuje nákladnost tlakové aparatury.

V továrně v Krümmelu se nitrocelulosa vařila ve vodě ve vařácích objemu 14 m<sup>3</sup>. Nitrocelulosa S se vařila 6-8 hodin a kolodiová nitrocelulosa PE 3 hodiny.

V Aschau se vařilo ve vodě okyselené 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nitrocelulosa S se vařila 10 hodin a nitrocelulosa PE 8 hodin. V obou továrnách se pak nitrocelulosa ještě vařila pod tlakem.

### **Vaření pod tlakem**

Podle stabilizační metody, používané v Krümmelu a Aschau, se nitrocelulosa zpracovaná nejdříve ve vařácích podrobovala krátkodobému tlakovému vaření v autoklávu z nerezavějící oceli.

V Aschau se používalo autoklávů (5 m<sup>3</sup>); plnilo se do nich 400 kg nitrocelulosity a 4 m<sup>3</sup> vody. Autoklávy byly vybaveny míchadly. Z počátku se zahřívalo přímou i nepřímou parou o tlaku 12 at a po dosažení požadované teploty (140 °C) se tato teplota udržovala pouze nepřímým zahříváním. Vaření trvalo 15 minut.

V Krümmelu se vařilo pod tlakem při 142-145 °C po dobu 6 minut. Po ukončení vaření se obsah autoklávu dopravuje čerpadly nebo vodním dopravníkem k holendrům.

Vaření v autoklávech se používalo již dříve ke zmenšování viskozity kolodiové bavlny určené k výrobě laků. Ke stejnému účelu se používalo tlakového kontinuálního vaření v trubkách. O těchto metodách bude pojednáno ve stati o přípravě lakové kolodiové nitrocelulosity.

## **Mletí**

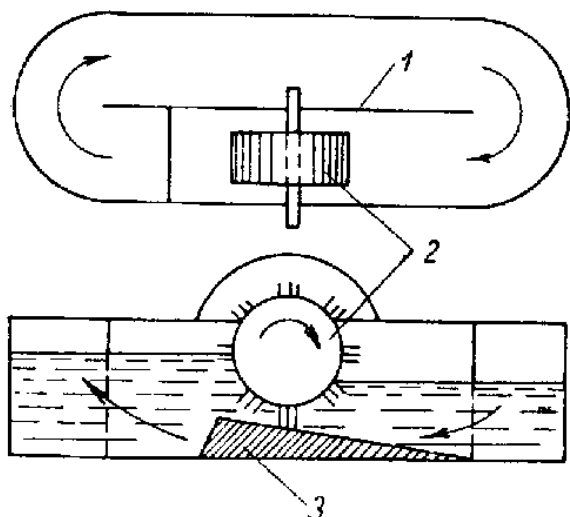
Velmi důležitým procesem při stabilisaci nitrocelulosity, zvláště nitrocelulosity s velkým nebo středním obsahem dusíku (nad 11,5 %), je zkracování jejího vlákna. Pouze nitrocelulosu (kolodiovou bavlnu) s malým obsahem dusíku (pod 11,5 %) lze dostatečně stabilisovat bez zkrácení vláken.

Vlákna se většinou zkracují v zařízeních převzatých z papírenského průmyslu, t. zv. holendrech. Podle toho se také celá operace nazývá **holendrování**. Papírenské holendry (obr. 92, 93) jsou vlastně litinové vany se svislou podélnou stěnou 1, která je rozděluje na dvě poloviny. V jedné části vany je umístěn mlecí buben 2 mající na plášti ocelové nože, rovnoběžné s osou bubnu. Při otáčení se tyto nože třou o podobné nože 3 upevněné ve dnu vany.

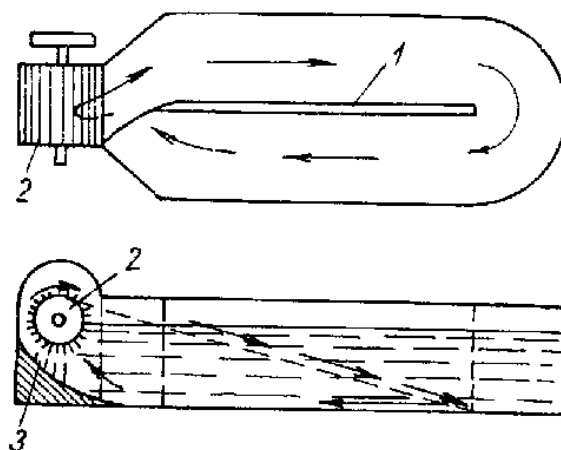
Vana se naplní suspensí nitrocelulosity ve vodě. Polotekutá hmota prochází mezi noži a vlákna se přitom přetínají (nože 2 a 3 působí jako nůžky). Buben rotuje značnou rychlostí -100-150 ot/min - a vtahuje si tak vlastně polotekutou hmotu mezi nože a na druhé straně ji vyhazuje ven. Masa vytéká značnou rychlostí, čemuž napomáhá i velký sklon dna.

Proud hmoty protéká do obtokové větve holendru a odtamtud se znovu dostává k mlecímu bubnu kterým je opět strhován mezi nože a proces se opakuje.

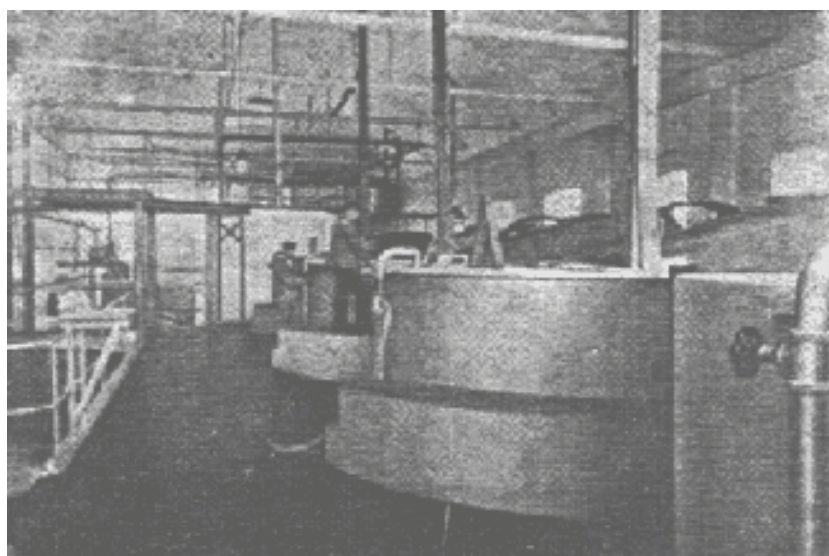
Z počátku je oběh hmoty ztížen její nerovnoměrnou konsistencí a proto se pohybu materiálu napomáhá dřevěnými vesly. Postupně se však vlákna a hrudky nitrocelulosity rozmělnují a hmota dostává homogenní (kašovitou) konsistenci.



Obr. 92. Schema holendru používaného k mletí nitrocelulosity



Obr. 93. Schema jiného typu holendru používaného k mletí nitrocelulosity



Obr. 94. Pohled do haly s holendry (Bofors Nobelkrut, Švédsko)

Tekutost hmoty roste s rozmělněním přesto však musí být do konce mletí vesla pohotově, aby se při ucpání mohlo ručně zasáhnout. Zároveň se také s postupem mletí zmenšuje výška mlecího bubnu a tím i rozteč mezi pohyblivými a nepohyblivými noži.

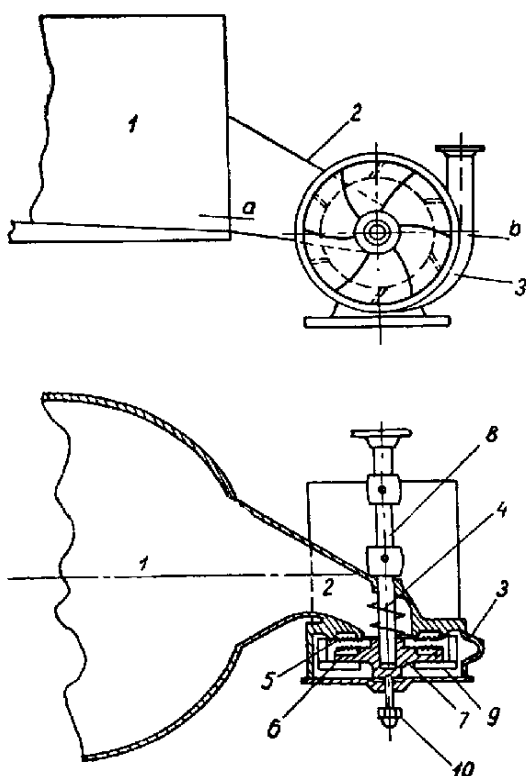
Doba mletí závisí na konstrukci holendru a na druhu nitrocelulosity. Čím výše je celulosa znitrována, tím menší je mechanická odolnost vláken vlákna jsou křehčí a mletí snadnější.

Bylo používáno velmi mohutných holendrů s objemem 25 m<sup>3</sup> (obr. 93, 94). Mlecí buben je umístěn na jednom konci vany. Vana je vyrobena z litiny (z několika spojených dílů) nebo z betonu. Betonové vany se zevnitř vykládají

kyselinovzdornými kachlíky. Vnitřní prostor je opět rozdělen svíslou přehradou na dvě podélné části. Dno je nakloněno ve směru toku materiálu tak, aby usnadňovalo cirkulaci zpracovávané masy.

Holendry používané ve Francii mají délku 5,5 m, šířku 2,4 m a výšku 1,2 m; průměr válce je 1,35 m a délka 1,75 m. Na mlecím bubnu je upevněno 80 nožů. Na holendrech těchto rozměrů lze mlít najednou až 1000 kg prachové nitrocelulosity. Při práci se do vany napouští 15 m<sup>3</sup> vody a postupně se během 2 hodin vsype 1000 kg vyvařeně prachové nitrocelulosity (počítáno na sušinu). Buben rotuje rychlostí 125 ot/min. Při plnění se materiál usměřňuje dřevěnými vesly k mlecímu bubnu. Po naplnění prachovou nitrocelulosou se holendruje 2-4 hodiny u nitrocelulosity NC<sub>1</sub> a 4-6 hodin u nitrocelulosity NC<sub>2</sub>.

Během holendrování se přidává uhličitan sodný nebo vápenatý k neutralisaci zbytků kyseliny uvolněných z vláken při mletí. Z počátku se přidává Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v takovém množství, aby vznikl přibližně 0,1 %ní roztok Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. V průběhu holendrování se ještě přidává další soda, aby se pH udrželo v mezích 7,0-9,0. Přísada uhličitanu brání okyselení prostředí a chrání mlecí nože před korozí. Uhličitan vápenatý se bere v takovém přebytku, aby ho určitá část zůstala v nitrocelulose.

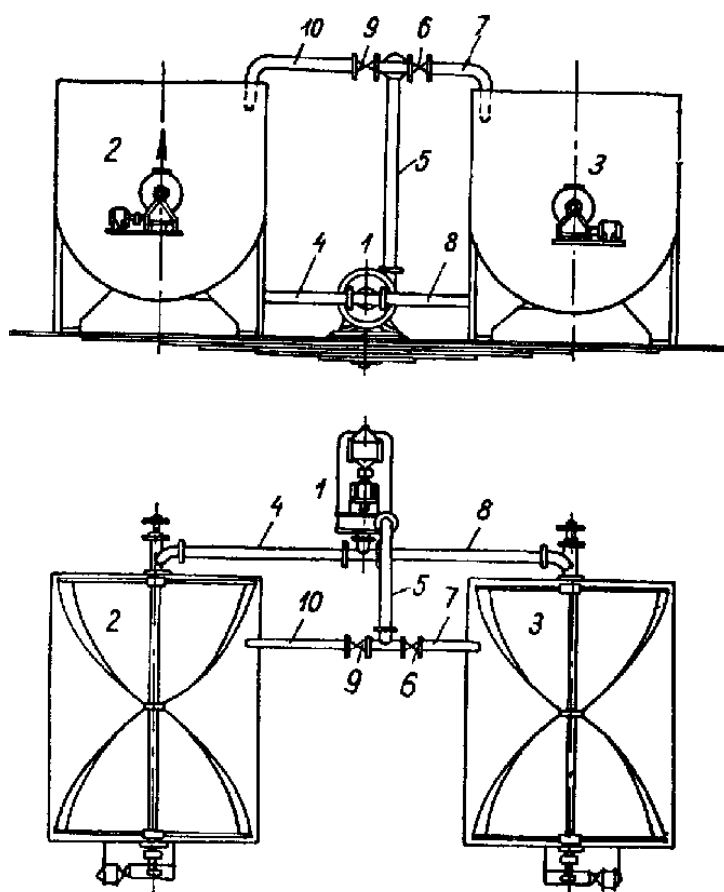


Obr. 95. Schema kotoučového mlýnu systému Raczyňského

Nože se přibližují k sobě podle údajů ampérmetru. Při použití motoru o 100 ks se na 100 kg prachové nitrocelulosity spotřebuje proud v množství 30 kWh.

V továrně v Krümmelu se používalo holendrů objemu 14,5 m<sup>3</sup> s náplní až 2400 kg prachové nitrocelulosity. Mletí nitrocelulosity typu S (13,2-13,4 % N) na těchto holendrech trvalo 5-6 hodin a mletí nitrocelulosity typu PE (11,3 až 12,6 % N) trvalo 10-12 hodin. Délka vláken po mletí byla 0,2-0,5 mm. Mletí bylo považováno za skončené, když byl odebraný vzorek rozmělněn do stupně vyjádřitelného číslem 80-100 cm<sup>3</sup>. Při této zkoušce se postupuje tak, že se 10 g nitrocelulosity rozmíchá v 250 ml vody v odměrném válci a po několika hodinách se měří objem, který zaujímá suspenze. Dobře rozmělněná nitrocelulosa má za těchto podmínek objem pod 140 cm<sup>3</sup>, což odpovídá délce vláken asi 1 mm.

S. Raczyński (1935) nahradil holendry při mletí nitrocelulosity **kotoučovými mlýny** (obr. 95). Suspenze nitrocelulosity ve vodě natéká z kádě 1 do mlýna 3 potrubím 2. Mlýn pracuje zároveň také jako čerpadlo. Šroub 4 podává suspensi mezi mlecí ozubení 5 a 6. Ozubení 5 je nepohyblivé a ozubení 6 je upevněno na rotoru, otáčejícím se na hřídeli 8. Druhá strana rotoru 7 je opatřena lopatkami 9, které při otáčení vytlačují suspensi do výtlačného potrubí. Šroub 10 slouží pro přibližování ozubení 6 na rotoru k nepohyblivému ozubení 5.



Obr. 96. Schema mlecího zařízení s mlýny Raczyńského

Markiewicz a Zenftman (1938) použili Raczyńského mlýna ke konstrukci agregátu (obr. 96), skládajícího se z mlýna 1 a dvou kádí 2 a 3 ve kterých se



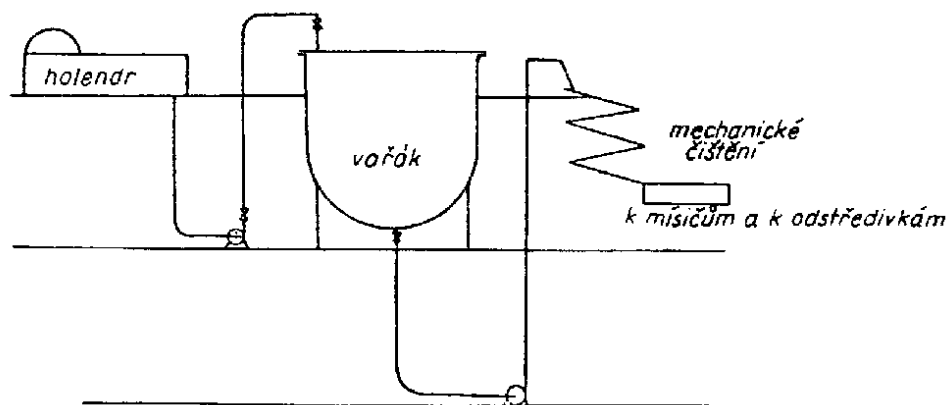
nitrocelulosa udržuje ve formě suspence míchadlem. Suspence ze zásobníku přepadá potrubím 4 do mlýna 1, pak potrubím 5 přes ventil 6 a nakonec přechází potrubím 7 do zásobníku 3. Jakmile celý obsah kádě 2 přeteče do kádě 3, obrátí se cyklus. Materiál potom teče ze zásobníku 3 přes 8, 1, 5, 9 a 10 do zásobníku 2.

Zavedení Racyzského mlýna znamenalo převrat v metodě mletí vláken nitrocelulosity. Hlavní výhodou mlýnů je to, že se spotřeba energie k jejich pohonu rovná sotva 25-30 % energie spotřebované holendry. Konstrukce Racyzského mlýnů byla později zdokonalena Wroclavským (1938).

Jsou také známy pokusy nahradit holendry kuželovými mlýny ve kterých se kuželové nože otírají o nepohyblivé. Vlivem kuželového tvaru a sklonu nožů působí mlýn zároveň jako čerpadlo, které nasává suspensi a tlačí ji do příslušného zásobníku.

Po semletí se suspence nitrocelulosových vláken přečerpá do vařáků. Není-li suspence dostatečně tekutá, přidává se při čerpání voda.

Holendr nebo mlýn se vyprazdňuje výpustí připojenou na potrubí. Schema zapojení holendru nebo mlýnů s vařáky, mísidly a zařízením ke konečnému čištění je uvedeno na obr. 97. Mezi holendry nebo mlýny a vařáky je umístěno zařízení ke třídění nitrocelulosity, na kterém se odděluje dlouhovláknitá nitrocelulosa od nitrocelulosity se zkráceným vláknem.

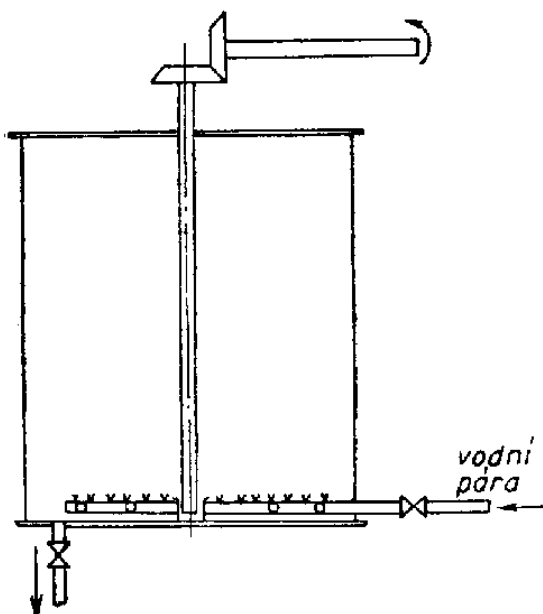


Obr. 97. Proudové schema mletí, vařáků a konečného čištění

K tomu účelu slouží nádoba se svislým válcem ze síťového materiálu s otvory 0,4 mm. Válec se otáčí, zkrácená vlákna protékají sítí dovnitř a odtamtud se dostávají do vařáku. Vlákna původní délky se zadržují na povrchu síta. S povrchu válce se zachycená vlákna seškrabují mosazným nožem a vracejí se zpět do holendrů. Nerozmělněné podíly lze také odstraňovat v žlabových usazovacích s přepážkami. Těto metody se používá pro úplně stabilisovanou nitrocelulosu. (příslušné zařízení je popsáno dále.)

## Vaření ve vařácích

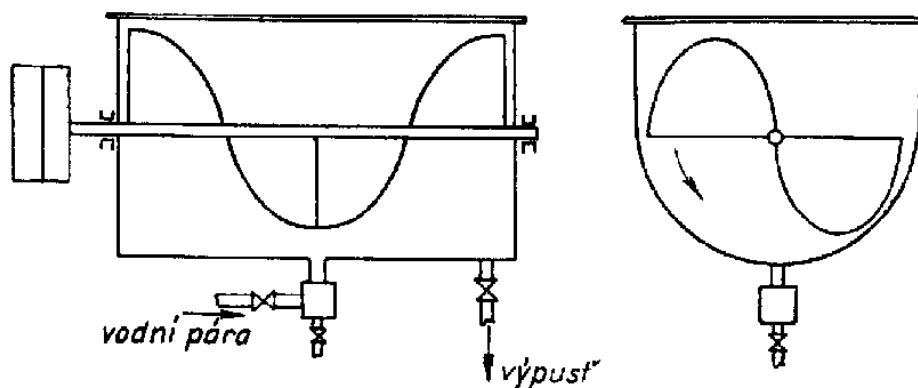
Suspense rozmělněných vláken ve vodě se dopravuje čerpadly do vařáků. Jsou to svislé (obr. 98) nebo ležaté (obr. 99) válcové nádoby objemu 10-20 m<sup>3</sup>, vyrobené z plechu, opatřené míchadlem a ohříváné přímo ostrou parou. Ve Francii se nitrocelulosa vaří nejméně 4 hodiny s přísadou 1-2 % uhličitanu vápenatého. Po vyvaření se stanovuje stabilita nitrocelulosy Abelovou zkouškou. Je-li výsledek nevyhovující vyváří se ještě jednou. Postupuje se tak, že se náplň vařáku ponechá několik hodin v klidu, až prachová nitrocelulosa klesne na dno. Potom se dekantuje voda z vrstvy nad nitrocelulosou, napustí se čerstvá voda, přidá se trochu uhličitanu vápenatého a opět se vaří. Opakované vaření trvá 2-4 hodiny.



Obr. 98. Schema stojatého vařáku

Ustátí nitrocelulosy, dekantace a výměna vody se opakuje po každé, je-li nutné dodatečné vaření. Někdy se vaření několikrát opakuje a po každé se mění voda za přídavku menšího množství uhličitanu vápenatého (0,1-0,5 %, přepočteno na prachovou nitrocelulosu).

Vysoce nitrovaná prachová nitrocelulosa NC<sub>1</sub> se pravidelně stabilisuje dvakrát po 4 hodinách (po každém vaření se obvykle dekantuje vypouštěcím potrubím, které je zakončeno nálevkou) a teprve potom se stanovuje stabilita nitrocelulosy.

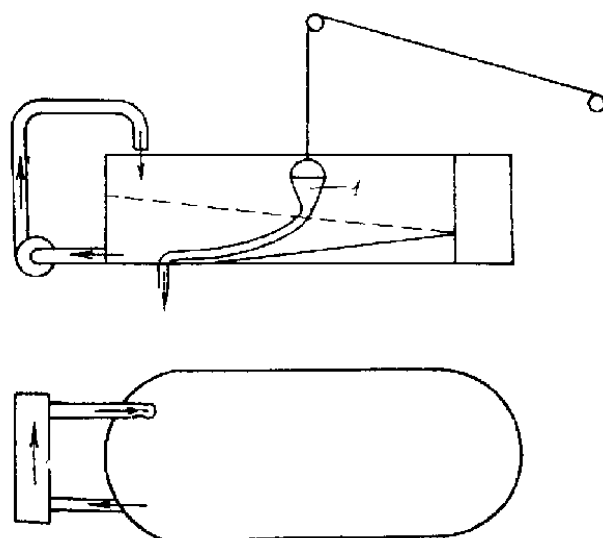


Obr. 99. Schema ležatého vařáku

Podle potřeby se používá jednoho nebo několikrát vaření po 2 hodinách v přítomnosti uhličitanu vápenatého, a pak ještě několikrát promytí. Při promývání se postupuje tak, že se nitrocelulosa rozmíchá se studenou vodou, nechá se ustát a potom se voda dekantuje.

V Německu se za druhé světové války používalo válcových vařáků s míchadly objemu 10-14 m<sup>3</sup>. Vařáky byly vyrobeny z ocelového plechu nebo z betonu a zevnitř byly vyloženy kyselinovzdorným materiálem (na př. keramickými deskami spojenými fenolovou pryskyřicí "asplit").

V továrně v Krümmelu se stabilisuje vodná suspence rozmělněné nitrocelulosity s menším obsahem dusíku ohřátím k varu, potom se chladí, dekantuje a promývá se vodou. Nitrocelulosa s velkým obsahem dusíku se vaří několik hodin, až vzorek, odebraný z vařáku, dává vyhovující výsledek podle Abela. Vzorek se odebírá po 2, 3, 5 nebo 8 hodinách vaření.



Obr. 100. Pračka nitrocelulosity:

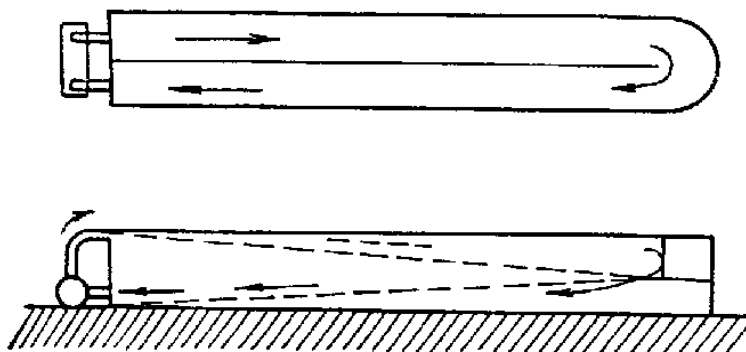
1- dekanční přepad

Není-li výsledek ani po 8 hodinách vyhovující, vaří se dále a vzorky se odebírají vždy po 3 hodinách.

V Aschau se plní vařáky o objemu 13 m<sup>3</sup> 1100 kg rozmělněné nitrocelulosity. Nitrocelulosa obsahující 11,2-12,6 % N se vaří 2-3 hodiny a nitrocelulosa s 13,2-13,4 % N po dobu 5 hodin. Do vody, ve které se vaří, přidává se přísada 0,25 % uhličitanu sodného (přepočteno na nitrocelulosu).

V Anglii se nitrocelulosa po rozmělnění nevaří a jen se několikrát vypere. Pere se takovým způsobem, že se rozmíchá ve vodě, dekantuje se, opět se rozmíchá v čerstvé vodě, znovu dekantuje atd.

K praní se nejčastěji používá praček majících tvar ležaté vany (obr. 100), rozdělených stěnou na dvě části. Suspence nitrocelulosity se přečerpává rotačním čerpadlem z jedné části vany do druhé. Dno v každé části vany je nakloněno, aby se usnadnil oběh. Po rozmíchání s vodou (15-20 minut) se nechá obsah půl hodiny v klidu a dekantuje se pomocí dekantační nálevky 1 (přepadu).



Obr. 101. Nádrž na míšení několika šarží nitrocelulosity

Pak se napustí čerstvá voda a obnoví se míchání. Vypírání se několikrát opakuje (nejméně třikrát).

V mnoha továrnách se tento druh vypírání zařazuje po dodatečné stabilisaci nitrocelulosity ve vařácích, takže doplňuje tuto operaci.

### **Míšení**

Po stabilisaci se vždy několik šarží nitrocelulosity smísí, aby se připravil homogenní produkt (nejméně 10 000 kg). Mísí se na zařízeních různé konstrukce. Na př. ve Francii se používá velkých betonových nádrží dlouhých 25 m, širokých 4 m a vysokých 2 m; jsou rozděleny svislou stěnou na dvě části a opatřeny čerpadlem, které obstarává cirkulaci vodní suspence nitrocelulosity. Náplň je 10 000 kg a 100 m<sup>3</sup> vody (obr. 101).

V továrnách v Německu se pro míšení nitrocelulosity používá betonových zásobníků válcového tvaru, jež mají objem 100 m<sup>3</sup> a jsou opatřeny míchadlem. Zásobník se plní 10 000 kg nitrocelulosity. Po několikahodinovém míchání se suspence nitrocelulosity vypouští otvorem ve dně ke konečnému čištění.

### **Konečné čištění**

Úkolem konečného čištění je odstranit z nitrocelulosity nerozštěpná vlákna, písek, kovové předměty a jiné nečistoty, které se mohou dostat do produktu při výrobě.

Pro tyto účely se používá zařízení dvojího druhu. Jedno je založeno na principu usazováku a skládá se z dřevěného, několikrát zalomeného žlabu (s

dosti velkým spádem). Dno žlabu je v délce několika metrů opatřeno příčnými lištami. Často je několik metrů dna vyloženo tkaninou, která zachycuje písek. Po průchodu usazovákem prochází suspence nitrocelulosity přes vibrační mosazná síta. Na nich se zachycují zbytky nerozštěpných, nezkrácených vláken a nakonec protéká suspence mezi póly elektromagnetu, kde se oddělí zbylé kovové součástky. Někdy se síta pro odstraňování neporušených vláken nitrocelulosity umísťují mezi holendry a vařáky. Užije-li se však konečného čištění, je toto opatření zbytečné.

### **Dekantace**

Po konečném vyčištění (stejně jako při stabilisaci) se napouští suspence nitrocelulosity do dekantáčnických nádob válcového tvaru, vysokých 6-8 m, průměru 1,5-2,5 m a opatřených míchadlem. Obsah nádob se nechá určitou dobu v klidu, načež se voda dekantuje dekantáčnickými nálevkami (obr. 100) nebo vypustí na boku nádoby. Po dekantaci se uvede do pohybu míchadlo a zahuštěná suspence nitrocelulosity se napouští do odstředivky.

Větší část vody lze ze suspence odstranit jiným způsobem. Na př. se může suspence napustit do vany, ve které se otáčí bubnový filtr. Na filtrační ploše se nitrocelulosa zachytí a voda se odvádí vnitřkem válce přes segmentový rozvod.

### **Odvodňování nitrocelulosity**

“Zahuštěná” suspence nitrocelulosity ve vodě se odvodňuje odstředivkami (cukrovarnického typu) na obsah 30-40 % vody. V tomto stavu lze nitrocelulosu transportovat. V mnoha závodech se ještě používá dodatečného odvodňování na hydraulických lisech. Nitrocelulosa se přitom lisuje tlakem 20 kg/cm<sup>2</sup> do bloků. Při lisování se zmenší obsah vody na 20-30 %. Je tedy lisování pro dopravu zřejmě výhodné.

Často se odvodňování a lisování nitrocelulosity spojuje s dodatečným míšením. Odvodněná vlhká nitrocelulosa z odstředivek se na př. nasypává do velké dřevěné skříně ve vodorovných vrstvách. K lisování se potom odebírá ve svislých vrstvách.

### **Balení a doprava nitrocelulosity**

Vlhká nitrocelulosa, obsahující 20-40 % vody, se uskladňuje v sudech z pocínovaného plechu nebo v polohermetických dřevěných skříních, vyložených plechem a někdy též parafinovaným papírem. Víka pro skříně mají pryžové těsnění a připevňují se ke skříně mosaznými šrouby. Takto balená nitrocelulosa se přepravuje po železnici ve vagonech, ve kterých nesmí být naloženo žádné jiné zboží.

## Odpadní vody

Kyselé vody ze stabilisace nitrocelulosity se před vypuštěním do kanálu musí neutralisovat uhličitanem vápenatým. Kromě toho se všechny prací vody musí zbavit zbytku nitrocelulosity. Obvykle se k tomu používá usazováků ve formě velkých kuželovitých nádob, obrácených dnem vzhůru. Voda natéká přibližně do poloviny výšky zásobníku. Protože rychlost proudění směrem nahoru se zmenšuje, klesá nitrocelulosa na dno a čistá voda odtéká přepadem do řeky.

Občas se nitrocelulosa ze zásobníků odstraňuje a zneškodňuje se vařením s vápenným mlékem nebo opatrným spálením.

## Výroba speciálních druhů nitrocelulosity

### Dynamitová nitrocelulosa (DN)

Kolodiová bavlna pro výrobu trhací želatiny a dynamitu, t. zv. dynamitová nitrocelulosa, se má vyznačovat **velkou viskositou** roztoků v organických rozpouštědlech. Dosahuje se toho těmito způsoby:

1. výběrem vhodné celulosové suroviny,
2. použitím nízké nitrační teploty,
3. co nejkratším stabilizačním vařením v pokud možno neutrálním prostředí.

Nejdůležitější je výběr vhodné celulosové suroviny.

**Celulosová surovina.** K výrobě dynamitové nitrocelulosity je nejvhodnější nebělená nebo slabě bělená bavlna s dlouhými vlákny. Nejčastěji se pro tento účel používá bavlněného odpadu z přádelen. Surovina se čistí methodou popsanou na str. 195.

Je nutné vyhnout se příliš násilným čistícím methodám, poněvadž by mohly zmenšovat viskositu roztoku produktu. Zejména se nedoporučuje bavlnu bělit.

**Nitrace.** Nitruje se při pokud možno nízké teplotě (10-12 °C), aby se udržela velká viskositá produktu. Protože reakční rychlost za této teploty je malá, musí být nitrační směs bohatá na kyselinu dusičnou; na př. má mít toto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 22-24 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 61-62 %

H<sub>2</sub>O. . . . . 15-16 %

Nitruje se v nitrátorech s mechanickým mícháním nebo v hrncích a poměr bavlny ke kyselině se udržuje v rozmezí od 1 : 45 do 1 : 50. Vzniká tak nitrocelulosa s 12,1 - 12,3 % N.

**Stabilisace.** Dynamitová nitrocelulosa se po odstředění mísí se studenou vodou, promývá se a stabilisuje se ve vařácích. Stabilisovat se musí za takových podmínek, aby se příliš nezmenšila její viskositá. Poněvadž vařením nitrocelulosity v kyselé vodě se viskositá zmenšuje více než vařením v čisté vodě, musí se z počátku vařit několikrát jen krátce a po každém vaření se musí voda vyměnit. Vaří se na př. třikrát po dvou hodinách s následující výměnou vody a pak ještě několikrát po 4-8 hodinách, rovněž s výměnou vody. V některých závodech se po prvé pere horkou vodou po 2 hodiny bez varu (za teploty 90 °C). Teprve po odstranění kyseliny se několikrát delší dobu vaří.

Dynamitová nitrocelulosa se mele jen po velmi krátkou dobu (na př. 2 hodiny), poněvadž přílišné rozmělnění zmenšuje její viskositu. Po mletí se buď vypírá, nebo krátce vaří ve vařácích. Potom se zjišťuje stabilita podle Abela. Po skončení stabilisace se nitrocelulosa čistí, aby se zbavila písku.

**Vlastnosti dynamitové nitrocelulosity.** Nejdůležitější je výsledek želatinační zkoušky. Při zkoušce se rozpustí v porcelánové nádobě suchá dynamitová nitrocelulosa v nitroglycerinu při teplotě 65 °C.

Na 2,5 g nitrocelulosity se použije 97,5 g nitroglycerinu. Složky se mísí 20 minut lopatkou z rohoviny. Po ochlazení má mít vzniklá želatina takovou viskositu, aby se dala vyjmout z nádoby v jediném kusu. Želatina nemá příliš lepit a téci. Často se zkouší "vypocování" nitroglycerinu za mírně zvýšené teploty.

Při zkoušce se vzorek tvaru válce, postavený na sacím papíru, udržuje po 144 hodin na teplotě 30-33 °C. V různých zemích povolují normy odlišný průměr skvrny výpotku na papíře.

## **Kolodiová bavlna k výrobě laků (KB)**

Laková kolodiová bavlna má mít tyto vlastnosti:

1. Má být úplně rozpustná v organických rozpouštědlech, takže roztoky musí být zcela čiré.

2. Musí mít určitou viskozitu, jejíž hodnota se řídí podle toho, pro jaký účel je určena. Rozlišujeme velmi malou, malou a střední viskozitu roztoků.

Obsah dusíku se udržuje v mezích 11,0-12,3 %, tedy v oblasti, která zaručuje úplné rozpuštění produktu v organických rozpouštědlech. Pro levnější laky, ve kterých se jako rozpouštědla používá alkoholu, se volí nitrocelulosa s menším obsahem dusíku (10-10,5 %). Při tomto obsahu dusíku se nitrocelulosa v ethanolu úplně rozpouští.

**Celulosa surovina.** K výrobě lakové nitrocelulosity se používá lintersu nebo dřevné celulosy. Surovina musí být dobře vyčištěna a vybělena. Dřevná celulosa má obsahovat hodně  $\alpha$ -celulosy. Dovoleny jsou pouze stopy pentosanů, poněvadž z nich vznikají produkty nerozpustné v organických rozpouštědlech. K nitraci lze také použít odpadních materiálů (celofánových odštěpků).

Velmi důležitá je kontrola viskozity roztoků celulosy ve Schweitzerově činidle. Podle ní se třídí celulosový materiál pro přípravu lakových celulos požadované viskozity.

**Nitrace.** Nitruje se zpravidla za podmínek, při kterých vzniká málo viskosní produkt. Používá se tedy (zvláště pro linters) zvýšené teploty (zpravidla asi 30-35 °C), jež přispívá ke zmenšení viskozity.

**Stabilisace.** Po důkladném vyprání kyseliny vodou se nitrocelulosa stabilisuje ve vařících a potom v autoklávech, nebo přímo jen v autoklávech. Vaření v autoklávech pod tlakem umožňuje velmi přesně regulovat viskozitu, poněvadž kromě času můžeme řídit také teplotu, která samozřejmě závisí na tlaku. Stabilizační autoklávy jsou buď z nerezavějící, nebo z obyčejné oceli, zevnitř smaltované. Objem autoklávů se pohybuje od 5 m<sup>3</sup> do 25 m<sup>3</sup>, náplň je 400-1500 kg. Poměr nitrocelulosity k vodě je asi 1 : 10. Velmi důležité je zabezpečit řádné míchání kolodiové bavlny s vodou, aby nitrocelulosa nikde nezaschla. Mohlo by totiž dojít k rozkladu a tím i k výbuchu. Autokláv se ohřívá zvenčí (pláštěm) a zevnitř přímo parou.

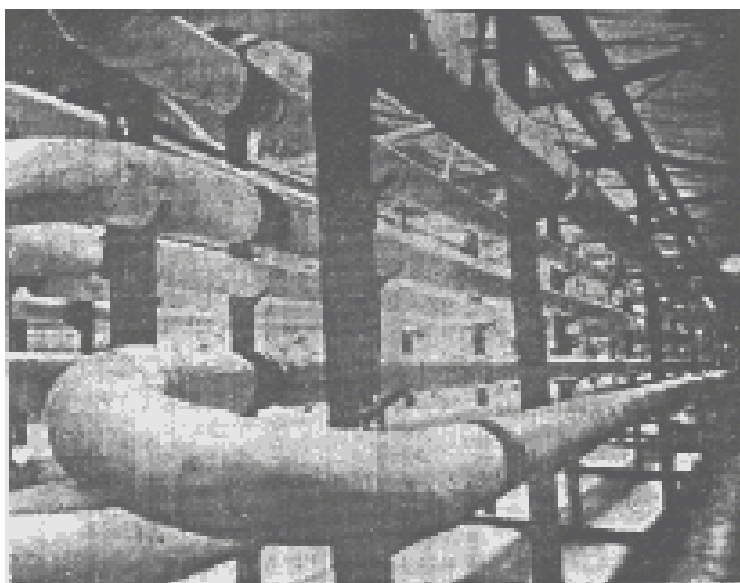
Velkým pokrokem v oboru stabilisace lakové nitrocelulosity je použití kontinuálního tlakového vaření v trubkách zhotovených z nerezavějící oceli průměru 100 mm a délky do 1500 m (obr. 102). Trubky se ohřívají nebo chladí pomocí duplikátorového pláště. Zahřívání je po větší části celé délky a chlazení je u výtoku. Cirkulaci lakové nitrocelulosity obstarávají odstředivá čerpadla. Regulováním rychlosti průtoku a teploty (nebo tlaku) lze připravit nitrocelulosu požadované viskozity.

Stejným problémem při vaření v autoklávech i v trubkách je odstraňování kyselých par, uvolňujících se z nitrocelulosity při denitraci méně stabilních esterů. Z autoklávu se páry občas vypouštějí zvláštním potrubím. Při kontinuálním vaření v trubkách se pohybují spolu se suspenzí nitrocelulosity ve vodě.



Velmi důležité je používat při výrobě lakové nitrocelulosity čisté vody jak pro praní, tak i pro stabilisaci. Voda musí být pečlivě zbavena železa (dovolené maximum 0,002 g/l). Voda pro výrobu filmové kolodiové bavlny musí být ještě čistší a nesmí obsahovat vápenaté soli.

**Bělení.** Při výrobě lakové nitrocelulosity se doporučuje odstraňovat i stopy barevných látek bělením. Jedním ze způsobů bělení je oxydace manganistanem draselným v množství 1 kg  $\text{KMnO}_4$  na 100 kg kolodiové bavlny. Před oxydací se prostředí poněkud okyselí kyselinou sírovou. Po skončení oxydační reakce se kolodiová bavlna vypere vodou a hnědé zabarvení ( $\text{MnO}_2$ ) se odstraní působením  $\text{SO}_2$ .



Obr. 102. Zařízení pro kontinuální stabilisaci nitrocelulosity

Kolodiovou bavlnu lze také bělit 1 %ním roztokem chloru nebo chlornanu vápenatého. Bělící prostředek se nechá působit 0,5 až 1 hodinu. Potom se z kolodiové bavlny odstraňují stopy chloru siřičitanem a znovu se vypírá.

### **Kolodiová bavlna k výrobě celuloidu**

Kolodiová bavlna pro výrobu celuloidu S (11,8-12,3 % N) se připravuje podobným způsobem jako laková nitrocelulosa, jen s tím rozdílem, že viskozita produktu nemá rozhodující význam. Protože malá viskozita může způsobit křehkost celuloidového gelu, je nutné udržet střední viskozitu. Lze proto základní stabilisaci provést ve vařácích, bez autoklávů, nebo použít autoklávů a vařit jen krátkou dobu (několik minut), aby se zkrátila celková doba stabilisace.

## Bezpečnost práce při výrobě nitrocelulosity

Při práci v závodě na výrobu nitrocelulosity je již první etapa - trhání a sušení celulosity - nebezpečná. Příliš vysoká teplota v sušárně nebo znečištění bavlny mazacími oleji může vést ke vznícení. Prach celulosity v ovzduší může explodovat na př. od krátkého spojení. Elektrická instalace proto musí být provedena zvláště pečlivě.

Dalším nebezpečným místem při výrobě nitrocelulosity jsou nitrační aparáty, zejména při nitraci v odstředivkách. Vznít-li se v odstředivce nízkonitrovaná celulosa a je-li hoření dosti mírné, dá se někdy uhasit rychlým napuštěním studené nitrační směsi. Hoření vysoko nitrované celulosity je velmi rychlé a jeho udušení je obtížné nebo vůbec nemožné (str. 208).

Vznít-li se obsah odstředivky, musí personál neprodleně opustit místnost, poněvadž hojně se vyvíjející kysličník dusičitý otravuje atmosféru. Alavdin (1939) uvádí jako mez toxické koncentrace 0,15 mg  $N_2O_4$  v 1 litru vzduchu. Vdechování kysličníku dusičitého této koncentrace způsobuje zánět horních dýchacích cest a delší působení zánětlivé stavy v plicích (edém plic). Podle hygienických průmyslových norem SSSR (NSP 101-51) je povolena koncentrace 0,005 mg/l, t. j. množství ještě nezjistitelné čichem (mezní koncentrace zjistitelná čichovými orgány je 0,02 mg/l - Lazarev 1951).

Při otravě kysličníkem dusičitým je nutné vyvést postiženého okamžitě na čerstvý vzduch. V těžších případech je nutné vdechování kyslíku a intravenosně se musí zavést roztok glukosy a chloridu vápenatého; doporučuje se také podpořit činnost srdce kofeinem, kafrem nebo strofantinem.

Nebezpečný je spěch při vyprazdňování odstředivky vidlicemi z kyselinovzdorného materiálu (na př. hliníkovými). Byly zaznamenány výbuchy obsahu odstředivky, vyvolané tím, že se s vyprazdňováním začalo před úplným zastavením odstředivky. Došlo k nárazu kovu o rotor, což vedlo k explozi. Nesmí se též zapomínat na to, že odpadní nitrocelulosa nasycená kyselinou má sklon k rozkladu. Nebezpečí je tím větší, čím je celulosa výše znitrována. Často byl příčinou výbuchu dotek vlhkých vidlic nebo kapka vody a nich spadlá (str. 208).

Za daleko bezpečnější se považují další etapy výroby, ježto se pracuje s nitrocelulosou obsahující vodu. Důležité je, aby byla nitrocelulosa zabezpečena před vysycháním. Zejména cihlová a asfaltová podlaha se musí neustále polévat vodou.

V místnostech, ve kterých se stabilisuje a kde se nitrocelulosa podrobuje konečnému čištění, je nutné udržovat největší čistotu. Dělníci musí nosit

obuv s dřevěnou nebo pryžovou podešví, která se odkládá do zvláštních skříní nebo polic na pracovišti. V této obuvi se nesmí vycházet ven, aby se na pracoviště nenanosil písek, bláto atd.

## **Estery hemicelulos a pentosanů**

Pokusy nitrovat hemicelulosity, obsahující hlavně pentosany, se zabývali Will a Lenze (1898). Na hemicelulosity působili koncentrovanou kyselinou dusičnou a produkt isolovali vysrážením nitrované látky vodou nebo kyselinou sírovou. Tento produkt byl nerozpustný ve směsi etheru s alkoholem.

Rassow a Dörr (1924) nitrovali hemicelulosity nitračními, směsmi používanými k nitraci celulosy. Na př. nitrační směs

$\text{HNO}_3$ . . . . . 25,10 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . . 66,85 %

$\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 8,05 %

poskytuje nad 13 % N. Z hemicelulos vzniká slabě znitrovaný produkt v malém výtěžku (tab. 68).

Nitrační produkty připravené Rassowem a Dörrem se částečně rozpouštějí ve směsi alkoholu s etherem a úplně se rozpouštějí v amylacetátu.

### Výsledky nitrace hemicelulosity (podle Rassowa a Dörra)

| Teplota | Obsah dusíku v produktu,<br>% | Množství nitrohemicelulosity<br>připravené ze 100g látky,<br>g |
|---------|-------------------------------|--|
| 20      | 7,24                          | 50,75  |
| 10      | 8,30                          | 107,5  |
| 0       | 8,88                          | 113,2  |

Nitrací hemicelulos značně zředěnými kyselinami (16,5-21 % vody) za teploty 20 °C byl připraven produkt obsahující ještě méně dusíku (5,8-7,2 %) a velmi nepatrně rozpustný ve směsi etheru s alkoholem.

Rassow a Dörr nitrovali také čistý xylan izolovaný ze slámové celulosity. Použitím koncentrované nitráční směsi prvé uvedeného složení při teplotě 0 °C dostali nitroxylan jako bílý prášek, obsahující 8,76 % N. Výtěžek byl 115,7 %.

Produkt obsahuje pouze 61 % podílu rozpustného v etheralkoholové směsi. Rozpustný podíl obsahuje 7,13 % N a nerozpustný 9,22 % N. Jiné práce byly citovány již dříve (viz tab. 58 a 59).

### Nitráty pektinů (nitropektiny)

Před druhou světovou válkou zkoušeli Němci nitrovat pektiny z řepných řízků. Vlastnosti nitropektinů nebyly výhodné a proto se tyto látky v praxi neuplatnily.

V literatuře byl do nedávna nedostatek údajů o nitrátech kyseliny pektinové. Pouze Schneider a Ziervogel připravovali nitráty pektinu a v dalším stupni je esterifikovali acetanhydridem na příslušné octany.

Teprve v roce 1949 Trejvas, Šoryginová a Rogovin připravili nitráty pektinů a zkoumali jejich vlastnosti. Nitrovali kyselinu pektinovou směsí obsahující 48 % HNO<sub>3</sub>, 50 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 2 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 hodiny při 20 °C. Získali produkt obsahující 9,2 % N a 7,5 % -COOH.

Počet karboxylových skupin se během nitrace nemění. Produkt je úplně rozpustný v acetonu, čímž se liší na př. od nitrátů kyseliny celluronové. Rogovin a jeho spolupracovníci to vysvětlují tím, že v pektinových kyselinách

je část karboxylových skupin esterifikována, takže nemohou vznikat příčné vazby mezi karboxylovými a hydroxylovými skupinami. O významu těchto vazeb pojednávají autoři ve spojení se strukturou celluronových kyselin.

Vollmert (1951) nitroval estery kyselin uronových (pektiny) tak, aby připravil nedegradované a v organických rozpouštědlech rozpustné deriváty, vhodné k určování viskozity a osmotického tlaku. Esterifikoval pomocí plynného  $N_2O_5$  při  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  ( $N_2O_5$  připravil vydestilováním ze směsi  $HNO_3 + H_3PO_4$ ).

### **Nitráty kyseliny algové**

Rogovin, Trejvas a Šoryginová (1949) zkoumali produkt nitrace kyseliny algové. Nitrovali 4 hodiny za teploty  $20\text{ }^\circ\text{C}$  směsí obsahující 48 %  $HNO_3$ , 50 %  $H_3PO_4$  a 2 %  $P_2O_5$ .

Vznikl produkt obsahující 9,3 % N a 16 %  $-COOH$ . Počet karboxylových skupin se při nitraci nezvětšil. Produkt byl téměř úplně (z 96,4 %) rozpustný v acetonu.

Značnou rozpustnost produktu vysvětluje Rogovin se spolupracovníky tím, že karboxylové skupiny kyseliny algové jsou pravděpodobně esterifikovány alkoholickými skupinami a nemohou tvořit příčné vazby, které, jak soudí autoři, existují v celluronových kyselinách a jejich nitrátech.

### **Nitráty kyseliny celluronové (karboxycelulosity)**

Kyselinu celluronovou, připravenou působením  $N_2O_4$  na celulosu, lze esterifikovat kyselinou dusičnou. Zjistilo se, že přítomnost malého počtu karboxylových skupin značně mění vlastnosti dusičného esteru (ve srovnání s nitrocelulosou).

Rogovin, Trejvas a Šoryginová (1949) stanovili hodnoty charakterisující vlastnosti produktu esterifikace kyselinou dusičnou. Jsou uvedeny v tab. 69.

**Výsledky nitrace kyseliny celluronové (podle Rogovina, Trejvase a Šoryginové)**

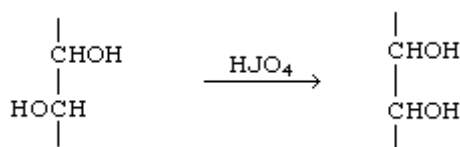
| Obsah skupin -COOH ve výchozí látce, % | Obsah dusíku v produktu, % | Rozpustnost v acetonu, % |
|--|----------------------------|--------------------------|
| 1,56                                   | 13,5                       | 18,2                     |
| 3,6                                    | 13,0                       | 9,7                      |
| 8,0                                    | 11,5                       | 13,2                     |
| 18,5                                   | 7,0                        | 2,5                      |

Z těchto hodnot vyplývá, že přítomnost 2-3 % -COOH; tedy jedné karboxylové skupiny, na 8-10 pyranových jader způsobuje, že ester kyseliny dusičné je velmi špatně rozpustný i v tak dobrém rozpouštědle nitrocelulosity, jakým je aceton.

Malou rozpustnost dusičných esterů kyseliny celluronové vysvětlují Rogovin a spolupracovníci tím, že se mezi jednotlivými řetězci oxydované celulosity tvoří prostřednictvím karboxylových a hydroxylových skupin příčné vazby. Částečná náhrada primárních alkoholických skupin karboxylovými skupinami značně oslabuje glykosidické vazby pyranových jader. Proto se karboxycelulosa se 2-3 % -COOH depolymeruje zředěnými alkáliemi již za normální teploty.

### Nitráty dialdehydcelulosity

Celulosa zoxydovaná kyselinou jodistou obsahuje dvě aldehydické skupiny které vznikly oxydací dvou sekundárních alkoholických skupin ( $\alpha$ -glykolu). (Hudson a Jackson, 1937-1939):



Rogovin, Jašuňská a Šoryginová (1949) prostudovali vlastnosti produktů esterifikace dialdehydcelulosity kyselinou dusičnou. K nitraci používali

materiálu obsahujícího různá množství aldehydických skupin. Esterifikovali při teplotě 0 °C směsí 48 % HNO<sub>3</sub>, 50 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 2 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .

Produkt esterifikace se liší od nitrocelulosity větší hygroskopičností a horší rozpustností v organických rozpouštědlech. Příslušné hodnoty jsou sestaveny v tab.70 a 71.

Tabulka 70

### Hygroskopičnost nitrátů aldehydcelulosity

| Stupeň oxydace (počet aldehydických skupin na 100 jader glukosy) | Obsah dusíku v produktu, % | Hygroskopičnost (procento pohlcené vody) |
|--|----------------------------|--|
| 0 (celulosa)   | 13,85                      | 0,82                                     |
| 7,0  | 13,66                      | 1,02                                     |
| 43,8   | 12,69                      | 2,64                                     |
| 72,0   | 11,91                      | 3,50                                     |
| 144,6  | 9,42                       | 11,02                                    |

Tabulka 71

### Rozpustnost nitrátů aldehydcelulosity

| Stupeň oxydace (počet aldehydických skupin na 100 jader glukosy) | Obsah dusíku v produktu, % | Rozpustnost v acetonu, % |
|--|----------------------------|--------------------------|
| 0 (celulosa)   | 13,85                      | 100                      |
| 5,2  | 13,75                      | 44,4                     |
| 14,0   | 13,11                      | 27,6                     |
| 43,8   | 12,7                       | 3,4                      |
| 73,3   | 11,8                       | 3,8                      |
| 117,4  | 10,3                       | 3,3                      |
| 144,6  | 9,4                        | 1,6                      |

## Nitráty ligninu

Značná část molekuly ligninu má aromatický charakter a bylo by možné proto soudit, že se snadno nitruje. Bylo však zjištěno, že převažuje oxydace ligninu zejména vlivem zředěné kyseliny dusičné. Je proto jednou z method isolace celulosy z dřevoviny moření zředěnou (3-10 %ní) kyselinou dusičnou.

Tato metoda je vhodná pro analytické i technologické účely. Na př. Kraus (1924) ohlásil patent na přípravu celulosy z dřevoviny působením 3-4 %ní kyseliny dusičné.

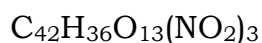
První pokusy nitrovat lignin izolovaný kyselinou solnou z dřevoviny provedl Hägglund (1918). Zahříval lignin s dýmavou kyselinou dusičnou na vodní lázni až do úplného rozpuštění. Produkt nitrace vyloučil zředěním vodou. Připravený nitrolignin blíže nezkoumal. Ve vodném roztoku byla obsažena hlavně kyselina šťavelová.

Četní autoři zkoumali působení kyseliny dusičné nebo její směsi s kyselinou sírovou na lignin.

Podrobnější práce uskutečnili Fischer a Schrader (1921). Nitrovali lignin 31,5 %ní kyselinou dusičnou za normální teploty a pak směs mírně zahřívali. Produkt měl 4,3 % dusíku. Analýsa odpovídala vzorci  $C_{39}H_{29}O_{21}N_3.(OCH_3)_3$ . V téže době (1921) nitroval König lignin směsí kyseliny dusičné s octovou při nízké teplotě a připravil produkt obsahující pouze 3 % dusíku.

Powell a Whittaker (1924) nitrovali lignin směsí kyseliny dusičné a sírové při - 5 °C. Produkt nitrace byl vyloučen vlitím směsi do vody s ledem.

Nitrolignin připravený těmito autory měl vzhled červeného prášku. Podle analýsy navrhli autoři sumární vzorec nitroligninu :

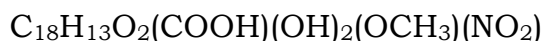


Velmi rozsáhlé práce na přípravě nitroligninu ze dřevoviny provedl Kürschner se spolupracovníky (1924-1940). Používal roztoku kyseliny dusičné (spec. váha 1,40 g/cm<sup>3</sup>) v ethanolu a pracoval za bodu varu alkoholu. Za těchto podmínek se celulóza nezmění, kdežto lignin se nitroval a rozpouštěl se v ethanolu. Nitrolignin byl vylučován vodou jako beztvářý žlutý prášek.

Výtěžek nitroligninu dosáhl - přepočteno na váhu výchozí dřevoviny -15 až 17 %. Obsah dusíku v produktu závisel na druhu dřeva, z kterého byl připraven nitrolignin, a pohyboval se mezi 3,0-4,5 %. Veškerý dusík byl vázán v nitroskupinách.



Na základě svých prací navrhl Kürschner racionální formuli nitroligninu :



Ve snaze oddělit lignin od uhlohydrátů nitroval Friese se spolupracovníky (1937-1941) dřevovinu velmi energickými činidly, hlavně nitračními směsmi, a připravil nitrolignin s velkým obsahem dusíku.

Na př. použitím směsi kyseliny dusičné se sírovou (1 : 2) připravili s 55 %ním výtěžkem produkt obsahující 8,45 % dusíku z čehož na skupiny  $\equiv\text{C}-\text{NO}_2$  připadá pouze 1,35 % a na skupiny  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$  7,1 %. Podobného poměru skupin  $\equiv\text{C}-\text{NO}_2$  k  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$  dosáhli autoři použitím směsi kyseliny dusičné s fosforečnou, octovou nebo i acetanhydridem.

Produkt nitrace ligninu má tu zajímavou vlastnost, že po redukci neobsahuje aminoskupiny, které by se daly dokázat diazotací. Názory na příčiny tohoto jevu nejsou ustáleny.

Pravděpodobným se zdá výklad Kürschnera (1935), který tvrdí, že vznikající aminoskupina reaguje se skupinou karboxylovou za vzniku laktamového kruhu.

Při působení kyseliny dusičné, hlavně zředěné, na lignin se uvolňuje kyanovodík. Vznik kyanovodíku se vysvětluje tvorbou nitrosofenolu, který isomeruje na chinonoxim a ten se pak dále oxyduje a hydrolysuje za odštěpení HCN obdobně, jako při reakčním mechanismu navrženém Seywetzem.

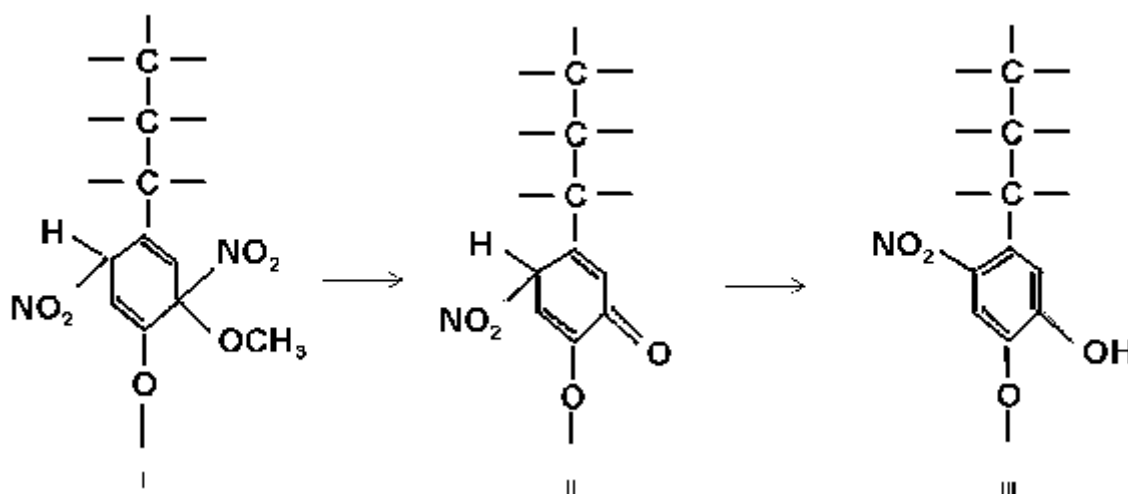
Citované práce ukazují, že se lignin přes svůj aromatický charakter stěží hodí k přípravě nitrosloučenin, které by měly praktický význam.

Tyto práce však umožnily objasnit chemickou povahu ligninu. Proto jsou také důležité práce Freudenbergovy a jeho spolupracovníků (1930-1943), kteří studovali působení kysličníku dusičného na lignin.

Zvláště zajímavé jsou pokusy použít  $\text{N}_2\text{O}_5$  v chloroformovém roztoku. Freudenberg získal produkt obsahující 4,7 % dusíku, což odpovídá 0,9 nitroskupiny na jednotku obsahující jedno aromatické jádro.

Freudenberg dále zjistil, že se při nitraci ligninu odštěpuje část methoxylových skupin a v reakčních produktech je methanol resp. methylnitrát.

Autor vysvětluje tento fakt schematem, ve kterém (I) je primární produkt nitrace ligninu a (II) je chinonem, který se přesmykuje na nitrofenol (III).



## Nitroškrob

Nitrát škrobu byl po prvé připraven (stejně jako nitrát celulosy) Braconnotem roku 1833 rozpuštěním bramborové moučky v koncentrované kyselině dusičné a potom vysrážením vzniklého esteru vodou. Pokusy opakoval Pelouze (1833-1839) a Buijs Ballot (1843). Po delší dobu nebyl nitroškrob odlišován od nitrocelulosy. Po prvé věnoval pozornost rozdílnosti Béchamp (1856). Redukcí nitrátu škrobu získal zpět původní glykosid-škrob (přesněji podle nynějších znalostí hydrolysovaný škrob-dextrin); lišící se od výchozí látky rozpustností ve vodě. Při použití různých způsobů srážení nitroškrobu z kyseliny dusičné zjistil Béchamp (1862), že vznikají nitroškroby s různým obsahem dusíku, a že produkt vyloučený kyselinou sírovou je méně stálý a snadno se samovolně rozkládá.

Nejpodrobnější z dalších prací uskutečněných v XIX. století byly pokusy Mühlhäuserovy (1892). Mühlhäuser rozpouštěl škrob v desetinásobném množství kyseliny dusičné (spec. váha 1,50 g/cm<sup>3</sup>) a produkt vyloučil třicetinásobným množstvím kyseliny sírové. Vysrážený ester obsahoval 13,5 % N, nebyl však dostatečně stálý.

Will a Lenze (1898) připravili použitím velmi koncentrované kyseliny dusičné (spec. váha 1,52 g/cm<sup>3</sup>) nitroškrob s 14,04 % N. Zjistili také, že lze připravit nitroškrob s vysokým obsahem dusíku a přitom dostatečně stabilní jestliže je stabilisován varem v alkoholu.

Will a Lenze dále zjistili, že škrob se dá nitrovat stejně jako nitrocelulosa směsí kyseliny sírové a dusičné, při čemž vznikne produkt s obsahem 13,9 % dusíku. Sapožnikov (1903), který použil téže metody, nepotvrdil úplně výsledky Willovy a Lenzovy, ježto maximální obsah dusíku v jeho produktu byl 13,5 % .

Rozpustný škrob nitroval také W. Syniewski (1898).

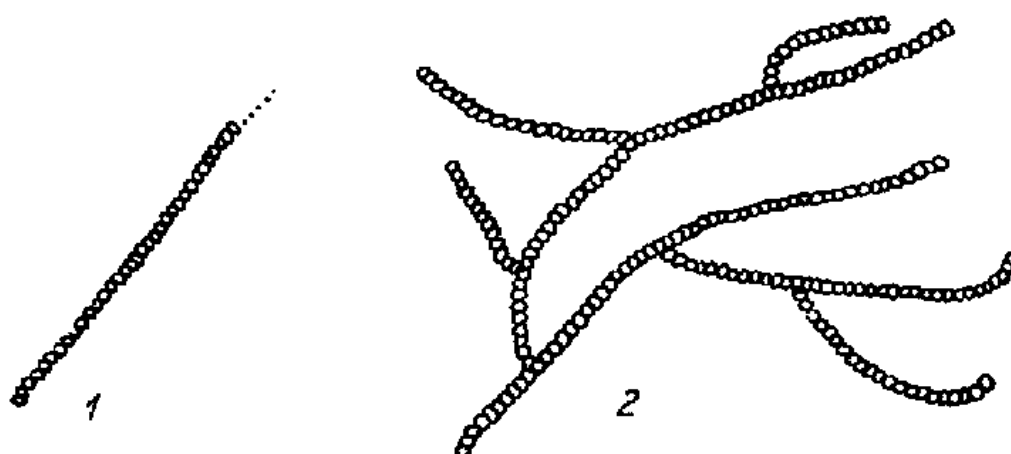
Nejpodrobnější výzkumné práce o přípravě, čištění a vlastnostech nitroškrobu pocházejí od J. Hackela a T. Urbaňského (1932-1939).

### **Všeobecné poznatky o škrobu**

Škrob vzniká fotosyntesou v rostlinách a je směsí polysacharidů obecného vzorce  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Vyskytuje se obvykle ve formě kuliček, které se liší velikostí a tvarem podle rostliny, z které pocházejí.

Nepřihlížíme-li k morfologickým rozdílům a částečně i rozdílům fyzikálním (velikosti molekul), jsou chemické vlastnosti škrobu v podstatě stejné.

Pro všechny druhy škrobu je charakteristickou vlastností snadná hydrolysa. Proto je také škrob jednou ze základních dietních živin. Všechny druhy škrobu obsahují malé množství fosforu. To je velmi výhodné vzhledem k úloze, jakou mají fosfátové složky při enzymatických procesech vzniku škrobu. Škrob se (až na nečetné výjimky) skládá ze dvou základních složek - **amylosy a amylopektinu**. Neúplně lze obě složky od sebe oddělit horkou vodou (70 °C), která rozpouští amylosu (10-20 %) a nerozpouští amylopektin (80-90 %).



Obr. 103. Srovnání struktury amylosy a amylopektinu:

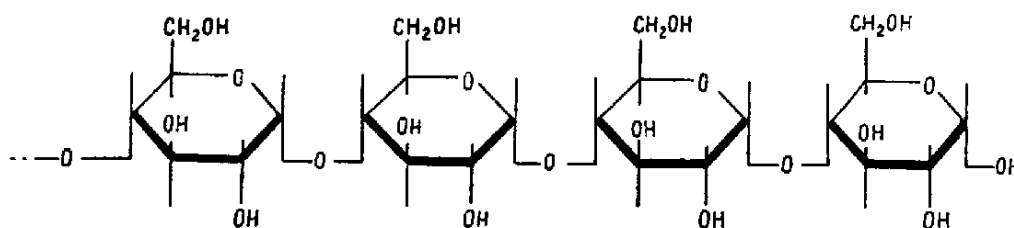
1 - amylosa, 2 - amylopektin

Obě složky se hydrolysuji na **maltosu** (enzymatickým štěpením) nebo na **glukosu**. Rozlišit se dají pomocí reakce s jodem. S amylosou poskytuje jod modré zbarvení a s amylopektinem zbarvení fialové až červenofialové. Amylopektin je také stálejší k enzymům než amylosa. Na př. působením  $\beta$ -amylázy se amylosa úplně hydrolysuje na maltosu, kdežto amylopektin se hydrolysuje pouze ze 60 %.

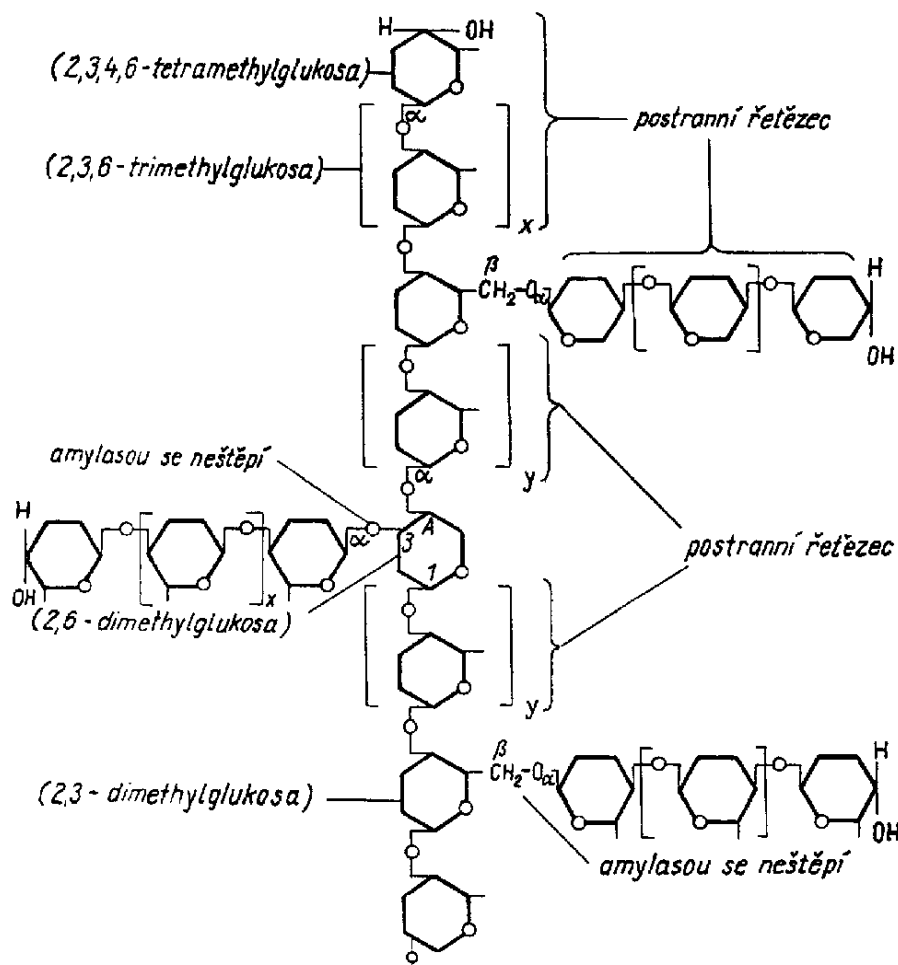
Amylosa má molekulovou váhu 10 000 - 50 000 (zjištěno methodou osmotického tlaku). Uvedená hodnota se shoduje s číslem naměřeným při stanovování počtu koncových skupin.

Molekulární váha amylopektinu je daleko větší - asi 50 000 - 1 000 000 (zjištěno podle osmotického tlaku). Protože zjištěné množství koncových skupin předpokládá řetězce o 24-30 glykosových členech, musíme u amylopektinu předpokládat rozvětvenou strukturu.

Při studiu částečné a úplné hydrolysy methylovaného škrobu se ukázalo, že hlavní strukturní složkou amylosy a amylopektinu je řetězec  $\alpha$ -D-glukopyranosy, ve které jsou jádra  $\alpha$ -D-glukosy mezi sebou spojena, stejně jako v maltose,  $\alpha$ -glykosidickými vazbami mezi uhlíky 1,4:



Hydrolysa methylovaného škrobu vede hlavně ke vzniku 2,3,6-trimethylglukosy a malých množství 2,3,4,6-tetramethylglukosy, která pochází z odštěpených koncových jader. Mimo to vzniká hydrolysou methylovaného škrobu malé množství 2,3-dimethylglukosy a isomerního etheru, pravděpodobně 2,6-dimethylglukosa. Poslední dva hydrolysační produkty svědčí o existenci bočných větví (obr. 103) na uhlících 6 a (možná) 3. Na základě toho navrhl Staudinger tento vzorec amylopektinu:



Theoretické studium nitroškrobu vyvolalo pozornost techniků. Uchatius (1861) vypracoval technickou metodu přípravy nitroškrobu a navrhl použít ho jako střeliviny. Továrna Dynamit Nobel A. G. ve Vídni (1890) ohlásila patent na přípravu nitroškrobu.

Z počátku neměl nitroškrob praktické použití, protože se zjistilo, že není dost stabilní. V Americe se ho používalo jako součásti důlních trhavin a pro vojenské účely. Ke konci první světové války se tam vyrábělo 25 000 tun nitroškrobu ročně. Používalo se ho hlavně ve dvou trhavinách - Grenit a Troyan Explosive. Složení obou trhavin je uvedeno ve třetím dílu této knihy.

V meziválečném údobí se mimo Ameriku ujali průmyslové výroby také Maďaři.

Na začátku druhé světové války se v Americe používalo nitroškrobových směsí k laboraci leteckých pum, ale když se dostatečně rozšířila výroba tritolu bylo od těchto látek upuštěno.

V Maďarsku se za druhé světové války plnily nitrátem škrobu ruční granáty.

## Všeobecné poznatky o nitroškrobu

### Fyzikální vlastnosti

Podle práce J. Hackela a T. Urbaňského (1932) závisí **rozpustnost nitroškrobu** na obsahu dusíku.

Nitroškrob obsahující 8,0-12,8 % N se úplně rozpouští ve směsi alkoholu s etherem. Nitroškrob obsahující přes 12,8 % N je rozpustný jen částečně (na př. při 13,1 % N dosahuje rozpustnost 78,1 %).

Také nitroškrob s méně než 8,0 % N se rozpouští ve směsi etheru s alkoholem jen částečně (na př. při 6,4 % N je rozpustnost 8,4 %).

V alkoholu se nitroškrob rozpouští lépe než nitrocelulosa. Na př. nitroškrob obsahující 10,0-11,5 % N je úplně rozpustný v alkoholu. Neúplně rozpustný je nitroškrob s menším nebo větším obsahem dusíku (na př. při 12,1 % N je rozpustnost 32,5 %).

Podle pokusů J. Hackela a T. Urbaňského se každý druh nitroškrobu (od 6,4 % N výše) úplně rozpouští v acetonu.

Viskozita nitroškrobových roztoků je mnohem menší než viskozita nitrocelulosových roztoků. Označíme-li viskozitu vody číslem 100, můžeme viskozitu jednoprocenního roztoku vyjádřit relativní hodnotou 45-70. Vlivem této velmi malé viskosity tvoří roztoky nitroškrobu po odpaření velmi křehkou blánu. Nelze jich proto použít pro výrobu laků a bezdýmného prachu.

Na změnu viskosity roztoků nitroškrobu mají v zásadě vliv stejné faktory jako u nitrocelulosity: Vyšší obsah dusíku v produktu, zvýšená teplota nitrace a intenzivní stabilizační vaření znitrovaného produktu způsobuje pokles viskosity, i když změny viskosity působením těchto činitelů jsou u nitroškrobu nepatrné.

Hodnoty uvedené v tab. 72. charakterisují tyto závislosti pro nitroškrob připravený nitrací samotnou kyselinou dusičnou bez použití kyseliny sírové.

**Vlastnosti nitroškrobu v závislosti na podmínkách nitrace**

| Teplota nitrace, °C | Obsah dusíku<br>v nitroškrobu,<br>% | Relativní<br>viskozita<br>(voda = 100) | Rozpustnost<br>v alkoholu,<br>% |
|---------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------|
| 20                  | 12,13                               | 58,4                                   | 32,5                            |
|                     | 11,09                               | 52,7                                   | 100,0                           |
|                     | 10,28                               | 50,7                                   | 78,2                            |
|                     | 9,01                                | 50,3                                   | 41,8                            |
| 0                   | 13,19                               | 71,6                                   |                                 |
| 10                  | 13,08                               | 68,3                                   |                                 |
| 20                  | 12,76                               | 61,7                                   |                                 |
| 30                  | 12,57                               | 57,3                                   |                                 |

Během nitrace dochází nepochybně k degradaci škrobu hydrolytickým působením kyseliny dusičné. Projevuje se to rychlým zmenšením viskozity 10%ního roztoku škrobu v 97,3 %ní kyselině dusičné při teplotě 20 °C (podle J. Hackela a T. Urbaňského):

| Doba působení | Relativní viskozita<br>(voda = 100) |
|---------------|-------------------------------------|
| 45 minut      | 4730                                |
| 75 minut      | 3530                                |
| 2 hodiny      | 2720                                |
| 3 hodiny      | 1925                                |
| 6 1/4 hodiny  | 1040                                |
| 12 hodin      | 625                                 |
| 24 hodin      | 415                                 |

Degradaci takových rozměrů se právě vysvětluje malá viskozita roztoků nitroškrobu bez zřetele na způsob přípravy. Také velké rozdíly ve viskozitě škrobu před nitrací nemají téměř vliv na produkt. Urbaňski a Golofit (1939) zkoumali nitroškrub připravený nitrací kyselinou dusičnou (spec. váha 1,50 g na cm<sup>3</sup>) a vyloučený vodou. Zjištěné hodnoty viskozity nitroškrobu i hodnoty viskozity surového škrobu (ve stupních Parlowových) jsou uvedeny v tab. 73.

Tabulka 73

### Srovnání viskozity škrobu a nitroškrobu (podle Urbaňského a Golofita)

| Druh nitroškrobu | Vlastnosti škrobu                      |  | Vlastnosti nitroškrobu |  |
|------------------|--|--|------------------------|--|
|                  | Viskozita<br>v Parlowových<br>stupních | Relativní<br>viskozita<br>(voda = 100) | Obsah<br>dusíku,<br>%  | Relativní<br>viskozita<br>(voda = 100) |
| 1                | 224                                    | 1415                                   | 13,4                   | 138                                    |
| 2                | 165                                    | 707                                    | 13,2                   | 136                                    |
| 3                | 151                                    | 560                                    | 13,1                   | 134                                    |
| 4                | 144                                    | 477                                    | 13,3                   | 132                                    |
| 5                | 122                                    | 319                                    | 13,2                   | 132                                    |
| 6                | 99                                     | 232                                    | 13,2                   | 131                                    |
| Rozpustný        | 14                                     | 103                                    | 13,3                   | 124                                    |

Při nitraci škrobu směsí kyseliny sírové a dusičné je degradace škrobu také značná. Použije-li se nitrační směsí z kyseliny dusičné a fosforečné, vznikne však produkt s téměř dvojnásobnou viskositou než při použití směsí kyseliny sírové a dusičné (Urbaňski a Kapuściński, 1939). Je zřejmé, že směs kyseliny dusičné a fosforečné způsobuje menší degradaci než samotná kyselina dusičná nebo její směs s kyselinou sírovou. Ke stejnému závěru došli i Berl a Kunze (1935), kteří rovněž pozorovali značné zvětšení viskozity produktu připraveného působením směsí kyseliny fosforečné a dusičné. Zvláště velké viskozity se tímto způsobem dosáhne u amylopektinu.

Produkt nitrace škrobu není homogenní látkou. Lze jej podle prací Urbaňského a Cieślakówny (1939) **rozdělit na frakce** srážením z acetonického roztoku vodou. Jednotlivé podíly se od sebe liší obsahem dusíku, ale viskozitu mají téměř stejnou.



Ashford, Hibbert a další (1946) zjistili, že nitroškrob lze rozdělit varem v alkoholu na rozpustný podíl, obsahující málo dusíku, a na nerozpustný podíl obsahující až 13,9 % N.

Nehomogenita nitroškrobu vyplývá také z toho, že se k přípravě používá vlastně směs amylosy a amylopektinu. Pokusy s oddělenou nitrací každé z těchto složek se zjistilo, že produkty nitrace se od sebe skutečně liší. Berl a Kunze (1935) uvádějí, že amylopektin poskytuje nitrací viskosnější produkt než amylosa. Vysvětluje se to větší molekulovou vahou amylopektinu.

Urbański a Berlowski (1952)\* tento výsledek nepotvrdili, neboť zjistili, že obě látky dávají produkt s více méně stejnou viskositou. Pravděpodobně je to důsledek značné hydrolysy při nitraci.

Rozpustnost produktu nitrace amylosy ve směsi alkoholu s etherem je podle Ashforda, Hilberta a dalších (1946) menší (na př. 20 %) než u nitrčního produktu amylopektinu (86-87 %). Vysvětluje se to rozvětvenou strukturou amylopektinu (podle obecného pravidla jsou rozvětvené polymery - kromě rozvětvení ve formě sítě - rozpustnější než polymery se strukturou lineárních řetězců).

Podle stejných autorů je stabilita nitroamylosy větší než stabilita nitroamylopektinu.

### **Výbušinářské vlastnosti**

J. Hackel a Urbański (1935) uvádějí tyto hodnoty výbušinářských vlastností nitroškrobu s obsahem 7,7 až 13,4 % N .

**Výbušinářské vlastnosti nitroškrobu (podle J. Hackela a T. Urbaňského)**

| Číslo vzorku | Obsah dusíku, % | Detonační rychlost (m/s) v trubce 34/38 mm $\Delta = 0,88$ , iniciace : |                       | Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup> | Citlivost k nárazu :<br>8 % výbuchů při pádu závaží 5 kg z výšky, cm |
|--------------|-----------------|---|-----------------------|---|--|
|              |                 | rozbuškou č. 8  | 10 g kyseliny pikrové |   |  |
| 1            | 13,4            | 6190  | -                     | 430                                     | 21   |
| 2            | 13,1            | 5740  | -                     | 395                                     | 23   |
| 3            | 12,8            | 5300  | -                     | 375                                     | -  |
| 4            | 12,4            | 4950  | -                     | 360                                     | 36   |
| 5            | 12,1            | 4480  | -                     | 320                                     | 38   |
| 6            | 11,6            | 3880  | -                     | 300                                     | 70   |
| 7            | 11,0            | 3020  | -                     | 260                                     | 100  |
| 8            | 10,5            | 2880  | -                     | 230                                     | 100  |
| 9            | 9,4             | 1500  | 3200                  | 160                                     | 100  |
| 10           | 8,9             | 100   | 3000                  | 125                                     | 100  |
| 11           | 7,7             | nedetonuje  | nedetonuje            | 35                                      | nevybuchuje  |

**Nitrace škrobu**

Zásadní rozdíl mezi chováním škrobu a celulosy v kyselině dusičné je ten, že škrob při styku s kyselinou koncentrovanější než 76 % botná a potom se rozpouští, kdežto celulosa botná jen málo a nerozpouští se vůbec.

\*) Práce nebyla publikována.

Jestliže se vlije roztok nitroškrobu v kyselině dusičné do kyseliny sírové nebo fosforečné, vyloučí se nitroškrob jako amorfni prášek.

J. Hackel a T. Urbański (1932) zjistili, že rozpustí-li se škrob v desetinásobném množství kyseliny dusičné (97,3 %ní při teplotě 20 °C a potom se po 6 hodinách ester vyloučí vlitím do dvacetinásobného množství vody, obsahuje nitroškrob 11,7-11,9 % N. Tento produkt se také rozpouští téměř úplně v alkoholu a ve směsi alkoholu s etherem. Methoda nemá prakticky velký význam vzhledem k nutnosti ředit kyselinu vodou.

Vyloučí-li se nitroškrob rozpuštěný v kyselině dusičné čtyřicetinásobným množstvím kyseliny sírové (94 %ní), aniž se překročí teplota 20 °C, může vzniknout ester s obsahem 12,6 % N. Nitroškrob obsahuje 11,4 % podílů rozpustných v alkoholu a 95,7 % podílů rozpustných v etheralkoholové směsi.

Nitruje-li se méně než 6 hodin, vzniká nitroškrob s menším obsahem dusíku (na př. po 4 hodinách s 12,2 % N).

Tato methoda nemá v praxi použití, hlavně proto, že se při srážení kyselinou sírovou z počátku vylučuje lepivý, těžko míchatelný produkt, takže je obtížné udržovat rovnoměrnou a správnou teplotu i stejnoměrné složení. Dochází pak k místnímu přehřívání a tím k částečné denitraci produktu. Výrobek má potom menší obsah dusíku, než kdyby byl připravován přímou nitrací směsí kyseliny dusičné se sírovou.

Velmi stejnorodý produkt vzniká nitrací směsí kyseliny dusičné a sírové. Maximálního obsahu dusíku se dosáhne po 1-2 hodinách nitrace. Obsah dusíku závisí podobně jako u nitrocelulosity na konečném složení nitrační směsi, tedy na dvou činitelích:

1. na složení nitrační směsi,
2. na poměru množství nitrační směsi ke škrobu.

Hackel a Urbański (1932), kteří chtěli zjistit závislost obsahu dusíku v nitroškrobu na složení nitrační směsi, studovali výsledky nitrace škrobu s více než stem rozličně složených nitračních směsí. Používali 50násobného množství směsi v poměru ke škrobu a nitrovali 1-2 hodiny při teplotě 10-12 °C. Zjištěné hodnoty lze sestavit do trojúhelníkového diagramu  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$  (obr. 104) podle vzoru Sapožnikovova (str. 182).

Směsi v oblastech pod křivkami  $AAA'A'$  odpovídají nitraci na velký obsah dusíku - nad 12,75 % N. Do oblasti mezi  $AA$  a  $BB$  i  $A'A'$  a  $B'B'$  patří směsi vedoucí k nitrátům s 11,1-12,75 % N. Plocha mezi  $BB$  a  $CC$  i  $B'B'$  a  $C'C'$  odpovídá nitrátům s 9,15-11,1 % N. Plocha nad  $CC$  zahrnuje směsi poskytující nestejnorodý, slabě znitrovaný, zoxydovaný nebo hydrolysovaný

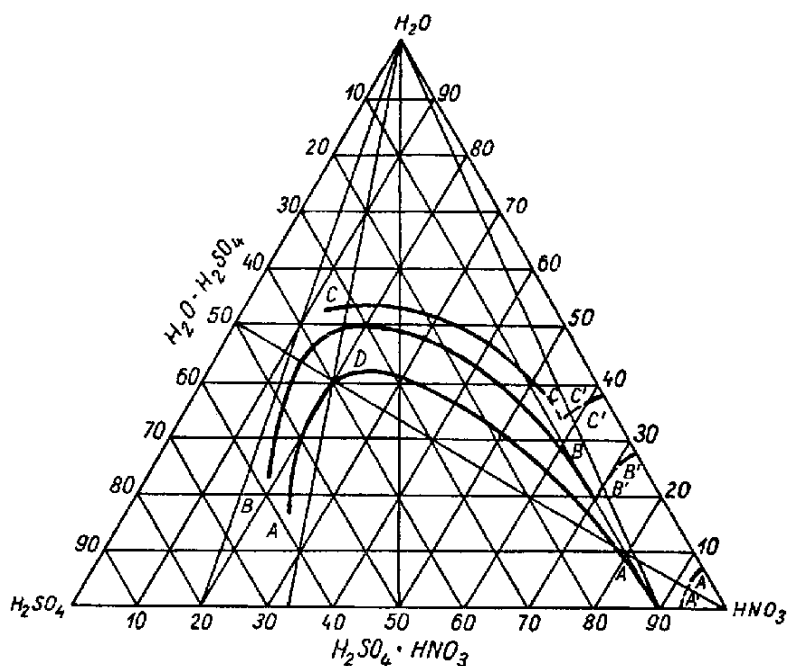
produkt. Tvar křivek  $AA$ ,  $BB$  a  $CC$  je podobný tvaru křivek pro nitrocelulosu (obr. 63, 64, 65) a křivkám koncentrace nitroniových iontů  $\text{NO}_2^+$ . Rozdíly mezi Sapožnikovovým diagramem pro nitrocelulosu a diagramem J. Hackela a T. Urbaňského jsou v tom, že křivka diagramu nitrace škrobu se lomí a probíhá minimem v okolí bodu, kde složení směsi má poměr  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  asi 9.

Všechny nitrační směsi, ve kterých je poměr  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  větší než 9 (tedy chudé na  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), poskytují nitroškrob s větším obsahem dusíku, což je vyjádřeno stoupáním křivek  $A'A'$ ,  $B'B'$ ,  $C'C'$ . Vysvětluje se to tím, že směsi definované plochou uzavřenou těmito křivkami rozpouštějí při nitraci škrob. Protože nitrace probíhá v jedné fázi, je mnohem intenzivnější. Teprve ke konci nitrace se z některých směsí určitá část nitroškrobu vyloučí.

Nitrační směsi obsahující malé nebo žádné množství kyseliny sírové nezpůsobují hydrolysu nitrátu škrobu, jako je tomu u směsi s velkým obsahem kyseliny sírové.

V každém případě se při použití směsi s poměrem  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$  větším než 9 vylučuje nitroškrob při vlití reakční směsi do vody.

Urbaňski a Kupušciński (1939) studovali také nitraci škrobu směsí kyseliny dusičné a fosforečné. Zjistili, že směsi obsahující asi 10 % vody způsobují botnání škrobu a nerovnoměrný průběh nitrace. Použitím bezvodé směsi, na př. 20 %  $\text{HNO}_3$  a 80 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , připravili nitroškrob s 13,0 - 13,1 % N. Tento výsledek se shoduje s výsledky dřívějších prací Berla a Kunzeho (1935).



Obr. 104. Trojúhelníkový diagram nitrace škrobu (složení nitračních směsí je uvedeno v molových procentech)

Urbański a Janiszewski (1937) objevili, že lze škrob nitrovat parami  $N_2O_5$  v proudu vzduchu nebo roztokem  $N_2O_5$  v kyselině dusičné. Po hodinové nitraci za teploty od  $10\text{ }^\circ\text{C}$  (po první 0,5 hodině) do  $16\text{ }^\circ\text{C}$  (po další 0,5 hodiny) vznikl značně stabilní produkt s obsahem 13,86 % dusíku.

Podle Izraelaszwiliho (1950) se škrob esterifikuje na velký obsah dusíku, má-li nitrační činidlo značnou koncentraci nitroniových iontů  $NO_2^+$ .

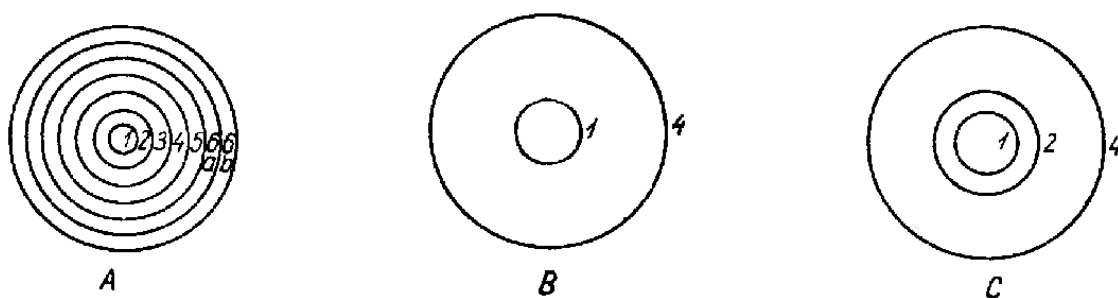
Hackel a Urbański (1932) zjistili, že škrob, i když pochází z různých rostlin, poskytuje reakcí se směsí kyseliny dusičné a sírové produkty prakticky stejných vlastností pokud jde o obsah dusíku, rozpustnost a viskozitu. V těchto pracích jsou porovnány nitroškroby z kukuřičného, pšeničného, rýžového bramborového a tapiokového škrobu.

Kolaczowska a Urbański (1935) se snažili objasnit rentgenograficky krystalografické změny, k nimž dochází ve škrobu při nitraci. Tyto výzkumy se týkaly nitrace bramborového a t. zv. rozpustného škrobu (*amylum solubile*).

Rentgenogram bramborového škrobu obsahuje více odrazových skvrn, charakterisujících t. zv. "spektrum B" podle nomenklatury J. Katze (1930) (obr. 105A). Rozpustný škrob poskytuje spektrum blízké spektru amorfní látky (obr. 105 B).

Zjistilo se, že nitroškrob vznikající nitrací přirozeného bramborového škrobu, a produkt nitrace rozpustného škrobu dávají shodný rentgenogram, který Kolaczowska a Urbański navrhli nazvat "spektrum N" (obr. 105 C).

Z těchto pokusů vyvodili autoři závěr, že nitrací se zmenšuje pravidelnost přirozené stavby škrobu. Naproti tomu amorfní škrob nabývá nitrací mnohem pravidelnější struktury.



Obr. 105. Rentgenogramy (schematické) bramborového škrobu (A), rozpustného škrobu (B) a nitroškrobu (C)

## **Průmyslová výroba nitroškrobu**

Methody průmyslové výroby nitroškrobu nejsou v literatuře dost přesně popsány, poněvadž se většinou tají. Pouze Davis (1941) uvádí, jako jediný, technologický popis metody, používané v Americe.

Škrob se před nitrací nejdříve praním v sodném louhu nebo v amoniaku a potom ve vodě zbavuje tuků a pektinových kyselin. Takto vyčištěn se pak suší na obsah pod 0,5 % vlhkosti a nakonec se nitruje.

K nitraci se používá kyseliny tohoto složení:

$\text{HNO}_3$  . . . . . 38 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 62 %

Najednou se vždy nitruje přibližně 90 kg škrobu, a to ponořením do 360 kg kyseliny ohřáté na teplotu 32 °C. Nitrátor je vybaven míchadlem. Teplota se během nitrace udržuje v rozmezí od 38 do 40 °C. Po skončení nitrace se obsah nitrátoru vylévá do kádě s vodou a vyloučený produkt se odsaje od kyseliny.

Produkt se čistí praním studenou vodou bez vaření. Pro neutralizaci kyseliny se do vody v první fázi přidává amoniak. Použití amoniaku se příkládá značný stabilizační význam, poněvadž amoniak se silně adsorbuje zrny nitroškrobu. Produkt se suší při teplotě 35-40 °C. Obsahuje 12,75 % dusíku.

Popsaná metoda má mnoho nevhodných momentů. Na př. ředění reakční kapaliny vodou je neekonomické a může při něm snadno dojít k místnímu přehřátí a tím k denitraci. Stabilisace bez varu obecně neposkytuje produkt dostatečně stabilní.

### **Stabilisace nitroškrobu**

Problém stabilisace nitroškrobu byl řešen různým způsobem, ale většina method je tajena. Přesto určitá pozorování dovolují vyvodit obecné závěry.

Již Béchamp (str. 236) zjistil, že nitroškrob vyrobený nitrací samotnou kyselinou dusičnou je stabilnější, než připraví-li se kyselinou dusičnou s přísadou kyseliny sírové. Pokusně to dokázali Hackel a Urbaňski (1932). Pravděpodobnou příčinou tohoto zjevu je vznik esterů kyseliny sírové nebo směsných esterů dusičných a sírových.

Jedna z method stabilisace nitroškrobu, vypracovaná Hackelem a Urbaňským \*), je založena na přípravě silně rozmělněného nitroškrobu, který dovoluje vodě vniknout do jednotlivých částecek. Metoda je do značné

míry odvozena ze stabilizačních method nitrocelulosity, při kterých je základní operací přeseknutí vlákna, aby do něho snadněji pronikla voda.

Druhou základní operaci, spojenou se stabilizací nitroškrobu, je dlouhodobé vaření ve vodě, která je z počátku kyselá a nakonec alkalická. Podobně jako u nitrocelulosity není vhodné příliš časně zalkalisování stabilizačního prostředí, protože to brzdí hydrolysu esterů kyseliny sírové. Podle některých amerických údajů poskytuje včasné použití amoniaku k praní nitroškrobu stabilní produkt.

Maďarská továrna ve Füzfö navrhla několik patentů (1938-1939), v nichž popisuje přísady speciálních látek, způsobujících botnání, takže při vaření může stabilizační kapalina lépe pronikat do nitroškrobových zrnků. Látkou způsobující botnání nitroškrobu může být na př. epichlorhydrin.

K laboratorním účelům se může nitroškrob stabilisovat varem s alkoholem. Nerozpustný podíl s obsahem 13,4-13,9 % dusíku má mnohem lepší stabilitu než nitroškrob před vyvařením (Ashford, Hibbert a jiní, 1946).

### **Nitromannan**

Hata a ostatní (1951) esterifikovali polysacharid mannan ze svatojánského chleba. Podle poměru kyseliny dusičné, sírové a vody v nitrační směsi lze připravit produkt obsahující 7 až 13 % N.

## **Estery cukrů**

Glycidy (uhlohydráty), jako je glukosa, galaktosa, sacharosa a laktosa, poměrně snadno dostupné jako chemické suroviny, byly odedávna předmětem zájmu chemiků, hlavně s hlediska možnosti připravit z nich kyselinou dusičnou nitráty pro výbušnářské účely.

Výzkumy v různých údobích devatenáctého století vedly k závěru, že nitrace cukrů je velmi citlivou reakcí, která snadno vede ke tvorbě pryskyřičnatých látek, ze kterých se velmi obtížně odstraňuje odpadní kyselina. Proto je výrobek nestálý a snadno se rozkládá.

Will a Lenze (1898) provedli velmi rozsáhlé výzkumy, při kterých našli způsob, jak připravit krystalické produkty z většiny zkoumaných cukrů. Podle jejich postupu se cukr rozpustí při teplotě pod 0 °C v kyselině dusičné

a za energického míchání se do tohoto roztoku přidává kyselina sírová. Během přidávání kyseliny sírové se teplota neustále udržuje pod 0 °C.

V prostředí kyseliny sírové se vylučuje sraženina esteru daného cukru. Po odsátí kyseliny se produkt promývá ledovou vodou a pak se překrystaluje, obvykle z alkoholu. Některé nitráty cukrů, přestože krystalují, nemají přesný bod tání, nýbrž pouze měknou v dosti značném rozmezí teplot.

\*) Nepublikováno.

V oboru nitrace cukrů pracovali také: Hlasiewetz a Pfaundler (1863), Gé (1882), Hoffman a Hawse (1919), Pictet se spolupracovníky (1921, 1927), Leibowitz a Silmann (1925) a Monasterski (1933). Nejdůležitější výsledky těchto prací (hlavně Willových a Lenzových) jsou uvedeny v tab. 75.

Tabulka 75

### Výsledky nitrace různých cukrů

| Druh cukru    | Vzorec a stupeň esterifikace | Krystalován z rozpouštědla | Teplota tání, °C                  | Stabilita                      |                      |
|---------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------|
|               |                              |                            |                                   | ztráta na váze, 50 °C          | teplota rozkladu, °C |
| <b>Monosy</b> |                              |                            |                                   |                                |                      |
| 1-Arabinosa   | $C_5H_6O(ONO_2)_4$           |                            | 85                                | 40 % po 40 dnech               | 120                  |
| D-Xylosa      | $C_5H_6O(ONO_2)_4$           |                            | Kapalina                          | -                              | -                    |
| D-Xylosa      | $C_5H_7O_2(ONO_2)_3$         |                            | 141                               | -                              | -                    |
| 1-Ramnosa     | $C_6H_8O(ONO_2)_4$           |                            | 135                               | 1,2 % po 30 dnech              | -                    |
| 1-Ramnosa     | $C_6H_9O_2(ONO_2)_3$         |                            | Asi 100                           | -                              | -                    |
| D-Galaktosa   | $C_6H_7O(ONO_2)_5$           | Ethanol                    | $\alpha$ 115-116<br>$\beta$ 72-73 | 42 % po 1 dnu<br>46 % po 1 dnu | 125<br>125           |
| D-Glukosa     | $C_6H_7O(ONO_2)_5$           |                            | Kapalina                          | 38 % po 1 dnu                  | 135                  |
| D-Mannosa     | $C_6H_7O(ONO_2)_5$           |                            | Bod tuhnutí<br>81-82              | 46 % po 1 dnu                  | 124                  |



|                           |                               |                             |         |                     |         |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------|---------------------|---------|
| D- $\alpha$ -Glykoheptosa | $C_7H_8O(ONO_2)_6$            | Ethanol                     | 100     |                     |         |
| Biosy                     |                               |                             |         |                     |         |
| Maltosa                   | $C_{12}H_{14}O_3(ONO_2)_8$    | Methanol                    | 164-165 | 23 % po<br>43 dnech | 170-180 |
| Laktosa                   | $C_{12}H_{14}O_3(ONO_2)_8$    | Methanol<br>nebo<br>ethanol | 145-146 | 40 % po<br>40 dnech | 135     |
| Laktosa                   | $C_{12}H_{16}O_5(ONO_2)_6$    | Methanol<br>nebo<br>ethanol | 70      | -                   | -       |
| Sacharosa                 | $C_{12}H_{14}O_3(ONO_2)_8$    | Methanol<br>nebo<br>ethanol | 85      | 11 % po<br>3 dnech  | 135     |
| Trehalosa                 | $C_{12}H_{14}O_3(ONO_2)_8$    |                             | 124     |                     | 136     |
| Triosy                    |                               |                             |         |                     |         |
| Rafinosa                  | $C_{18}H_{21}O_5(ONO_2)_{11}$ |                             | 55-56   |                     | 136     |

Všechny estery cukrů včetně bios a trios redukují za zvýšené teploty Fehlingův roztok.

Oldham (1925) esterifikoval roztokem kyseliny dusičné v chloroformu za přítomnosti kysličníku fosforečného trimethylglukosu a triacetylglukosu za vzniku krystalických produktů:

1,6-dinitrát 2,3,5-trimethylglukosy (bod tání 86 °C) a

1,6-dinitrát triacetylglukosy (bod tání 132-133 °C).

Ještě lepších výsledků lze dosáhnout modifikací této metody podle Bella a Syngeho (1937-1938), při níž se jako nitračního činidla používá roztoku kysličníku dusičného v chloroformu. Nitruje se při teplotách pod 0 °C. Reakce je rychlá, trvá přibližně 5 minut. Výtěžek esterů je značný, produkty jsou velmi čisté a krystalické. Bell a Synge nitrovali touto metodou cyklické acetaly, na př. ethylidenmethylglykosid. Dinitrát této sloučeniny taje při 88-89 °C. Energičtější nitrací (kyselinou dusičnou v chloroformu) vznikne tetranitrát  $\beta$ -methylglykosidu (bod tání 116-118 °C). Téže metody použil Honeyman se spolupracovníky (1952-1955) k esterifikaci dalších cyklických acetalů.

Podle novějších prací Fleuryho, Brissauda a Lhostea (1949) lze cukry nitrovat při teplotě kolem 0 °C směsí složenou ze dvou dílů bezvodé kyseliny dusičné, jednoho dílu acetanhydridu a jednoho dílu kyseliny octové. Výtěžek je kvantitativní a produkty krystalují lépe než při použití směsi kyseliny dusičné a sírové.

Uvedení pracovníci připravili tyto produkty :

|   | Bod tání, °C | Teplota vzbuchu,<br>°C |
|---|--------------|------------------------|
| 1. pentanitrát D- $\alpha$ -glukopyranosy | 53,5         | 200                    |
| 2. pentanitrát D-b-glukopyranosy          | 111          | 257                    |
| 3. tetranitrát D- $\alpha$ -xylopyranosy  | 73,5         | 250                    |
| 4. oktanitrát $\beta$ -cellobiosy         | 140          | 287                    |

Většina těchto látek může krystalovat z vodného nebo bezvodého alkoholu:

Jsou to nestálé sloučeniny - ohříváním na teplotu 100 °C ztrácejí na váze.

sloučenina 1. 60 % za 10 hodin

sloučenina 2. 60 % za 6 hodin

sloučenina 3. 60 % za 10 hodin

sloučenina 4. 35 % za 20 hodin

Monasterski nitroval sacharosu směsí bezvodé kyseliny dusičné se 17 %ním oleem za přítomnosti nitrátu močoviny tak, aby teplota nepřesáhla + 2 °C. Produkt po vyprání vodou, uhličitánem sodným a znovu vodou byl krystalován z etheralkoholové směsi. Podobně nitroval Monasterski i maltosu.

Will a Lenze zjistili, že několikadenním působením nitrační směsi při teplotě 0-15 °C na monosy vznikají nitroestery pentosanů a hexosanů, pravděpodobně v důsledku dehydratačního vlivu směsi.

Takto připravili

z D-xylosy dinitrát xylanu  $C_5H_7O_2(ONO_2)_2$  (bod tání 75-80 °C),

z D-galaktosy trinitrát galaktosanu  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$ ,

z D-glukosy trinitrát glukosanu  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$  (bod tání asi 80 °C),

z D-fruktosy trinitrát fruktosanu  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$

ve dvou krystalických modifikacích:

$\alpha$  - bod tání 139-140 °C, teplota rozkladu 145 °C,

$\beta$  - bod tání 48-52 °C, teplota rozkladu 135 °C,

z D-sorbosy trinitrát sorbosanu  $C_6H_7O_2(ONO_2)_3$  (bod tání 40-54 °C).

Will a Lenze nitrovali také methylglukosidy. Z  $\alpha$ -D-methylglukosidu vznikl tetranitrát  $C_7H_{10}O_2(ONO_2)_4$  s bodem tání 40-50 °C, který je daleko stabilnější než pentanitrát glukosy, ježto ztrácí sotva 0,7 % váhy, zahřívá-li se na 50 °C po 5 dní. Teplota rozkladu je 135 °C.

Z  $\alpha$ -D-methylmanosidu získali obdobný produkt -  $C_7H_{10}O_2(ONO_2)_4$  - ve tvaru jehliček, s bodem tání 36 °C, při teplotě 50 °C dosti nestálý.

Fleury, Brissaud a Lhoste připravili nitroestery alkylglykosidů použitím dříve uvedené nitrační směsi z kyseliny dusičné, acetanhydridu a kyseliny octové:

1. tetranitrát D- $\alpha$ -methylglukopyranosidu, bod tání 48,5 °C,
2. tetranitrát D- $\beta$ -methylglukopyranosidu, bod tání 116, 5 °C,
3. trinitrát D-ethylxylopyranosidu (rozkládá se při krystalisaci),
4. trinitrát ethylxylosidu, bod tání 95,5,°C,
5. heptanitrát  $\beta$ -methylcellobiosidu, bod tání 134 °C.

Stabilita těchto sloučenin se vyjadřuje ztrátou na váze při zahřívání na 100 °C. U jednotlivých sloučenin byly zjištěny tyto hodnoty:

1. ztráta 3 % za 20 hodin,
2. ztráta 5 % za 20 hodin,
3. ztráta 3 % za 20 hodin,
4. ztráta za 20 hodin je menší než 1 %.

**Výbušinářské vlastnosti** nitrocukrů zkoumal pouze Monasterski (1933). Podle jeho práce je výbuchové teplo oktanitrátu sacharosy 950 kcal/kg a výduť v olověném bloku 300 cm<sup>3</sup>. Tato látka vybuchuje při pádu závaží o váze 2 kg s výšky minimálně 20 cm. Oktanitrát maltosy dává v olověném bloku výduť přibližně 260 cm<sup>3</sup>.

Určité použití má směs nitrované sacharos s nitroglycerinem v Americe. Přípravuje se nitrací směsí 20-25 % sacharosy a 75-80 % glycerinu. Nitrační produkt je olejovitý. Nahrazuje se jím čistý nitroglycerin k výrobě dynamitů, protože sacharosa je levnější než glycerin.

Produkt nitrace směsi sacharosy s glycerinem (t. zv. nitrohydren) je mnohem viskosnější než čistý nitroglycerin, a proto se při stabilisaci obtížněji vypírá. Tvoří velmi snadno emulsi s vodou. Aby se dal od vody snadněji separovat, používá se po vyprání uhličitanem sodným vypírání roztokem chloridu sodného. Složení nitrohydrenu je poněkud odlišné od výchozí suroviny. Nitrohydren 80/20, připravený nitrací směsí 80 % glycerinu a 20 % sacharosy, obsahuje 86 % nitroglycerinu a 14 % nitrosacharosy. Nitrohydren 75/25 obsahuje 82 % nitroglycerinu a 18 % nitrosacharosy. Stabilita nitrohydrenu je daleko menší než stabilita nitroglycerinu, a to tím menší, čím větší je obsah nitrosacharosy ve směsi. Podle Naouma (1926) může dřevná moučka, přidávaná do dynamitu, působit jako stabilisátor. Pohlcuje totiž nečistoty a rozkladné produkty a reaguje s nimi. Aby se stabilita nitrohydrenu zlepšila, používá se přísady 0,1 až 0,2 % difenylaminu. Tuto směs lze uchovávat 75 dní při teplotě 55 °C nebo 8 let při teplotě 20 °C bez známek rozkladu.

Podle Naouma dávají v olověném bloku tyto výdutě:

nitroglycerin . . . . . 550 cm<sup>3</sup>

nitrohydren 80/20 . . 530 cm<sup>3</sup>

nitrohydren 75/25 . . 515 cm<sup>3</sup>

Leibowitz a Silmann (1925) nitrovali degradační produkty polyamylosy, hlavně "di-, tri- a tetraamylosu". Použitím nitrací metody, vypracované v zásadě Willem a Lenzem, připravili Leibowitz a Silmann tyto látky:

hexanitrát  $\alpha$ -diamylosy [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, bod tání 206 °C (krystalován z kyseliny octové),

hexanitrát  $\beta$ -triamylosy [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, bod tání 203 °C (krystalován z alkoholu),

nonanitrát  $\beta$ -triamylosy [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, bod tání 198 °C (krystalován z kyseliny octové),

oktanitrát  $\alpha$ -tetraamylosy [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, bod tání 204 °C (krystalován z kyseliny octové).

Všechny tyto produkty byly nestálé a za několik měsíců ztratily při uložení v exsikátoru 75 % váhy.

# ESTERY KYSELINY CHLORNÉ, CHLOREČNÉ A CHLORISTÉ.

Estery kyseliny chlorné, chlorečné a chloristé mají explosivní vlastnosti, ale pro svou velkou citlivost ke tření, úderu a dokonce i k otřesu se pro praktické účely nehodí.

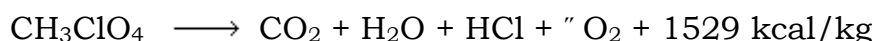
**Ethylchlornan**  $C_2H_5OCl$  se explosivně rozkládá již působením slunečních paprsků nebo práškovité mědi (podobně se chová methylchlornan a bodem varu  $12\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ethylchlornan je žlutá kapalina vroucí při  $36\text{ }^\circ\text{C}$  (Sandmeyer, 1885-1886), která se připravuje uváděním chloru do chlazené směsi 1 dílu NaOH 1 dílu alkoholu a 9 dílů vody.

**Ethylchloristan** (ethylperchlorát)  $C_2H_5OClO_3$  připravil Roscoe (1862) destilací ethylsulfátu barnatého s chloristanem barnatým. Je to velmi snadno vybuchující olej (vybuchuje na př. již při přelévání z nádoby do nádoby). S vodou se dá predestilovat při teplotě  $74\text{ }^\circ\text{C}$ . Podobné vlastnosti má i **methylchloristan**.

Berthelot (1883) studoval explosivní vlastnosti obou těchto látek. Zjistil, že methylchloristan je endothermní sloučenina (slučovací teplo je  $-4\text{ kcal/mol}$ ).

Výbušný rozklad methylchloristanu probíhá podle rovnice



Objem plynů ( $V_o$ ) je  $713\text{ l/kg}$ . Tyto hodnoty se velmi blíží hodnotám nitroglycerinu.

K. A. Hofmann a Zedtwitz (1909) zjistili, že estery kyseliny chloristé lze připravit působením nitrosylchloristanu  $NO \cdot ClO_4 \cdot H_2O$  na alkoholy. Nitrosylchloristan je krystalická stabilní látka, která vybuchuje stykem s aromatickými aminy. S alkoholem vzniká kromě alkylperchlorátu také alkylnitrit.

Hofmann, Zedtwitz a Wagner (1910) připravili tyto estery:

(I) Diethylenglykolmonoperchlorát



(II) Chlorhydrinmonoperchlorát



Látku (I) připravili působením 60 %ní kyseliny chloristé na ethylenoxyd a látku (II) působením 60 %ní kyseliny chloristé na epichlorhydrin.

Oba estery jsou olejovité a ve vodě nerozpustné. Jsou silně výbušné a podle autorů účinnější než nitroglycerin. Praktický význam nemají, poněvadž se snadno hydrolysuji již za normální teploty vodou nebo vlhkostí z atmosféry. Látka I je mnohem stabilnější než látka II, ale přesto pro praktické účely nevyhovuje.

,

# VÝBUŠNÉ SOLI

## SOLI KYSELINY DUSIČNÉ

Soli kyseliny dusičné lze rozdělit na výbušné a nevýbušné. Kovové soli, na př. dusičnan draselný nebo sodný, nejsou výbušinami, ale bývají složkou mnoha výbušných směsí jako snadno dostupné donátory kyslíku (okysličovadla).

Existují však také soli kyseliny dusičné, mající explozivní vlastnosti. K nim patří dusičnany anorganických zásad, na př. dusičnan amonný, a dusičnany organických zásad. Přestože mají výrazné výbušinářské vlastnosti, používá se jich pouze jako složek směsných trhavin.

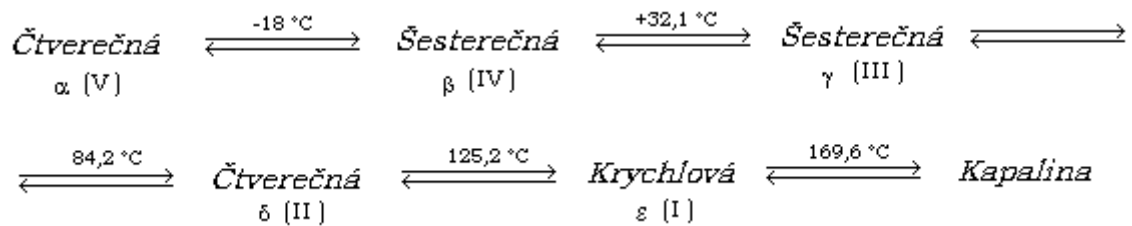
### **Dusičnan amonný**

Dusičnan amonný je nejdostupnější a nejlevnější z dusičnanů. Vyrábí se synteticky z amoniaku (připravovaného z vodíku a ze vzdušného dusíku) a kyseliny dusičné (vyrobené oxidací amoniaku). Dusičnan amonný připravil po prvé Glauber roku 1659 a teprve v druhé polovině XIX. století ho bylo použito jako součásti směsných výbušin. Dusičnan amonný je nejpoužívanějším donátorem kyslíku a je základní složkou nejpočetnější skupiny trhavin. Příčinou toho je jeho značná chemická stálost a malá citlivost ke tření a úderu kterou se vyznačuje jak samotný dusičnan amonný, tak i směsné amonoledkové trhaviny.

Nedostatkem, který omezuje a znesnadňuje jeho použití, je jeho značná hygroskopičnost.

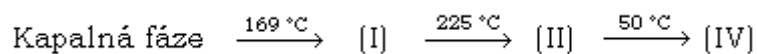
### **Fyzikální vlastnosti**

Dusičnan amonný je krystalická látka s bodem tání 169,6 °C. Vytváří pět krystalických modifikací, které přecházejí jedna v druhou při zcela určitých teplotách.



Jako první pozoroval existenci většího počtu krystalických forem dusičnanu amonného Frankenheim roku 1854.

Podle výzkumů Volfkovičových, Rubinčikových a Kožinových (1954) jsou při rychlém chlazení taveniny dusičnanu amonného pozorovatelné tři překrystalisace (rychlost chlazení 2 °C za minutu):



To znamená, že při rychlém chlazení dojde ke změně krystalové formy z (II) na (IV) s pominutím krystalických forem, vznikajících při 84,2 °C a 32,1 °C. Nutnou podmínkou je chlazení kapalné fáze. Při ochlazování dusičnanu amonného na 125 °C se to neprojeví, poněvadž vznikne forma (III). Zahřívá-li se forma (IV), nedochází k překrystalisaci při 50 °C, poněvadž vzniká forma (III) a potom (II).

Tito autoři dále zjistili, že ochlazování modifikace (V) pod -170 °C vede k překrystalisaci za vzniku další krystalické formy, kterou označují (VII).

Mimo to pozorovali ještě existenci další modifikace dusičnanu amonného, která vzniká za tlaku nad 9000 kg/cm<sup>2</sup> a při teplotě nad 169 °C.

Průvodním jevem při překrystalisaci za teploty 32,1 °C (podle některých autorů 32,3 °C) z rombické formy β na formu γ je zvětšení objemu krystalů o 3 %, při čemž se krystaly rozpadávají na drobnější. Při chladnutí formy γ mají menší krystaly tendenci zvětšovat se aglomerací. Za vlhka se tvoří hrudky (podrobněji o tomto jevu a o způsobech, jak mu zabránit, bude pojednáno dále).

Specifická váha rombické formy β je 1,72 g/cm<sup>3</sup> a formy γ 1,66 g/cm<sup>3</sup>. Zahřívání látky nad 84,2 °C vede k překrystalisaci na formu δ a spec. váha stoupne na 1,69 g/cm<sup>3</sup>.

Při stoupání teploty doprovází změny krystalické formy dusičnanu amonného záporný tepelný efekt a při chlazení se uvolňuje teplo.



## Změny krystalických modifikací dusičnanu amonného

(podle Hendrickse, Posnjaka a Kracerky, 1932)

| Krystalická forma dusičnanu amonného | Teplota, °C | Objemová změna, cm <sup>3</sup> /g | Tepelný efekt, cal/g |
|--------------------------------------|-------------|------------------------------------|----------------------|
| I → II                               | 125,2       | -0,013                             | +11,9                |
| II → III                             | 84,2        | +0,008                             | +5,3                 |
| III → IV                             | 32,1        | -0,022                             | +5,0                 |
| IV → V                               | -18         | +0,016                             | +1,6                 |

S hlediska výroby a použití amonoledkových trhavin je zvlášť důležitá překrystalisace při 32,1 a 84,2 °C. Při výrobě důlních amonoledkových trhavin musíme mít na paměti, že náložky jsou laborovány materiálem ochlazeným pod 32,1 °C. Nutno také dbát o to, aby v meziskladech a v hlavním skladu hotových výbušnin nebyla teplota vyšší než 30 °C. Nedodržení těchto podmínek může způsobit tvrdnutí náložek (viz III. díl). Při laboraci střel amatoly nebo podobnými trhavinami za tepla je třeba pamatovat na to, že hustota se mění nejen vlivem chladnutí, ale i překrystalisací dusičnanu amonného.

Stephenson, Bentz a Stevenson (1955) určili specifické teplo dusičnanu amonného za různých teplot v mezích od 15 do 315 °K. Několik hodnot z jejich práce je uvedeno v tabulce.

| $T$ °K       | $C_p$ |
|--------------|-------|
| Modifikace V |       |
| 15,22        | 0,43  |
| 33,08        | 3,39  |
| 73,62        | 10,74 |
| 132,78       | 18,01 |
| 175,58       | 22,55 |
| 216,70       | 27,00 |
| 250,69       | 30,62 |
| 252,78       | 30,91 |

|        |                |       |
|--------|----------------|-------|
| 254,30 |                | 31,13 |
|        | Modifikace IV  |       |
| 256,80 |                | 31,46 |
| 260,27 |                | 30,03 |
| 267,70 |                | 30,76 |
| 274,91 |                | 31,40 |
| 278,92 |                | 31,88 |
| 280,35 |                | 31,87 |
| 289,53 |                | 32,58 |
| 300,85 |                | 33,47 |
| 302,83 |                | 33,65 |
|        | Modifikace III |       |
| 308,90 |                | 28,63 |
| 311,24 |                | 28,78 |
| 313,52 |                | 28,85 |
| 314,06 |                | 28,87 |

Charakteristické jsou změny specifického tepla při přechodu krystalických modifikací, zejména při přechodu IV. formy ve formu III.

Dusičnan amonný je ve vodě velmi dobře rozpustný (tab. 77).

### Rozpustnost dusičnanu amonného ve vodě

| Teplota, °C | Rozpustnost | Teplota, °C | Rozpustnost |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 20          | 66,1        | 100         | 91,0        |
| 40          | 73,3        | 120         | 94,7        |
| 60          | 80,2        | 140         | 97,4        |
| 80          | 85,9        | 160         | 99,4        |

Dusičnan amonný se dále také rozpouští v methanolu a ethanolu. Při 18,5 °C se v methanolu rozpustí 14 % dusičnanu amonného.

Dusičnan amonný se také rozpouští v roztavených solích kyseliny dusičné. O složení eutektik a bodem tání směsí s dusičnanem sodným, draselným a vápenatým bude pojednáno dále (díl III). Také vlastnosti směsí s guanidinnitrátem, nitroguanidinem a s ethylendiamindinitrátem budou uvedeny ve třetím díle.

Dusičnan amonný je silně **hygrokopický** a ve vlhké atmosféře se rozplývá.

Podle teplotních a vlhkostních podmínek dochází v dusičnanu amonném bez zřetele k tomu, je-li samotný nebo ve směsi, ke změnám krystalové formy. Proto se slepuje v tvrdou hmotu. Je to velmi nevídaný zjev; při pokusu uvolnit ztvrdlou hmotu trháním náložemi docházelo i ke katastrofám.

Způsobům, jak zabránit hrudkování dusičnanu amonného při skladování, bylo věnováno mnoho prací. Nejdůležitější z dosud navržených method jsou tyto:

1. Zabezpečení dusičnanu amonného před navlhnutím buď vodotěsným obalem, nebo přísadou (jak do dusičnanu amonného, tak do amonoledkových trhavin) bezvodých solí poutajících vodu, na př. bezvodého síranu měďnatého.
2. Přísada jemně práškovitých látek adsorbujících vodu, které obalí povrch krystalů (na př. práškový kaolin, křída, infusoriová hlínka, uhličitan nebo kysličník zinečnatý atd., v množství do 5 %).

3. Přísada látek chránících před navlhnutím, na př. minerální oleje v množství asi 1 %. Ve Francii se používá přísady 1 % stearátu vápenatého, čímž se má zmenšit afinita dusičnanu amonného k vodě.

4. Výroba granulovaného dusičnanu amonného. Výrobek musí být stejnorodý a nesmí obsahovat prach, který značněji pohlcuje vlhkost. Při vyšší teplotě může potom vést ztráta vlhkosti k hrudkování zrna.

5. Příprava dusičnanu amonného ve tvaru kuliček. V tomto tvaru je styčná plocha zrna minimální a nasycený roztok se roztáhne působením povrchového napětí po větší ploše (Dubovitskij, 1940).

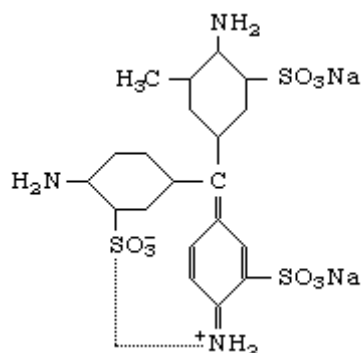
6. Přísada menšího množství t. zv. kyselého violeti, což je trisulfonovaný triaminotriphenylmethan ("kyselina magenta" \*). Podle prací Butcharta a Whatstoneho (1949-1952) zabraňuje přidavek tohoto barviva (v množství do 0,1 % přímo do nasyceného roztoku nebo 0,03 % jako povlak krystalů) hrudkování dusičnanu amonného v rozmezí teplot od -18 do + 32 °C. Přítomnost tak malého množství organické látky nezlepšuje citlivost dusičnanu amonného k vnějším podnětům a bezpečnost transportu zůstává stejná.

7. Někteří z autorů navrhují zabránit hrudkování dusičnanu amonného tím, že se vyhnou sušení za vyšších teplot. Na př. Perelmann a Klevke (1940) navrhují sušit dusičnan amonný ve vakuu při teplotách pod 0 °C.

8. Podle prací Jäneckého a spolupracovníků (1932) zabraňuje přísada dusičnanu draselného do dusičnanu amonného změně objemu krystalů dusičnanu amonného při přechodu formy IV na formu III.

Proto bylo za druhé světové války navrženo používat přísady (na př. 10 %)  $KNO_3$  k dusičnanu amonnému, aby se zabránilo praskání a rozpadávání nebo hrudkování náložek s dusičnanem amonným.

\*)

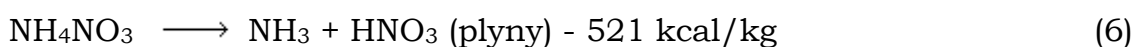




Největší katastrofa, jakou historie chemického průmyslu zná, se stala v září roku 1921 v Oppau. Došlo tam k částečné detonaci asi 4000 tun podvojně soli, připravené z přibližně stejných dílů dusičnanu amonného a síranu amonného. Příčina nebyla úplně objasněna, ale nejpravděpodobněji došlo k výbuchu při trhání ztvrdlé podvojně soli výbušinou. Při explozi v Oppau zahynulo 600 lidí.

Tyto případy upozornily na to, že dokonce i dusičnan amonný, smíchaný s jinou amonnou solí, je výbušinou, která může při dostatečně silné iniciaci detonovat.

Za normální teploty je dusičnan amonný stálý, ale přesto při skladování uvolňuje malé množství amoniaku podle rovnice (6):



Je to endothermní reakce a nemá tedy explozivní povahu. Reakcí (6) se vysvětluje, proč se dusičnan amonný během skladování stává kyselým. Přítomnost volné kyseliny dusičné v dusičnanu amonném vyvolala obavy, že ve směsi  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  s nitroglycerinem by časem docházelo k rozkladu nitroglycerinu. Proto se do dusičnanu amonného, určeného k výrobě želatinových trhavin, velmi často přidává malé množství (na př. 0,3 %) uhličitanu vápenatého.

Za teploty pod bodem tání, t. j. pod  $160^\circ\text{C}$ , nenastává žádná jiná rozkladná reakce kromě (6). Teprve za vyšší teploty začíná, rozklad za uvolnění kyslíčnicku dusného podle rovnice (4). Patrný rozklad za uvolnění dusíku, kyslíčnicku dusnatého a vody (reakce (3)) začíná při teplotě asi  $220^\circ\text{C}$ .

Hermeticky uzavřený čistý dusičnan amonný může vybuchnout rychlým zahřátím nad  $200^\circ\text{C}$ .

Při znečištění organickými látkami, na př. celulosou, začíná rozklad dusičnanu amonného již při  $100^\circ\text{C}$  a velmi znatelný je při  $120^\circ\text{C}$ .

Byl vysloven názor, že působením kyseliny sírové se dusičnan amonný dehydratuje a vzniká nitramin (díl III), který je silnou, ale nestabilní výbušinou.

Dusičnan amonný není příliš **citlivý k nárazu**. Závažím o váze 10 kg dochází k výbuchu teprve při pádu z výšky 20 cm. Se stoupající teplotou vzrůstá i citlivost k nárazu (tab. 78, s údaji podle Rinkenbacha, 1951).

### Vliv teploty na citlivost dusičnanu amonného k nárazu

|                                      |    |    |     |     |                 |
|--------------------------------------|----|----|-----|-----|-----------------|
| Teplota, °C                          | 25 | 75 | 100 | 150 | 175<br>tavenina |
| Výška pádu závaží o váze 2 kg,<br>cm | 79 | 71 | 69  | 69  | 50              |

Citlivost v roztaveném stavu je tedy mnohem větší a blíží se citlivosti tritolu. Dusičnan amonný se nezapaluje plamenem zápalnice.

**Detonační rychlost** značně závisí na rozemletí, hustotě a uzávěru náložky. Proto se mění v širokém rozmezí od 1100 do 2700 m/s.

Výduť v olověném bloku je podle různých autorů 180-220 cm<sup>3</sup>. Podvojná sůl dusičnanu a síranu amonného o složení 2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> může detonovat (Kast 1925-1926) při použití velmi silného iniciátoru a při dobrém uzávěru rychlostí 1000-1400 m/s. Detonace podvojně soli má tendenci uhasnout už na krátké dráze.

Mnohaleté zkušenosti dokazují, že čistý dusičnan amonný, prostý organických nečistot, detonuje obtížněji, než obsahuje-li organické nečistoty. K známému výbuchu na lodi "Texas City" v dubnu 1947 došlo v důsledku vznícení amerického dusičnanu amonného, obsahujícího 1 % minerálního oleje a 5 % kaolinu. Aby se zabránilo rozšíření požáru, byly uzavřeny ventilační otvory a dveře v přepážkách, rozdělovacích skladové prostory, což způsobilo vzrůst tlaku a nakonec výbuch.

Pokusy s většími kvanty čistého dusičnanu amonného za přísady 1 % oleje ukázaly, že čistý, hermeticky uzavřený dusičnan amonný vydrží ohřátí na 500 °C, kdežto olejem znečištěný dusičnan může za těchto podmínek již vybuchnout.

Také přítomnost některých anorganických přísad usnadňuje rozklad dusičnanu amonného. Na př. Robertson (1948) zjistil, že dvojchroman draselný je velmi účinným katalysátorem rozkladu dusičnanu amonného. Taylor a Sillitto (1948) uvádějí, že dusičnan amonný s přísadou 3 % chromanu draselného se spontánně rozkládá ("spaluje") zahříváním na teplotu přibližně 400 °C. Uvedení autoři navrhovali využít této směsi jako hlavní složky do raketového prachu (samostatně o tom bude pojednáno ve třetím dílu).

Bylo také navrženo (Cornet a Boodberg, 1953) využít explozivních vlastností dusičnanu amonného pro zlepšení zážehu paliv pro Diesellovy

motory: Do paliva s 0,25 % emulgátoru se přidával koncentrovaný roztok dusičnanu amonného. Přídavek 4 % vodného roztoku dusičnanu amonného o 20 %ní koncentraci do paliva, které se zapaluje při 215 °C, sníží teplotu samovznícení na 207 °C (totéž množství vody bez dusičnanu amonného zvýší teplotu samovznícení na 220 °C).

Dusičnan amonný pro výrobu výbušnin musí vyhovovat těmto technickým podmínkám (podle sovětské normy GOST 2-40):

|  |  |
|--|--|
| Barva  | - bílá nebo nažloutlá  |
| Obsah $\text{NH}_4\text{NO}_3$                           | - 99,5 %   |
| Maximální obsah vlhkosti                                 | - 0,5 % druh A (jemně krystalický),<br>- 0,8 % druh B (větší krystaly) |
| Reakce   | - neutrální  |
| Minerální zbytek po vyžhání                              | - max. 0,15 %  |
| Ve vodě nerozpustný podíl                                | - max. 0,08 %  |
| Obsah síranů, přepočteno na $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | - max. 0,15 %  |
| Obsah organických látek (oxydujících se)                 | - stopy  |

V Československu platí pro výbušinářský dusičnan amonný norma ČSN 65 2214, která je celostátně závazná. Platí od 1.IV.1955. Její podmínky se shodují se sovětským standardem GOST 2-40. Je normalisována pouze jakost A, protože jen ta je žádána na tuzemském trhu. Podle čl. VI./14 ČSN je dusičnan amonný považován za výbušinu, je-li transportován v čistém stavu mimo závod. Uvnitř závodu je považován za hořlavinu 1. třídy.

Podle amerických norem má dusičnan amonný, určený pro výrobu vojenských trhavin, obsahovat 99,0 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,02 % volné kyseliny dusičné, 0,18 % ve vodě nerozpustného podílu, 0,05 % síranu amonného a 0,50 % chloridu amonného. Produkt musí být zbaven alkálií a dusitanů. Pro výrobu důlních trhavin se používá dusičnanu amonného a podobným složením.

Dusičnanu amonného, vyráběného z amoniaku, který byl připraven suchou destilací uhlí, se nemá používat do trhavin, poněvadž obsahuje rhodanid amonný a pyridin (jako dusičnan pyridinu). Dříve, kdy jediným zdrojem amoniaku i dusičnanu amonného byly amoniakální vody z plynáren a koksáren, se občas stávalo, že směsi s tritolem (amatoly) se rozkládaly působením rhodanidu amonného nebo pyridinnitrátu. Rozklad začínal při roztavení tritolu z amatolu. Roztavený tritol reaguje s rhodanidem nebo pyridinnitrátem za uvolnění plynů. Stačily stopy uvedených nečistot, aby se při tavení, lití a tuhnutí amatolu v hojně míře uvolňovaly plyny.



## Hydrazinnitrát

Hydrazinnitrát  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3^-$  se vyskytuje ve dvou krystalických modifikacích s různým bodem tání (stabilní forma má bod tání  $70,7^\circ\text{C}$  a labilní  $62,1^\circ\text{C}$ ). Ve vodě se velmi snadno rozpouští a v roztoku reaguje silně kysele. Roztaven reaguje prudce s některými kovy (Zn a Cu). Podle Hodgkinsona (1913) vznikají za těchto podmínek příslušné azidy, které způsobují prudkost reakce. S dusitany poskytuje soli azoimidu.

Podle Kasta (1921) je hydrazinnitrát při teplotě  $75^\circ\text{C}$  stabilní, protože teprve po 9 měsících neustálého zahřívání ztrácí 0,7 % váhy. Při ohřátí na  $360^\circ\text{C}$  nevybuchuje. Ke tření a nárazu je citlivý. Těmito vlastnostmi se blíží tetrylu. Slisován tlakem  $3000\text{ kg/cm}^2$  má hustotu 1,64. V olověném bloku dává výduť  $320\text{ cm}^3$ .

Podle Médardových výzkumů (1952) patří hydrazinnitrát k výbušinám snadno detonujícím od rozbušky i při velké hustotě (1,62), dosažené litím. Detonační rychlost náložky průměru 30 mm v kartónovém obalu je

|                  |          |
|------------------|----------|
| při hustotě 1,0  | 3900 m/s |
| při hustotě 1,2  | 5200 m/s |
| při hustotě 1,25 | 5640 m/s |
| při hustotě 1,30 | 5440 m/s |
| při hustotě 1,45 | 5000 m/s |
| při hustotě 1,57 | 3250 m/s |

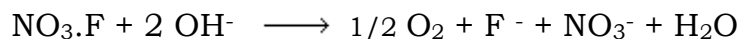
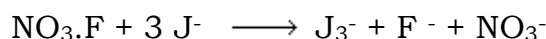
Výduť v olověném bloku je o 20 % větší než při detonaci kyseliny pikrové. Citlivost k nárazu je značná a blíží se hexogenu. Hydrazinnitrát je o něco méně hygroskopický než dusičnan amonný. V rozmezí teplot  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  je stabilní. Vzhledem k nízké teplotě tání ho lze používat k přípravě licích směsí s dusičnanem amonným. Přísada hydrazinnitrátu do dusičnanu amonného v množství asi 10 % značně usnadňuje detonaci amonnitrátu.

Hydrazindinitrát je látka nestálá a pro praktické účely zcela nevhodná.

## Dusičnan fluoru

Moissan (1891) pozoroval, že zavádění fluoru do koncentrované kyseliny dusičné vede k výbuchům. Později se zjistilo, že také velmi zředěná kyselina dusičná (na př. 4 N) reaguje s fluorem za vzniku výbušného produktu. Cady isoloval reakční produkt a rozborem zjistil, že chemické složení a molekulová váha odpovídají vzorci  $\text{NO}_3\text{.F}$ .

Dusičnan fluoru je bezbarvý plyn dráždivého zápachu, který kapalní při teplotě asi  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ . S jodidem draselným a hydroxydem draselným reaguje podle rovnice



Podle Yosta a Beerbowera (1935) exploduje dusičnan fluoru zahřátím na teplotu od  $200$  do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . V kapalném nebo tuhém stavu někdy vybuchuje bez pozorovatelné příčiny.

### **Methylaminnitrát**

Naoum (1930) navrhl používat methylaminnitrátu jako složky do licích směsných trhavin. Za druhé světové války byla tato látka pod názvem *Man-Salz* přidávána v Německu jako složka směsi s dusičnanem sodným a hexogenem k laboraci střel.

Methylaminnitrát byl vyráběn působením 66 %ní kyseliny dusičné na methylamin. Methylaminnitrát je jako trhavina silnější než tritol. V olověném bloku dává výduť  $325\text{ cm}^2$ . Jeho nedostatkem je ještě větší hygroskopičnost, než jakou má dusičnan amonný.

Podle prací Le Rouxových (1952) není detonační schopnost nitrátu methylaminu příliš velká. Při hustotě  $0,9$  detonuje dokonale 2gramovou rozbuškou jen v malém prostoru a k detonaci bez uzávěru je třeba větší sekundární nálože (do  $40\text{ g}$  pentritu). Je také málo citlivý k nárazu.

Výbuchové teplo methylaminnitrátu je  $1200\text{ kcal/kg}$ , specifický objem plynů  $V_0 = 834\text{ l/kg}$ . Detonační rychlost v ocelové trubce průměru  $30/33\text{ mm}$  při iniciaci  $40\text{ g}$  pentritu je při

hustotě  $0,90$  . . . . .  $3140\text{ m/s}$

hustotě  $1,10$  . . . . .  $3280\text{ m/s}$

hustotě  $1,20$  . . . . .  $2860\text{ m/s}$

hustotě  $1,30$  . . . . . nedetonuje

Methylaminnitrát je stabilní sloučenina. Zřetelný rozklad teplotou začíná při  $195\text{ }^{\circ}\text{C}$  a při  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$  se uvolňují kysličníky dusíku. Vzorek vhozený do zkumavky ohřáté na  $375\text{-}390\text{ }^{\circ}\text{C}$  exploduje po 7 vteřinách.

Podle prací Le Rouxových tvoří methylaminnitrát tato eutektika:

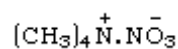
methylnitrát . . . . . 67 %

dusičnan amonný. . . . . 33 % bod tání  
55,5 C

methylnitrát. . . . . 92 %

dusičnan sodný. . . . . 8 % bod tání  
84 °C

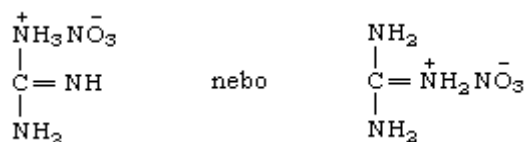
### Tetramethylamoniumnitrát



Podle Le Rouxe (1953) nemá tetramethylamoniumnitrát explozivní vlastnosti. Iniciován silnou náloží pentritu nedetonuje. Podobně se ani úderem nepodařilo vyvolat explozivní rozklad. Le Roux jej navrhl jako součást směsných trhavin, na př. ve směsi s hexogenem nebo v licí směsi s dusičnanem amonným (díl III).

Tetramethylamoniumnitrát má tvar bílých, ve vodě rozpustných krystalů s bodem tání 410 °C a hustotou 1,25. Lisováním tlakem 3400 kg/cm<sup>2</sup> se dosáhne hustoty 1,22.

### Guanidinnitrát



Guanidinnitrátu se používalo jako složky do licích směsných trhavin na basi dusičnanu amonného (díl III). Kromě toho je důležitým meziproduktem při průmyslové výrobě nitroguanidinu a aminoguanidinu.

Gaensa (1890) navrhl použít guanidinnitrátu jako komponenty do bezdýmného prachu a Gérard (1904) doporučuje přidávat ho do licích směsí s dusičnanem amonným.

Připravil jej A. W. Hofmann (1868) z guanidinhydrochloridu, získaného působením alkoholického roztoku amoniaku na chlorpikrin při teplotě 100 °C. Roku 1908 byla v továrně Stickstoffwerke ve Spandau vypracována metoda přípravy solí guanidinu tavením nebo zahříváním dikyandiamidu s amonnými solemi. S rozvojem dusičnanového průmyslu se staly výchozí suroviny snadno dostupnými.

Guanidinnitrát je krystalický, taje při 215-216 °C a rozpouští se ve vodě (4,64 g ve 100 cm<sup>3</sup> vody) a v alkoholu. Dá se z těchto rozpouštědel překrystalisovat.

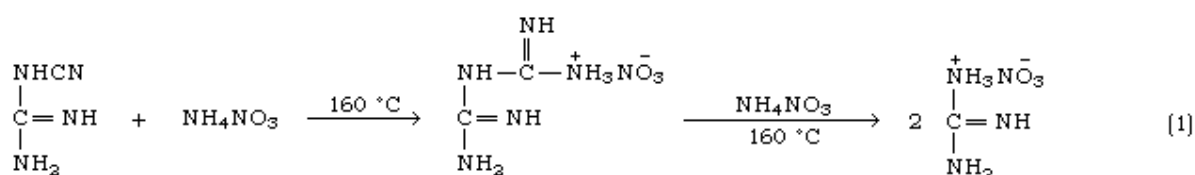
Urbański a Skrzynecki (1936) studovali systém dusičnan amonný - guanidinnitrát a zjistili, že obě látky tvoří eutektikum s bodem tuhnutí 127,7 °C ve kterém je obsaženo 26 % guanidinnitrátu. O tvorbě eutektika guanidinnitrátu s dusičnanem amonným i o tříložkovém eutektiku s dusičnanem amonným a nitroguanidinem bude pojednáno ve III. díle. Po chemické stránce je nejdůležitější, že se dehydratačními činidly, na př. kyselinou sírovou, mění na nitroguanidin.

Guanidinnitrát detonuje obtížně a patří spíše k slabým výbušinám. Patart (1905-1906) experimentálně zjistil, že hodnota f guanidinnitrátu je 5834. Z toho vypočetl výbuchovou teplotu t = 930 °C. Nízká výbuchová teplota je pravděpodobně důsledkem neúplné detonace, která je působena malou detonační schopností.

Urbański, Kapusciński, a Wojciechowski (1935) zjistili, že guanidinnitrát dává v oloveném bloku výduť asi 140 cm<sup>3</sup> (podle Kasta 110 cm<sup>3</sup>), ale detonační rychlost nemohla být zjištěna, ježto detonace nebyla úplná. Ani přísada 4 % tritolu neumožňuje úplnou detonaci a tedy ani změření detonační rychlosti.

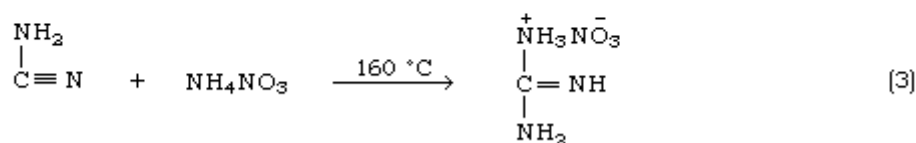
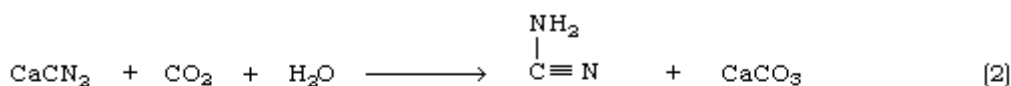
### Výroba guanidinnitrátu

K přípravě guanidinnitrátu se používá metody popsané podrobně Davisem (1921). Podle této metody se zahřívá dikyandiamid se dvěma molovými díly dusičnanu amonného na 160 °C. Z počátku se směs taví za vzniku diguanidinnitrátu (guanylguanidinu). Zahříváním se tato sůl v přítomnosti další molekuly dusičnanu amonného mění na guanidinnitrát:



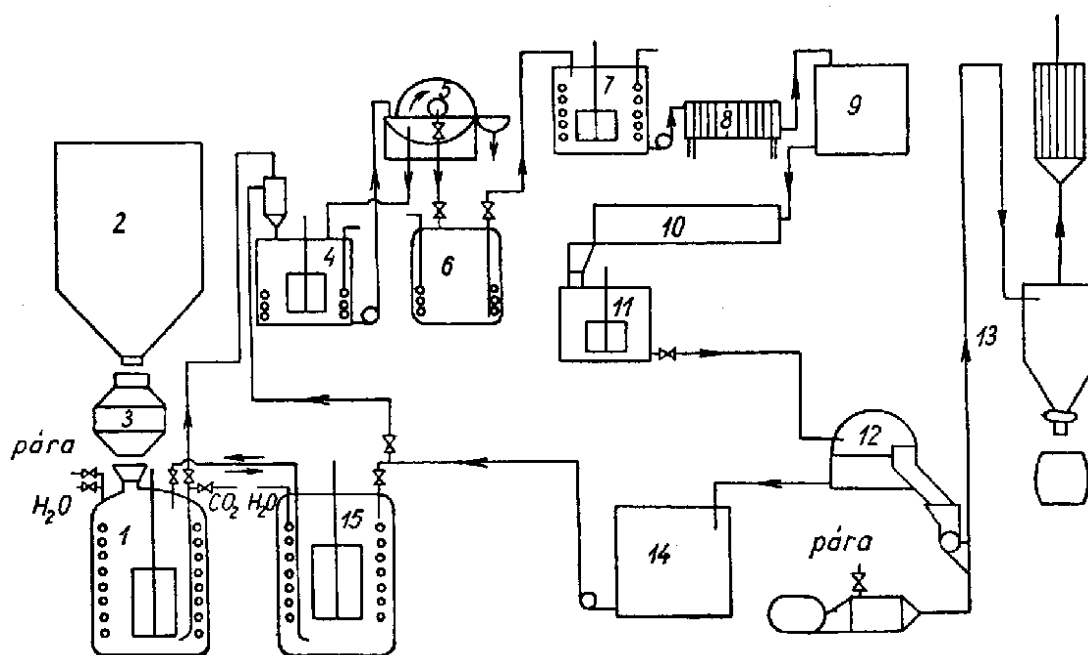
Diguanidin je velmi silná zásada a má sklon rozkládat dusičnan amonný za uvolnění amoniaku. Aby se zabránilo ztrátám, používá se dusičnanu amonného jen v určitém přebytku. Tato metoda byla dlouho nejčastěji používanou metodou výroby guanidinnitrátu (a tím i nitroguanidinu). Jiná metoda přípravy nitroguanidinu z dikyandiamidu přes guanidinsulfát bude popsána ve III. díle.

Za druhé světové války byla v německých továrnách propracována poněkud jiná metoda. Byla založena na působení dusičnanu amonného na kyanamid. Proběhly zde reakce (2) a (3):



Obě reakce probíhají ve stejném reaktoru. Schema výrobního zařízení pro výrobu guanidinnitrátu je znázorněno na obr. 106.

Do autoklávu 1 se napouští roztok obsahující na 1 litr 600 g dusičnanu amonného a 40 g amoniaku. Pak se přidá (ze zásobníku 2 přes váhu 3) na litr roztoku 500 g kyanamidu vápenatého. Autokláv se uzavře a za chlazení vodou (aby teplota nepřekročila 100 °C) se do něho vhání kysličník uhličitý. Jakmile se přestane kysličník uhličitý absorbovat, zastaví se přívod CO<sub>2</sub> a chlazení. Směs v reaktoru se pak zahřívá parou na 160 °C. Pak se otevře ventil na spoji mezi autoklávem 1 a 15.



Obr. 106. Schema zařízení na výrobu guanidinnitrátu

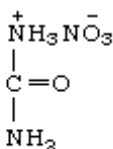
Autokláv 15 je naplněn roztokem dusičnanu amonného připraveného k reakci. Většina amoniaku z autoklávu 1 přejde do autoklávu 15. Po ukončení reakce se reakční hmota přetlačí přes zásobník 4 na bubnový vakuový filtr 5. V zásobníku 4 se ředí suspenze uhličitá vápenatého v roztoku guanidinnitrátu v poměru 1:1 matečným louhem ze zásobníku 14. Uhličitán vápenatý se odfiltruje na vakuovém filtru 5 a promyje se na něm vodou. Roztok guanidinnitrátu společně s promývacími vodami přejde do ohřivače 6 a odtamtud do odpařovače 7. Zde se roztok zahustí na koncentraci 300 g/l (guanidinnitrátu). Horký zahuštěný roztok se protlačuje

kalolisem 8 . Z kalolisu se roztok přivádí za horka do zásobníku 9 a odtamtud do krystalisátoru 10 .

V krystalisátoru se roztok ochladí na 20-25 °C. Krystaly guanidinnitrátu se společně s matečným louhem napouštějí přes zásobník 11 do odstředivky 12 . Odstředěný produkt se dopravuje do sušárny 13 . Matečný louh se shromažďuje v nádobě 14 a přečerpává se z ní do autoklávu. V autoklávu se doplňuje dusičnanem amonným na koncentraci 600 g/l.

Dále se přivádí z reakce v autoklávu 1 amoniak tak, aby jeho koncentrace v roztoku dosáhla 40 g/l. Výtěžek guanidinnitrátu je 50-55 % teoretického výtěžku.

### Nitrát močoviny



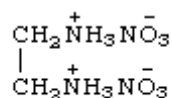
Bod tání 163 °C

Nitrát močoviny se připravuje působením zředěné (na př. 34%ní) kyseliny dusičné na močovinu. Choisy (1903) navrhl použít nitrátu močoviny jako výbušiny, ale teprve synthesa močoviny z kysličníku uhličitého a amoniaku podle reakce Bazarowovy a Fichterovy v průmyslovém měřítku umožnila levnou výrobu nitrátu močoviny.

Vzhledem k malé stabilitě nenalezl nitrát močoviny praktické použití. Podle Kasta (1921) ztrácí na váze při teplotě 75 °C za 14 dní 0,2 %. Zřetelný rozklad za vzniku kysličníku uhličitého, kysličníku dusnatého, dusičnanu amonného a močoviny začíná již při teplotě 140 °C. Při 180 °C je rozklad velmi rychlý, menší vzorek však nevybuchne.

Nitrát močoviny je velmi málo citlivý ke tření a nárazu. Tlakem 1500 kg/cm<sup>2</sup> lze dosáhnout hustoty 1,59. Výduť v olověném bloku je od 260 cm<sup>3</sup> (Kast) do 270 cm<sup>3</sup> (Urbański Kapusciniński a Wojciechowski, 1935). Detonuje poněkud snadněji než dusičnan amonný nebo guanidinnitrát. Rozbuška č. 8 nevyvolá dokonalou detonaci.

## Ethylendiamindinitrát



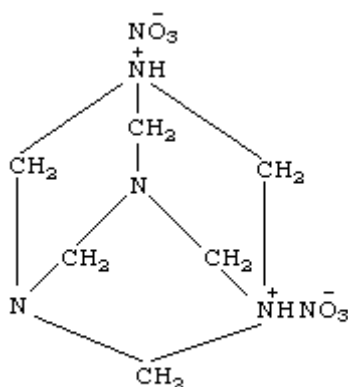
Bod tání 185 - 187 °C

Jako součást do směsných trhavin jej navrhl Stahler (1915). Prakticky se ho používalo za druhé světové války v Německu pod názvem PH-Salz do licích směsí s dusičnanem amonným (díl III.). Nedostatkem ethylendiamindinitrátu je jeho hygroskopičnost.

Podle Le Rouxe (1950) tvoří ethylendiamindinitrát s dusičnanem amonným eutektikum s bodem tání asi 100 °C. Le Roux navrhuje používat místo amatolu 80/20 směsí 80 % dusičnanu amonného a 20 % ethylendiamindinitrátu.

Ethylendiamindinitrát je chemicky stálý. Při teplotě 75 °C ztrácí za 14 dnů 0,38 % váhy. Zahřátím na teplotu 350 °C nevybuchuje. Jako výbušina je silnější než tritol a kyselina pikrová, ale zase o něco slabší než tetryl. Podle Kasta (1921) lze u ethylendiamindinitrátu dosáhnout tlakem 1500 kg/cm<sup>2</sup> hustoty 1,49. V oloveném bloku dává výduť 345 cm<sup>3</sup>.

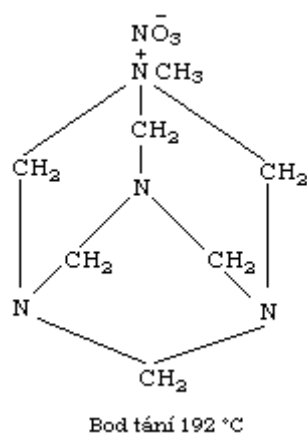
## Hexamethylentetramindinitrát



Bod tání 160 °C

Dinitrát hexamethylentetraminu (dinitrát hexaminu) nemá jako výbušina význam, ale při přípravě hexogenu jednou z method popsanych ve III. díle je velmi důležitý: Vzniká působením 50-70 %ní kyseliny dusičné na hexamin při teplotě pod 15 °C.

Foss, Hirst, Jones, Springall, A. T. Thomas a T. Urbański (1950) zjistili, že vaření vodného roztoku hexamindinitrátu vede k přesmyku na **methylhexamethylentetraminnitrát (II)**:



Bylo zjištěno, že vzorec nitrátu (II) je identický s t. zv. formulí Knudsenovou (1914), která byla v literatuře chybně připisována produktu reakce methylnitrátu s hexaminem. Správnou strukturu zjistili Hahn a Walter (1921).

Jsou fakta, která vedou k závěru, že určité množství nitrátu (II) vzniká při dlouhém uložení dinitrátu hexaminu. Dochází při tom k částečnému rozkladu hexamindinitrátu a uvolněný formaldehyd se redukuje za vzniku methylové skupiny.

### **Nitrát monoethanolaminnitrátu**

Naoum (1930) studoval možnost použití soli kyseliny dusičné s dusičnými estery ethanolaminů. Hlavní pozornost věnoval mono-, di- a triethanolaminu.

Nitrace všech tří ethanolaminů vede ke vzniku olejovitého nestabilního produktu, který snadno uvolňuje kysličníky dusíku.

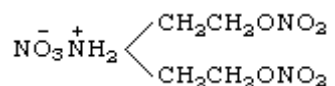
Jednotlivé produkty této nitrace jsou krystalické a rozpouštějí se ve vodě (za současné hydrolysy).

Nitrát monoethanolaminnitrátu (ethanolamindinitrát)  $\text{N}^+\text{O}_3\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$  je látka tající při 103 °C. Podle Naouma se tato sloučenina připravuje nitrací monoethanolaminu. Aubry (1932) uvádí, že lze dosáhnout 90-96 %ního výtěžku. Velkým nedostatkem je hygroskopičnost a také (vlivem slabě zásaditého charakteru aminu) snadné hydrolytické uvolnění kyseliny dusičné. Volná kyselina dusičná způsobuje další rozklad a látka je proto chemicky málo stabilní.



Ethanolamindinitrát je silnou výbušinou. Podle Naouma dává v olověném bloku výduť 430 cm<sup>3</sup>. K nárazu je velmi málo citlivý, ale snadnost uvolňování kyseliny dusičné a malá stabilita znemožňují jeho praktické použití.

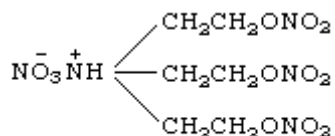
### **Nitrát diethanolamindinitrátu** (diethanolamintrinitrát)



Tato sloučenina má stejné přednosti i nedostatky jako předešlá látka. Médard (1954) uvádí tyto charakteristické hodnoty: Bod tání 123,8 °C (podle dřívějších údajů 116 °C a 120,5 °C). Čistá látka není hygroskopická. Citlivost k nárazu je malá (při pádu závaží o váze 10 kg z výšky 1,0 m dává 34 % výbuchů). Detonační rychlost při hustotě 1,0 je 5560 m/s a při hustotě 1,40 je 6510 m/s. Výduť v olověném bloku je o 30 % větší než u kyseliny pikrové. Největším nedostatkem je nevyhovující stabilita. Vzorek vybuchuje při 120 °C již po 8 minutách a při 85 °C se výbuch dostavuje po 5 hodinách.

Její praktický význam je však velký, poněvadž je meziproduktem při výrobě diethanolnitramindinitrátu (DINA).

### **Nitrát triethanolamintrinitrátu** (triethanolamintetranitrát)



Bod tání 62 °C

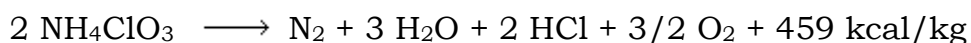
Tato látka má podobné vlastnosti jako sloučeniny uvedené dříve. Uvolňuje velmi snadno molekulu kyseliny dusičné, při čemž vzniká triethanolamintrinitrát, který je také nestabilní a snadno se rozkládá:

## SOLI KYSELINY CHLOREČNÉ

Kromě chlorečnanu draselného a sodného, které byly důležitými součástmi kdysi velmi rozšířených trhavin, ale samy výbušinami nejsou, nemají jiné chlorečnany praktické použití. Musíme se však o nich (zejména o chlorečnanu amonném) zmínit s hlediska významu, jaký měly v historii výbušin.

### Chlorečnan amonný

Chlorečnan amonný  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  se rozkládá explosivně podle rovnice

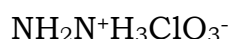


Detonační rychlost chlorečnanu amonného při hustotě 0,9 je 3300 m/s. Výduť v olověném bloku je 250 cm<sup>3</sup>. K nárazu je dosti citlivý - exploduje pádem závaží o váze 2 kg z výšky 15 - 20 cm. Plamenem (na př. zápalnice) se vzněcuje a uzavřen vybuchuje.

Chlorečnan amonný je nehygroskopický, ale snadno se rozpouští ve vodě. Za normální teploty se rozkládá snadno a rozklad s teplotou stoupá. Galhaar (1916) zjistil, že za normální teploty ztrácí během 7 týdnů 80 % váhy. Při teplotě 40 °C vybuchuje po 11 hodinách a při 70 °C po 45 minutách.

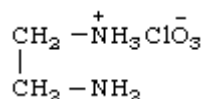
Malá stálost chlorečnanu amonného znemožňuje jeho použití jako součásti směsných trhavin. Dokonce není dovoleno používat do jedné směsi současně amonné soli a soli kyseliny chlorečné (díl III, Hantke, 1937).

### Chlorečnan hydrazinu



Vlastnosti chlorečnanu hydrazinu zkoumal Salvadori (1907). Tato látka taje při 80 °C a za této teploty také prudce vybuchuje.

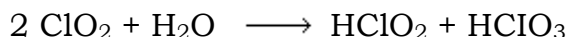
### Chlorečnan ethylendiaminu



Použití chlorečnanu ethylendiaminu navrhl Stahler (1917). Uvádí, že je to velmi silná a k nárazu citlivá výbušina. Prakticky použita nebyla.

## Kysličník chloričitý

Při popisu výbušných chlorečných sloučenin se také musí uvést explozivní vlastnosti kysličníku chloričitého  $\text{ClO}_2$ . Kysličník chloričitý je směsným anhydridem kyseliny chlorité a chlorečné



Technicky se připravuje různými metodami, na př. zahříváním kyseliny šťavelové s chloridem draselným, působením chloru na chlornan sodný nebo redukcí chlornanu sodného pomocí  $\text{SO}_2$  za přítomnosti koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kysličníku chloričitého se používá jako energického prostředku pro bělení celulosy, papíru, mouky, olejů atd. nebo jako prostředku rozpouštějícího lignin v dřevné hmotě.

Je to plyn, který kapalní při  $+10\text{ }^\circ\text{C}$  a tuhne při  $-76\text{ }^\circ\text{C}$ . V kapalném stavu exploduje již při přelévání z nádoby do nádoby. V olověném bloku dává výduť  $200\text{ cm}^3$ .

## SOLI KYSELINY CHLORISTÉ

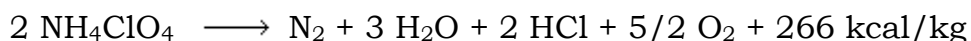
Chloristany výbušného charakteru mají mnohem větší význam než chlorečnany, protože jsou stálejší a bezpečnější při manipulaci. Některé z nich (na př. chloristan amonný) mají určitý význam jako složky směsných trhavin. Jiné (na př. chloristan guanidinu a chloristan pyridinu) jsou velmi silnými výbušinami.

Chloristan draselný - nevýbušný - je naproti tomu důležitou součástí směsných trhavin.

### Chloristan amonný

Chloristan amonný  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  má mnohem zřetelnější explozivní vlastnosti než dusičnan amonný.

Explosivní rozklad probíhá podle rovnice



Specifický objem plynů, Vo. . . 810 l/kg

Výbuchová teplota, t . . . . . 1200 °C

Síla, f . . . . . 4600

Chloristan amonný vybuchuje pádem závaží o váze 10 kg z výšky 15 cm. Podle Kasta (1926) detonační rychlost v ocelové trubce průměru 35 mm při hustotě 1,17 je 2500 m/s a výduť v olověném bloku 220 cm<sup>3</sup>.

Chloristanu amonného se používá jako součásti chloristanových směsných trhavin.

### **Chloristan hydrazinu**

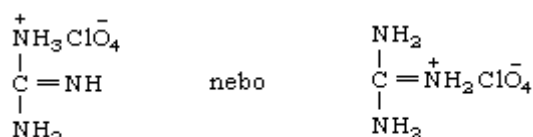
Chloristan hydrazinu NH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (bod tání 130 °C) připravil Salvadori (1907) z hydrazinu a kyseliny chloristé. Tato sloučenina je výbušinou silnou asi jako tetryl, ale mnohem citlivější k nárazu a blíží se s tohoto hlediska fulminátu rtuti.

Chloristan hydrazinu poskytuje hydrát (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O s bodem tání 85 °C, který je méně citlivý k nárazu.

### **Chloristan methylaminu**

Chloristan methylaminu CH<sub>3</sub>N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (bod tání 210 °C) je výbušinou asi tak silnou jako hexogen nebo pentrit, ale daleko citlivější k nárazu.

### **Chloristan guanidinu**

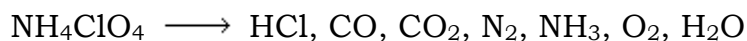
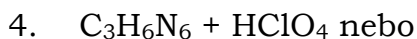
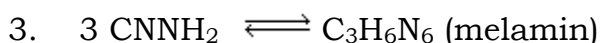
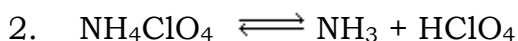
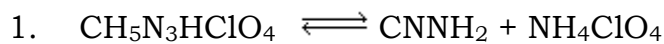


bod tání 250 °C

Jako výbušina byl chloristan guanidinu navržen Marckwaldem (1916). Má značné výhody, poněvadž je stalý, nehygroskopický, přiměřeně citlivý k nárazu a má značnou sílu. Připravit se dá poměrně snadno tavením dikyandiamidu s chloristanem amonným při teplotě 150-160 °C.

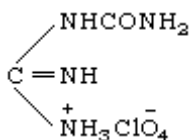
Je to výbušina odpovídající silou tetrylu. Citlivost k nárazu je obdobná citlivosti kyseliny pikrové. Detonační rychlost při hustotě 1,15 je 6000 m/s a výduť v olověném bloku je asi 400 cm<sup>3</sup>.

Při zahřátí nad 300 °C se explosivně rozkládá. Glasner a Makovsky (1953) studovali termický rozklad chloristanu guanidinu při teplotě 345-380 °C a vyjádřili jej těmito rovnicemi:



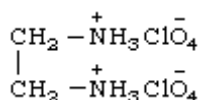
V prvním stadiu reakce tedy vzniká chloristan amonný a kyanamid. Další produkty poskytuje melamin, který se rozkládá buď působením chloristanu amonného, nebo vznikající kyseliny chloristé.

### Chloristan dikyandiamidu



Chloristan dikyandiamidu je mnohem slabší výbušinou než chloristan guanidinu a nemá proto praktický význam.

### Ethylendiamindiperchlorát



Jako výbušina byl navržen Stahlerem (1915). Je silnější výbušinou než tetryl, ale slabší než pentrit. Značným nedostatkem je přílišná citlivost k nárazu (větší než u pentritu) a hygroskopičnost. Proto se ho také prakticky nepoužívá.

**Chloristan tetrazenu** je třaskavina (viz díl III.).

### Chloristany aromatických aminů

Spallino (1914) připravil chloristany anilinu, p-nitranilinu, m- a p-fenylendiaminu působením chloristanu barnatého na sulfáty těchto aminů ve vodném roztoku. Po odfiltrování síranu barnatého se vyloučil chloristan příslušného aminu zahuštěním roztoku. Lundsgaard (1934) navrhl použít chloristanů toluidinu, fenylendiaminu a benzidinu jako výbušin.

Urbaňski a Kowalski (1938\*) studovali vlastnosti těchto a dalších tehdy nepopsaných chloristanů, hlavně jejich citlivost, stabilitu a sílu (tab. 79).

**Vlastnosti chloristanů aromatických aminů**

| Chloristan                         | Bod<br>tání,<br>°C | Teplota<br>výbuchu<br>(explose za<br>1s<br>při teplotě,<br>°C | Citlivost<br>k nárazu<br>10 % explosí<br>při práci,<br>kgm/cm <sup>2</sup> | Výduť<br>v olověném<br>bloku,<br>cm <sup>3</sup> | Detonační<br>rychlost<br>(v trubce $\phi$ 12<br>mm<br>hustota 1,1),<br>m/s |
|------------------------------------|--------------------|---|--|--|--|
| anilinu                            | -                  | 295   | 1,30   | 185  | 5980   |
| o-nitranilinu                      | 206                | 235   | 0,40   | 245  | 6600   |
| m-nitranilinu                      | 196                | 245   | 0,56   | 235  | 6825   |
| p-nitranilinu                      | 182                | 256   | 0,58   | 210  | 6445   |
| m-fenylendiaminu                   | -                  | 350   | 1,06   | 335  | -  |
| p-fenylendiaminu                   | -                  | 326   | 1,08   | 335  | 7825   |
| $\alpha$ -naftylaminu              | -                  | 280   | 1,48   | 145  | -  |
| $\beta$ -naftylaminu               | -                  | 290   | 1,54   | 45   | -  |
| Kyselina pikrová<br>(pro srovnání) |                    |   | 1,30   |  |  |

Tají pouze chloristany nitranilinu, kdežto ostatní chloristany vybuchují, aniž předtím tají.

Výzkumy Urbaňského a Kowalského ukázaly, že přítomnost nitroskupiny v jádře aromatického aminu značně zvětšuje citlivost chloristanů k nárazu a zároveň zvyšuje sílu. Přítomnost dvou molekul kyseliny chloristé, vázaných na aminoskupiny, rovněž značně zvětšuje sílu chloristanů fenylendiaminu, ale jen nepatrně citlivost k nárazu Teplota vzbuchu těchto diperchlorátů je mnohem vyšší než u monoperchlorátu.

## Chloristany heterocyklických zásad

Z chloristanů heterocyklických zásad má nejzajímavější vlastnosti chloristan pyridinu, připravený Johannesem a Stautsböllem (1923). Výbušinářské vlastnosti chloristanu pyridinu zkoumali Muraour a Wohlgemuth (1936).

Urbański a Kowalski (1938\*) studovali výbušinářské vlastnosti chloristanu pyridinu, chloristanu chinolinu a nitroderivátů těchto sloučenin. Přítomnost nitroskupiny zvětšuje citlivost chloristanu chinolinu k nárazu méně, než bylo pozorováno u aromatických aminů. Přítomnost nitroskupiny zvětšuje zřetelně sílu příslušných chloristanů.

\*) Práce nebyla publikována.

Tabulka 80

### Výbušinářské vlastnosti chloristanů heterocyklických zásad

| Chloristan                         | Bod<br>Tání,<br>°C | Teplota<br>vzbuchu<br>(vzbuch za<br>1s<br>při teplotě,<br>°C | Citlivost<br>k nárazu<br>10 % explosí<br>při práci,<br>kgm/cm <sup>2</sup> | Výduť<br>v olověném<br>bloku,<br>cm <sup>3</sup> | Detonační<br>rychlost<br>(v trubce $\phi$ 12<br>mm<br>hustota 1,1),<br>m/s |
|------------------------------------|--------------------|--|--|--|--|
| pyridinu                           | 245                | 335  | 0,68   | 245  | 6650   |
| chinolinu                          | 130                | 291  | 0,94   | 195  | -  |
| 8-nitrochinolinu                   | 192                | 303  | 0,88   | 240  | -  |
| 7-nitrochinolinu                   | 172                | 290  | 0,84   | 240  | -  |
| 6-nitrochinolinu                   | 188                | 296  | 0,86   | 235  | -  |
| Kyselina pikrová<br>(pro srovnání) |                    |  | 1,30   |  |  |

## Chloristany hexamethylentetraminu

Jsou známy tyto soli:

Perchlorát  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_3\text{N}^+\text{HClO}_4^-$

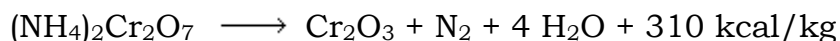
a diperchlorát  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_2(\text{N}^+\text{H})_2(\text{ClO}_4^-)_2$

Diperchlorát je silná výbušina, ale nemá praktický význam pro nedostatečnou stabilitu při uložení (srovnej s dinitrátem hexaminu, str. 263).

## SOLI JINÝCH KYSELIN

Mezi kyseliny, které mohou poskytovat výbušné soli, patří také kyseliny se silnými oxydačními vlastnostmi, na př. kyselina chromová a manganistá.

**Dvojchroman amonný**  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se začíná rozkládat při teplotě nad  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a vybuchuje při  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Výbuchová rovnice má tvar:



Kyselinou pikrovou se k detonaci strhuje jen velmi obtížně a jen při dobrém uzávěru. Plamenem se nezapaluje.

Zajímavé vlastnosti má "trojchroman" amonný  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , který vzniká krystalisací dvojchromanu amonného z kyseliny dusičné spec. váhy  $1,39 \text{ g/cm}^3$  (Siewert, 1862). Tato sloučenina vybuchuje při  $190\text{ }^\circ\text{C}$ , při čemž vzniká NO a  $\text{NO}_2$ .

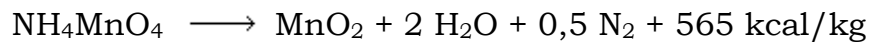
Chromany alifatických aminů, na př. methylaminu, mají zřetelnější výbušinářské vlastnosti. Podobné vlastnosti má i chroman hexamethylentetraminu. Chromany alifatických aminů se zapalují plamenem a dosti rychle hoří.

**Manganistan amonný**  $\text{NH}_4\text{MnO}_4$  má dobré výbušinářské vlastnosti, ale je nestálý. Po 1-2 dnech dochází k viditelnému rozkladu a změně vnějšího vzhledu. Po několika týdnech ztrácí výbušinářské vlastnosti, pravděpodobně proto, že se rozkládá podle rovnice





Teplota vzbuchu je podle různých autorů 110-130 °C. Iniciován rozkládá se manganistan amonný explosivně podle rovnice



Manganistan amonný detonuje při hustotě 1,0 rychlostí 1700 m/s a v olověném bloku dává výduť 110-125 cm<sup>3</sup>.

Nemá, praktický význam a vytvoření podmínek, které vedou k jeho vzniku, je třeba zabraňovat. Na př. roku 1906 došlo k výbuchu v německé továrně ve Wittenu (Roburit Fabrik). Za 7 hodin po smíšení amonoledkové trhaviny (roburitu) s 0,5 % KMnO<sub>4</sub> došlo k požáru, který přešel ve výbuch.

# L I T E R A T U R A

## ESTERY KYSELINY DUSIČNÉ

### (mimo nitrocelulosu a jiné estery sacharidů)

Abel F., angl. pat. 1102 (1865); Trans. Roy. Soc. 156, 269 (1866); 157, 181 (1867)

Abel F., Brown, angl. pat. 3116 (1868)

Abel F., Dewar, angl. pat. 5614 a 116641 (1889)

Andrejev K., Ž. prikl. chim. 4, 950 (1931); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 29, 95, 137

Andrejev K., Děrzkovič A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 25, 353 (1930)

Andrejev K., Gorst A. G., Ž. chim. prom. 8, 104 (1931)

Appin Chariton, Todes, Acta Physicochim. USSR 5, 655 (1936)

Aubertein P., Rehling R., Mém. poudres 35, 91 (1953)

Audibert E., Compt. rend. 178, 1167, 1275 (1924); Ann. des mines [12], 6, 63 (192)

Baker J. W., Easty D. M., Nature 166, 156 (1950); J. Chem. Soc. 1193 (1952)

Beckerhinn, Sitzungber. Akad. Wiss. Vídeň II, 72, 759 (1875); II, 73, 235 (1876)

Bergheim F. H., amer. pat. 1,691,955 (1929); 1,751,438 (1930)

Berl R., Delpy, Ber. 43, 1421 (1901)

Berthelot M., Sur la force des matières explosives, Paříž (1883); Ann. Chim. phys 556 (1885); [6], 23, 485 (1891)

Berthelot M., Vieille P., Mém. poudres 4, 7 (1891)

Biazzi M., francouzský pat. 859029 (1940); amer. pat. 2438244 (1948)

Beljajev, Jusefovič, Dokl. Akad. Nauk SSSR 27, 133 (1940)

Blochmann, Bergbau 18, č. 48 (1905)

Bostanžoglo, Proizvodstvo Nitroglycerina i Dinamitov, Moskva 1939

Bouthmy H., Faucher L., Compt. rend., 83, 786 (1872) (plis cacheté), Bull. 27, 383

Börschmann K., Funk W., něm. pat. 537303 (1929)

Burke, McGill podle Zbl.1934, II. 1406, II. 2121

Brün W., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 27, 125 (1932)

Calvet E., Dhers-Pension J., Mévr. services chim.l'état 35, 45 (1950)

Carbonit A. G., Hamburg, něm. pat. 534534 (1925)

Claessen, něm. pat. 179789 (1904)

Colson R., Mém. poudres 30, 43 (1948)

Comey A., Holmes F., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 8, 306 (1913)

Crater W. C., Ind. Eng. Chem. 21, 670 (1929); amer. pat. 1850224, 1850225 1951595 (1934)

Cronquist, Österr. Berg-Hüttenm. Z. 211 (1894)

Černilovskij-Sokol (1867). Podle: Paprockij-Bolšaja Sovětsliaja Enciklopedija (1951)

Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, New York; (1943)

Desseigne G., Mém. poudres 35, 51 (1953)

Desvergnés L., Chim. et Ind. 29, 1263 (1933)

Domański, Skudrzyk, Roczniki Chemii 19, 427 (1939)

Domonte, Ménard, Compt. rend. 24, 89, 390 (1847)

Dynamit A. G., vorm. A. Nobel & Co., něm. pat. 183400 (1904)

Dynamit A. G., Hamburg, něm. pat. 339031 (1918)

Eastern Dynamite Co. (Willmington), něm. pat. 181489 (1905)

Ebright, J. Amer. Med. Assoc. 62, 201 (1914)

Edwards G., Trans. Faraday Soc. 49,152 (1953)

Escales R., Nitroglycerin und Dynamit, Lipsko (1908)

Evans R., Gallagher J. A., J. Am. Chem. Soc. 75,1248 (1953)

Farmer R. C., J. Chem. Soc. 117, 806 (1920)

Flink, podle Nauckhoffa, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 6, 124 (1911)

Freund, Monatsh. 2, 638 (1881)

Friedrich W., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 26, 184, 221 (1931)

Friedrich W., Brün W., Ber. 63, 2681 (1930); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 27, 73, 125 156 (1932)

Friedrich W., Flick, něm. pat. 509118 (1929)

Gody L., Traité des Matières Explosives, Namur (1907)

Gorst A. G., Smirnov, Ž. prikl. chim. 4, 377 (1931)

Gray P., Yoffe, Nature 164, 830 (1949)

Gray P., Rogers G. T., Trans. Faraday Soc. 50, 28 (1954)

Groll, amer. pat. 2139364 (1939)

Gross E., Bock M., Hellrung F., Arch. exp. Path. Pharmak. 200, 271 (1942)

Guastalla G., Racciu G., Ind. Chimica 8, 843, 973, 1093, 1370, 1533 (1933)

Hackel J., Roczniki Chemii 16, 213, 323, 366 (1936)

Haid A., Koenen, Chem. Techn. Reichsanstalt, Jahresber. 8, 12 (1930)

Haid A., Schmidt A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 26; 253, 293 (1931)

Hass H. B. a spolupracovníci, Ind. Eng. Chem. 28, 339 (1936)

Hayward L. D., J. Am. Chem. Soc. 73, 1974 (1951)

Henriot, Ann. Chim. phys. 5, 17, 118 (1879)

Henry L., Compt. rend. 70, 860 (1870); Ber 3, 347, (1870); Ann. 155, 165 (1870); Ann. chim phys. [4], 27, 253 (1872); Compt. rend. 120, 1265 (1895); Ber. 30, 2207 (1897); 38, 2027 (1905).

Herlin H., ang. pat. 26493 (1913)

Herz E., něm. pat. 286527 (1913); 474173 (1927)

Hess, Mitt. Art.-Geniewesen 7, 213 (1876)

Hibbert H., amer. pat. 994841, 994842 (1911); VIII. Intern. Congress of Chemistry, New York (1912); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 9, 306 (1914)

Hibbert H., Fuller G. P., J. Am. Chem. Soc. 35, 978 (1913); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 9, 275, 296 (1914)

Hicks J. A., Trans. Faraday Soc. 52, 1526 (1956)

Hoffmann D. O., Bower R. S., Wolfrom M. L., J. Am. Chem. Soc. 69, 249 (1947)

Hofwimmer, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 7, 43 (1912)

Hudson, Med. Record, 20. 1. 1917

Huntley, Kessel, angl. pat. 1919 (1878)

Champion, Compt. rend. 73, 571 (1871)

Chemisch Technische Reichsanstalt, Jahresbericht 7, 170 (1928)

Chiaraviglio, Corbino, Gazz. chim. Ital. 43, II, 390 (1913); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 10, 156 (1915)

Izzo A., Riv. Artigl. Genio. 69, 1317 (1930)

Jacque M., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 6, 81 (1910)

Kast H., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 225 (1906); Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig (1921); Z. angew. Chem. 36, 72 (1923)

Kekulé, Ber. 2, 329 (1869)

Klason P., Carlson T., Ber. 39, 2752 (1906)

Kočmerzevskij, Podryvnoje dělo, 205 (1898), podle Bolšaja Sov. Enciklopedija 7, 634 (1951)

Kuhn L. P., J. Am. Chem. Soc. 68, 1761 (1946)

Laffitte P., Parisot A., Compt. rend. 206, 1516 (1936)

Lang F.11., Mém. poudres 36, 215 (1953)

Lawton A., Burrows, Tilbert, amer. pat. 2118487 (1924)

Lazazrev N. V., Chimičeskije Vrednyje Veščestva I., Leningrad-Moskva (1951)

Le Roux A., Sartorius R., Mém. poudres 34, 167 (1952)

Lucas, Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1928 (1942)

Mannich, Brose, Ber. 55, 3155 (1922)

Marans N. S., Elrick D. E., Preckel R. F., J. Am. Chem. Soc. 76,1304 (1954)

Marans N. S., Perckel R. F., J. Am. Chem. Soc. 76, 3223 (1954)

Marshall A., Explosives, Londýn, I, II (1917); III (1932); J. Soc. Chem. Ind. 49, 34 (1930)

Marshall A., Peace, J. Soc. Chem. Ind.109, 298 (1916)

Matignon C., Moureu H., Dode M., Mém. poudres 23, 176 (1932-1933)

Matsushima Y., Coll. Papers Fac. Sci. Osaka Un. (C) Chem. 11, 1 (1950)

Médard L., Mém. poudres 35, 59 (1953); 36, 87, 75 (1954)

Merrow, Cristol, van Dolak, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953)

Merrow R. T., van Dolak R. W., J. Am. Chem. Soc. 76, 4522 (1954)

Mettegang, V. Kongres Chemie II., 322 (1903)

Mikolajczak A., Gllickauf 40, 629 (1904); franc. pat. 349078 (1904); angl. pat. 27706 (1904); rak. pat. 48817 (1911)

Mojsak I. E., Grigorjev 1V. V., Trúdy Chim. Inst. Butlerova, Kazaň, 187 (1934)

Moreschi A., Atti, R. Accad. Lincei V, 28, I, 277, 428 (1919)

Mowbrey, Dinglers Polyt. J.172 (1869 (také Guttman - Die Industrie der Explosivstoffe)

Müller A., Ber. 64, 1142 (1921)

Naoum Ph., něm. pat. 171106 (1904)

Naoum Ph., Nitroglycerin und Nitroglycerinsprengstoffe, Berlín, 1924 (ruský překlad Moskva-Leningrad 1934); Schiess und Sprengstoffe, Dráždany, Lipsko 1927

Naoum Ph., Berthmann A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 26, 188 (1931)

Naoum Ph., Meyer K., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 24, 88, 177 (1929); 26, 110 (1930)

Nathan, Rintoul, J. Soc. Chem, Ind. 27, 193 (1908)

Nathan, Thomson, Rintoul, angl. pat. 15983 (1901); 3020 (1903); 2776 (1905); franc. pat. 366593 (1906)

Nauckhoff S., Z. angew. Ch.11, 53 (1905); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 6,124 (1911)

Nichols P. L., Magnusson A. B., Ingham J. b., J: Am. Chem. Soc. 76, 4255 (1953)

Nobel A., angl. pat., 1345 (1867), 4179 (1875), 1491 (1888); Wagn. Jahresber. 15, 260 (1869); švédský patent z 8. 7. 1876

Noma K., Oya Sh., Nakamura K., Chem. High Polymers (Jap.) 4, 112 (1947)

Öhme H., něm. pát. 310789, 338056, 341720 (1918); 349349, 360455 (1919); 376000 377268, 384107 [1920]; 386687, 410477 (1921); 414376 (1923)

Öhmann V., Chimie et. Ind., No special 618 (1931)

Öhmann V., Z. Elektrochem. 42, 862 (1936)

Parisot A., Thésés, Nancy (1939)

Perkin ZV., J. Chem. Soc. 65, 685 (1889)

Peters M. S., Quinn J., Ind. Eng. Chem. 47,1710 (1955)

Pütz C., něm. pat. 205752 (1903)

Raczyński S., polský pat. 21648 (1935)

Ratner S. B., Dokl. Ak. Nauk 42, 276 (1944)

Ratner S. B., Chariton Ju. B., Dokl. Ak. Nauk 60, 293 (1943)

Reidberg, švédský pat. ze 30. 4. 1866

Renner V. K., Helle J., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 20, 89, 98 (1925)

Reppe J. W., Acetylene Chemistry, P. B. Raport -18852-s, New York 1949  
Rheinische Dynamitfabrik Köln, angl. pat. 14586 (1912); něm. pat. 283330 (1912)

Rheinische Westphälische Sprengstoff A. G., něm. pat. 81664 (1894)

Rinkenbach W. H., Ind. Eng. Chem. 18, 1195 (1926); 19, 474 (1927)

Rinkenbach W. H., Encyklopedia of chemical technology (Kirk and Othmer) 6, 28 (1951)

Rinkenbach W. H., H. Aaronson, Ind. Eng. Chem. 23, 160 (1931)

Robertson R., J. Chem. Soc. 95, 1241 (1909); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 4, 301 (1909)

Roginskij S. Z., Fiz. Žurnal 1, 640 (1932); Z. phys. Chem. (B) 18, 364 (1932)

Rogovin Z. A., Caplina L. A., Ž. prikl. Chim. 20, 883 (1947)

Rossi B. D., Proizvodstvo nitroglycerina i dinamita, Leningrad-Moskva (1933)

Roth J., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 28, 42 (1933)

Sapožnikov A., Snitko, Ž. prikl. chim. 3, 1077 (1930)

Sarrau, Vieille P., Compt. rend. 93, 269 (1881); Mém. des poudres 2, 126 (1884-1889)

Schmid A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 22, 169, 201 (1927); 31, 8 (1936)

Schmid A., Meissner J., angl. pat. 284700, 284701, 299384 (1927)

Semeran-Siemianowski M., Z. Med. 31, 269 (1923)

Silberrad O., Farmer R. C., J. Chem. Soc. 89, 1759 (1906)

Smith L., Wode G., Widhe T., Z. phys. Chem. 130, 154 (1927)

Snelling W., Storna, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 8, 1 (1913)

Sobrero A., L'Institut 15, 53 (1847); Compt. rend. 25, 121 (1847); Ann. 64, 398 (1848)

Soffer L. M., Parotta E. W., Domenico J. J., J. Am. Chem. Soc. 74, 5301 (1952)

Sokolov, Žurn. Russk. Chim. Obščestva 11, 136 (1879); Ber. 12, 688, 698 (1879)



Spaeth, amer. pat.1883044 (1933)

Spojenecké zprávy (reporty)

BIOS 833 German Commercial Explosives

BIOS (JAP) PR 921 Japanese Explosives (1945)

CIOS XXIV-3 Dynamit A. G. Troisdorf

CIOS XXV-6 Manufacture of Phlegmatized PETN, G.M.B.H. zur Verwertung chemischer Erzeugnisse, Wolfrathausen

CIOS XXVII - 84 I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, Oppau (1945) Technical Report P. B. 925

Explosive Plants D.A.C.T. Krümmel, Düneberg

Christianstadt, US Dept. of Commerce, Washington (1945)

Stenhouse, Ann. 90, 226 (1849)

Stettbacher A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 11, 182 (1916); Z. angew. Chem. 41, 716 (1928); Schiess- und Sprengstoffe, Lipsko 1933

Strecker, Ann. r3, 59 (1850)

Šapšal S. A., Belenkij M. S., Spravočnik po proizvodstvu vzryvčatych veščestv (Ušakov-Lebeděv) 171, Moskva-Leningrad 1934

Taylor C., Rinkenbach W. H., J. Franklin Inst. 204, 369 (1927)

Tettamanzi A., Arnaldi U., Atti. Accad. Sci. Torino, 77, 278 (1942)

Tichanowicz, Jahresber. d. Ghem. 582 (1864)

Tollens, Apel, Ann. 289, 47 (1896)

Tollens, Wiegand, Ann. 265, 318 (1891)

Tranchant, Mém. poudres 35, 59 (1953)

Travagli G. O., Gazz. chim. ital. 68, 718 (1938); Chimica Ind. 20, 389 (1938)

Travagli G. O., Torboli, ital. pat. 338080 (1935)

Urbański T., Rozniki Chemii, 13, 399 (1933); 14, 925 (1934); 15, 191 (1935); 16, 359 (1936); 17, 68á (1937); 25, 257 (1951); polský patent 19858 (1931)

Urbański T., Galas T., Compt. rend. 209, 558 (1939)

Urbański T., Kwiatkowska S., Roczniki Chemii 25, 312 (1951)

Urbański T., Kwiatkowski B., Roczniki Chemii 13, 740 (1933),

Urbański T.; Kwiatkowski B., Miladowski W., Przem. Chem. 19, 225 (1935);  
Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 32, 1 (1937)

Urbański T., Malendowicz, Dybowicz, Compt. rend. 209; 103 (1939)

Urbański T., Magiera J., nepublikovaná práce (1937}

Urbański T., Rychter S., Compt. rend. 208, 900 (1939)

Vender V., VI. Intern. Congresse, Řím II, 582 (1906)

Vignon, Bay, Bull. Soc. chim. [3], 29, 26 (1903)

Volney, amer. pat. 249490 (1881)

Wallerius G., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 28, 203, 247 (1933)

Weinberg, disertace - Göttingen 1910; Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 6, 427  
(1911)

Westphälische Anhaltische A. G. něm. pat. 249573 (1911)

Westphälische Anhaltische Sprengstoff. A. G. něm. pat. 638432, 638433  
(1936)

Wieland H., Sakellarios E., Ber. 53, 201 (1920)

Wigner, Ber. 36, 956 (1903)

Will W., Ber. 24, 410 (1891); Mitt. Zentralstelle Wiss.-techn. Unters. 2, 16  
(1900); Z. Berg- Hütten-, Sal- Wesen. 53; 26 (1905); Z. ges. Schiess-  
Sprengstoffw. 1, 231 (1906)

Will W., Lenze E., Ber. 31, S8 (1898)

Will W., a spoluprac., Ber. 41, 1110 (1908); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 3,  
324, 370 (1908)

Wislicenus W., Elvert H., Ber. 41, 421 (1908)

Wislicenus W., Endres A., Ber. 35, 1755 (1902)

Wislicenus W., Fischer M., Ber. 43, 2234 (1910)

Wislicenus W., Wren H., BE:r. 38, 502 (1905)

Wohl - něm. pat. 58957 (1890)

Wöhler L., Roth J., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 29, 289, 331, 365 (1934);  
30, 11, 39 (1935)

Wuich, Mitt. Art. Geniewesen 22, 67 (1891)

Wyler, amer. pat. 2086146 (1937); 2195551 (1940)

Zeldovič, Šaulov, Ž. chim. fiz. 20,1359 (1946)

Zinin N. N. (podle Gorsta.), Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

### **NITROCELULOZA A NITRÁTY JINÝCH SACHARIDŮ**

Abel F., angl. pat. 1102 (1865); franc. pat. 69079 (1865); amer. pat: 59888  
(1866); Trans. Roy. Soc. 156, 269 (1866); 157, 181 (1867)

Abel F., Brown, angl. pat. 3115 (1868)

Aljavdin a ost., K klinike i profilaktike intoksikacii chlorom i okislami azota,  
Leningrad 1939

Ambrohn H., Kolloid - Z.13, 203 (1913)

Angoulême (Poudrerie Nationale), Mém. poudres 28, 82 (1938)

Ansell E. G., Honeyman J., J. Chem. Soc. 2778 (1952)

Apard A., Compt. rend.186,153 (1938)

Ashford W. R., Hibbert H. a ost., Can. J. Research 24B, 238, 246 (1946)

Atsuki K., Ishiwara M., Proc. Im. Acad. (Tokio) 4, 382 (1928)

Barchewitz P., Henryl, Chédin J., J. Chim. phys. 48, 590 (1951)

Béchamp A., Compt. rend. 41, 817 (1855); J. prakt. Chem. 68, 51 (1856);  
Ann. chim. phys. [3], 46, 349 (1856); 48, 458 (1856); 64; 311 (1862)

Bell D. J., Synge R. L. M., J. Chem. Sóc..1711 (1937); 833 (1938)

Berl E., Andress K. R., Escales E., Beiträge zur Kentniss der Mischsäure,  
Mnichov (1937)

Berl E., Berkenfeld, Z. angew. Chem. 41, 130 (1928)

Berl E., Büttler R., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 5, 32 (1910)

Berl E., Delpy M., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 8, 129 (1913)

Berl E., Hefter O., Cellulosechem. 44, 65, 72 (1933)

Berl E., Klaye R., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 2, 403 (1907)

Berl E., Koerber W., J. Azn. Chem. Soc. 61,154 (1939)

Berl E., Kunze, Z. angew. Chem. 45, 669 (1932); Ann. 520, 270 (1935)

Berl E., Rueff G., Ber. 63, 3212 (1930); Cellulosechem.14, 97 (1933)

Berl E., Smith W., Ber. 41, 1837 (1908)

Berthelot D., Gaudechon, Compt. rend. 153, 1220 (1911);134, 201, 514 (1912)

Berthelot M., Sur la force des Matières Explosives, Paříž 1883

Berthelot M., Compt. rend. 131, 519 (1900)

Bobrov P. A., Ž. prikl. Chim. 6, 1105 (1933); Trudy Centr. nauč.-issl. lesochim. Inst. 6 3 (1934) '

Bokorny T., Chem. Ztg. 20, 985 (1896); Sy, J. US Artill. (1903)

Boltenstern, disertace Darmstadt 1921

Bouchonnet A., Trombe F., Petitpas G., Compt. rend.197, 332 (1933); Bull. [5], 4, 560, 894 (1937); Mém. poudres 28, 227, 308 (1938)

Braconnot, Ann. chim. phis. 52, 290 (1833); Ann. 7, 249 (1833)

Bréguet A., Caille A., Bull. [4], 33, 680 (1924)

De Bruin G., Communiqué Soc. Anon. Fabriques Neederland. D'Explosifs, Amsterdam 1, (1921)

Bruley, Mém. poudres 8,111 (1895-1896) Brunswig H., Explosivstoffe, Lipsko (1909)

Brunswig H., Cellulosechem. 7, 118 (1926); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 23, 337, 384 (1929)

Buhs A.- Rev. quim. ind. Rio de Janeiro 2I, č. 239,14 ( 1952)

Buijs Ballot C. H. D. Ann. 45, 47 (1843)

Calvet E., Izac, Compt. rend. 212, 542 (1941)

Claesson S., Discuss. Faraday Soc. 7, 321 (1949); Physic. Rev. 73,1221 (1948)

Clément L., Rivière C., Beck A., Chimie et Industrie, Numéro spécial 702 (1932)

Clément L., Rivière C., Bull. [5], 4, 874 (1937)

Clément L., Rivière C., amer. pat. 1168164 (1916); La cellulose et les éthers cellulosiques, Paříž 1920

Craik, Miles, Trans. Faraday Soc. 27, 756 (1931)

Cross C. F., Bevan E. J., Research on Cellulose II (1900-1905), Londýn 1906

Cross C. F., Bevan E. J., Jenks R. L., Ber. 34, 2496 (1901)

Dalmon R. Compt. rend 201, 1123 (1935)

Dalmon R., Chédin J., Brissaud L., Compt. rend 201, 664 (1935)

Darzens G., Mém. poudres 25, 437 (1932-1933)

Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, New York 1943

Dernougin P., Mém. poudres 23, 262 (1928)

Demougin P., Bonnet, Mém. poudres 24, 147 (1930-1931)

Demougin P., Londýn M., Mém. poudres 27, 182 (1937)

Desmaroux J., Compt. rend.194,1649 (1932); 196, 1394 (1933)

Desmaroux J., Mathieu M., Mém. poudres 26, 180 (1934-1935)

Desmaroux J., Vandoni R., Mém. poudres 23, 198 (1928)

Dobry A., J. Chim. phys. 35, 20 (1938)

Donald, J. Soc. Chem. Ind. 30, 785 (1911)

Drinberg A. Ja., Ž. prikl. Chim. 4, 8 7 (1931)

Drinberg A. J., Těchnologija Plenkoobrazujuščich Veščestv, Leningrad-Moskva 1948

Duclaux J., Bull. [4], 29, 374 (1921)

Duclaux J., Nodzu, Rev. gen. colloides 7, 241 (1929)

Duclaux J., Wollman, Bul. [4], 27, 44 (1920)

Dynamit Nobel A. Cx., Vídeň, něm. pat. 57711 (1890)

Eder J. III., Ber.13, 169 (1880)

Ellis J. W., Bath J., J. Am. Chem. Soc., 62, 2859 (1940)

Escales R., Die Schiessbaumwolle, Lipsko 1905

Fabel K., Nitrocellulose, Stuttgart 1950

Fabel K., Fritsche, Nitrocellulose 10, 3, 24 (1939)

Faibourne, Toms, J. Chem. Soc.119, 2076 (1921)

Farmer R. C., J. Soc. Chem. Ind. 60, 75 (1931)

Fischer F., Schrader H., Brennstoff - Chem. 2, 217 (1921)

Freudenberg K., Ber. 66, 262 (1933); 71. 1813 (1938)

Freudenberg K., Lautsch W., Piazolo G., Cellulosechem. 21, 95 (1943)

Frey-Wysslzng A., Protoplasma 27, 372 (1937); Koll. Z. 85, 148 (1938)

Friese H., Fürst H., Ber. 70, 1463 (1937)

Friese H., Lüdecke W., Ber. 74, 308 (1941)

Gabillon R., Rev. Gén. Matières Plast. 7, 259, 323 (1931)

Gé, Ber.16, 2238 ( 1882)

Gibson, MacCall, J. Soc. Chem. Ind. 39, 172 (1920)

Girard A., Compt. rend. 81,1105 (1875); Ann. chim. phys. [5], 9,116 (1876); 24, 337 (1881)

Glikman S. A., Z. fiz. chim.11, 512 (1938)

Gloor W. E., Spurlin H. M., J. Am. Chem. Soc. 58, 854 (1936)

Gluckmann, Kunststoffe 26, 28,120 (1935)

Goldman I. O., Kino-foto-chim. Prom. 3, 35 (1937)

Goujon J., Mém. artill. franc. 8, 837 (1929); Mém. poudres 24, 73 (1930-1931)

Hackel J., Urbański T., Roczniki Chemii 12, 276,(1932)

Hägglund E., Akiv Kemi, Minor., Geol. 7, 20 (1918)

Hake C.N., Lewis R. J., J. Soc. Chem. Ind. 24, 374, 914 (1905)

Hata T., Ono Y., Maeda K., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 64, 532 (1951)

Haworth W. N., The Constitution of Sugars, Londýn 1929

Haworth W. N., Hirst E. L., Thomas H. A., J. Chem. Soc. 824 (1931)

Haworth W. N., Machamer H., J. Chem. Soc. 2270 (1932)

Häussermann, Z. angew. Chem. 23, 1762 (1910)

Hercules Powder Company, podle E. Ott - Cellulose and Cellulose Derivates, 979, New York 1943

Hermans P. H., Physics and Chemistry of Cellulose Fibres,1949, New York-Amsterdam

Herzog R. O., Londberg, Ber. 97, 329 (1924)

Hess K., Z. angew. Chem. 44, 825 (1931)

Hess K., Katz J. R., Z. phys. Chem.122, 126 (1926)

Hess K., Katz J. R., Trogus C., Z. phys. Chem. (B) 7, 17 (1930)

Hess K., Tomonari T., Trogus C., Z. phys. Chem. (B) 16, 374 (1932)

Hess K., Trogus C., Z. phys. Chem. (B) 15, 157 (1931); Z. Elektrochem. 40, 139 (1934)

Hess K., Ulmann M., Ber. 74, 119, 136 (1941)

Heuser E., The Chemistry of Cellulose, New York 1944

Heuser E., Haug A., Z. angew. Chem. 31,166 (1918)

Highfield A., Trans. Faraday Soc. 22, 57 (1926)

Hlasiewetz, Pfaundler, Ann.127, 362 (1863)

Hoffman E. J., Hawse V. P., J. Am. Chem. Soc. 41, 235 (1919)

Hoffmann K. A., Zedtwitz A., Ber. 42, 2031 (1909)

Hoffmann K. A., Zedtwitz A., Wagner H., Ber. 42, 4390 (1909)

Hoitsema C., Z. angew. Chem.11, 174 (1898)

Honeyman J., Morgan J. W. W., J. Chem. Soc. 3660 (1955)

Hudson Jahson, J. Am Chem. Soc. 69 2049 (1937) 60 989 (1938); 61,1530 (1939)

Chardonnet, něm. pat. 56655 (1890)

Chédin J., Mém. services chim. état. 32, 108 (1945)

Chemisch Technische Reichsanstalt, Jahresber. 5, 100 (1926)

Israelashvili Sh., Nature 165, 686 (1950)

Jaekel, Kenyon, J. Am. Chem. Soe: 64, 121 (1942)

Jenkins W. J., Bennett H. B., Rubenstein, J. phys. Chem. 34, 2318 (1930)

Jessup R. S., Prosen E. J., J. Res. Nat. Bureau Standardes 44, 387 (1950)  
Juer G., amer. pat. 1485507 (1924)

Kagawa I., J. Soc. Chem. Ind. Japan 42, suppl. 236 (1939)

Kanamaru K., Kolloid - Z. 87, 191 (1939)

Kargin V. A., Karpov V., Pinsker Z., Acta phys. chim. SSSR 7, 648 (1937)

Kargin V. A., Kozlov P. V., Ž. Kino-futo-chizn. prom. 4, 40 (1940)

Kargin V. A., Lejpunskaja D. I., Ž. fiz. Chim. 14, 312 (1940); 15, 1011 (1941)

Kargin V. A., Michajlov N. V., Ž. fiz. Chim. 14, 195 (1940)

Kargin V. A., Papkov S. P., Acta phys Chim. SSSR 3, 839 (1935)

Kargin V. A., Rogovin Z., Papkov S., Ž. fiz. Chim.13, 206 (1939)

Kargin V. A., Stěpanova A., Ž. fiz. Chim. 9, 26 (1937)

Karrer P., Berl E., Umstätter, Z. phys. Chem.105, 152 (1931)



Kast H., Spreng- u. Zündstoffe; Braunschweig 1921

Kast J. R., Trans. Faraday Soc. 29, 279 (1933); Z: phys. Chem. (A),130, 37 (1930);168, 321 (1934); Die Micellar-Theorie und die Quellung der Cellulose (Hess, Die Chemie der Cellulose, Lipsko 1928)

Kaverzněva E. D., Dokl. Ak. Nauk 68, 865 (1949)

Kaverzněva E. D., Ivanov V. I., Salov A. S., Kist, S. A., Izv. Akad. Nauk SSSR 1956. 358, 482

Kaverzněva E. D., Kist S. A., Izv. Akad. Nauk SSSR 1956, 604

Kenyon W. O., Hasek Davy, Broadbrooks, Ind. Eng. Chem. 41, 2, (1949)

Koeler A., Marquoyrol M., Mém. poudres 18, 101 (1921)

Kolaczowska M.; Urbański T., Roczniki Chemii 15, 339 (1935); Sprawozd. Tow. Nauk Varšava 28, 45 (1935)

König, Cellulosechem. 2, 93, 105, 117 (1921)

Kozlov P. V., Těchnologija fotokinoplenki. I., Gislegprom. 1933

Kozlov P. V., Fiz. Chimija efirocelluloznych plenok, Moskva 1948

Kozlov P. V.; Beduševskaja A., Otčet. NIKFI (1944)

Kozlov P. V., Kalašnikova K. N., Otčet. NIKFI 1933

Kozlov P. V., Zujeva P. W., Trudy Naučno-Issl. Kino-fotoinst. 7 (1947)

Knecht E., J. Soc. Dyers Colourists 12, 89 (1896); Ber. 37, 549 (1904)

Krais P., něm. pat. 391713, 395191, 395192 (1924)

Krátky O., Musil A., Z. Elektrochem. 43, 326 (1937)

Krátky O., Z. Papier, Pappe, Cell., Holzstoff 56, 149 (1938)

Kraus A., Farbe u. Lack 745 (1933)

Krauz C., Blechta F., Chem. News 134, 1, 17 (1927)

Krüger D., Z. angew. Chem. 41, 408 (1928); Cellulosechem.12, 85 (1934)

Kullgren C., Svensk. Kem. Tid, 53, 233 (1941); 56, 221 (1944)

Kimichel W., Koll. Beihefte 26,161 (1928)

Kürschner K., Chem. Z. 48, 461 (1924); Brennstoff-Chem. 6, 117,177,188 (1925); J. prakt. Chem. 2,118, 238 (1928); Cellulosechem.12, 281 (1931);15,141 (1934); Zellstoff-Faser, 32, 17, 81, 87 1935

Kürschner K., Peikert H., Techn. Chem. Papier Zellstoff-Fabr. 31, 1, 17, 53, 69, 73, 85 (1934)

Kürschner K., Wittenberger K., Collulosechem.18, 21 (1940)

Lacape, Thésés, Bordeaux 1934

Lacape, Thomas. Mém. poudres 23, 109 (1932-1933)

Lantz E. A., Pickett O. A., Ind. Eng. Chem. 22,1309 (1930)

Lazarev N. V., Chimičeskije vrednyje veščestva, Leningrad-Moskva 1951

Lee S., Sakurada I., Kolloid - Z. 82, 194 (1938)

Leibowitz J., Silmann, Ber. 68,1889 (1925)

Lenk von Wolfsburg, podle Escales - Die Schiessbaumwolle (1905) a Pelouze, Maurey, Compt. rend. 69, 363 (1864)

Lenze F., Metz L., Rubens E., Jahresber. Chom. Techn. Reichsanstalt 7, 15 (1928)

Lenze F., Rubens E., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 27, 117 (1932)

Lipatov S. M., Meerson, Kolloidnyj Ž.12, 427 (1950)

Lipatova G. W., Lipatov S. M., Kolloidnyj Ž. 6, 647 (1939)

de Luca S., Compt. rend.103, 300 (1886);109, 487 (1889)

Lunge G., J. Am. Chem. Soc. 23, 527 (1901)

Lunge G., Bebie J., Z. angew. Chem.14, 515 (1901)

Lunge G., Weintraub E., Z. angew. Chem.12, 441, 467 (1899)

Malenkovič, Rev. d'Artill. 71, 261 (1908)

Mark H., Chem. Rev. 26, 169 (1940)

Mark H., Kratky O., Z. phys. Ch. 34,129 (1937)

Markiewiez S., Zenftman Fi., polský pat. 26465 (1938)

Masson O., MacCall, J. Chem. Soc. 117, 819 (1920)

Mathieu M., La Gélatinisation des Nitrocelluloses - Réaction Topochimique, Paříž 1936

McGee F. E., Fowler, Taylor, Unruh, Kenynn, J. Am. Chem. Soc. 69, 355 (1947)

Meissner G., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 13, 252 (1913)

Maissner J., něm. pat. 670242 (1938)

Mendělejev D. I., Morskoj sbornik 268, 37 (1895); 2r2, 33 (1896); Moniteur sci. 510 (1897)

Meyer K. H., Natural and Synthetic high Polymers (1942)

Meyer K. H., Mark H., Ber. 61, 593 (1928)

Meyer K. H., Misch L., Helv. Chim. Acta 20, 232 (1937)

Medveděv A. J., Kunststoffe 23, 249, 273 (1933)

Miles F. D., Milbourn M., J. phys. Chem. 34, 2598 (1930)

Milliken M. G., amer. pat. 1818733 (1931); 1911201 (1933)

Milus, Ind. Eng. Chem. 29, 492 (1937)

Minc S., Przegląd Chem. 6, 83 (1948)

Moll W. L. H., Kolloid-Beihefte 49,1 (1939)

Monasterski S., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 28, 349 (1933)

Morozov O. R., Ž. Chim. Prom. 8, 863 (1931)

de Mosenthal H., J. Soc. Chem. Ind. 26, 443 (1907); Z. angew. Chem. 20, 1970 (1907)

Muraour H., Bull. [4], 31, 1089 (1932)

Murray G. E., Purves C. B., J. Am. Chem. Soc. 62, 3194 (1940)

Mühlhäuser O., Dinglers polytechn. J. 284, 140 (1892)

Nadai A., Z. phys. Chem. 136, 289 (1928)

Naiman I. M., Troitzsky N. D., J. Soc. Chem. Ind. 54, 255 (1935)

Nabar G. M., Padmanabhan C. V., Proc. Ind. Acad. 32 A, 212 (1950)

Naoum Ph., Nitroglycerin U. Nitroglycerinsprengstoffe, Berlín 1924, Schiess-  
u. Sprengstoffe, Dráždany-Lipsko 1927

Nägeli C., Die Stärkekörner, Zürich 1858

Nevell J., Tegt. Inst. 42, T91 (1951)

Nicolardot P., Chertier, Compt. rend. 161, 719 (1910)

Nikitin V. N., Ž. fiz. Chim. 23, 775 (1949); Vestnik Leningr. Univ. Nr. 3, 33  
(1950)

Nikitin V. N., Nikitin N. I., Chimja Drevesiny, Moskva-Leningrad 1951

Nishida, Kunststoffe 4, 81, 105 (1914)

Nisizawa, Kolloid - Z. 66, 59, 179, 317 (1931)

Nitrokemia Ipartelepek, Hung. R. T., maďarský pat. 121180 (1939); Kunz A.,  
něm. pat. 691154 (1940); Olivér S., maďarský pat. 123989 (1940)

Oguri, Takei, Fujita, J. Soc. Chem. Ind. Japan 42, 54B (1939)

Okatov A. P., Emmanuilova Z. I., Ž. prikl. Chim. 8, 1248 (1935)

Oldham J. W. H., J. Chem. Soc. 127, 2840 (1925) Ostwald Wo., Orloff H.,  
Kolloid. Z. 69, 25 (1932)

Ott E., Cellulose and Cellulose Derivatives, New York 1943

Pamfilov A. V., Šicher A. G., Šicher M. G., Kolloidnyj Ž. 4, 569, 587 (1938)

Papkov S. P., Kolloid - Z. 71, 204 (1935)

Papkov S. P., Chveleva M., Kolloid-Z. 73, 202 (1935)

Pascal P., Poudres, Explosifs, Gaz de Combat, Paříž 1925

de Pauw, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 34, 69 (1939)

Pelouze, Compt. rend. 7, 713 (1838); 23, 557, 806, 861 (1846)

Fetitpas T., J. Chim. phys. 37, 6 (1940)

Phillips A. J., J. Phys. Chem. 33, 118 (1929)

Pictet A., Reilly, Helv. Chim. Acta 4, 613 (1921)

Pictet A., Sarasm J., *Helv. Chim. Acta* 1, 87 (1918)

Pictet A., Vogel, *Helv. Chim. Acta* 10, 588 (1927)

Picton N. (Imperial Chemical Industries, Ltd.) angl. pat. 336235 (1929),  
amer. pat. 1,872.181 (1932)

Picton N., Kelland N. S., *Ind. Chemist*. 26, 79 (1956)

Piest C., *Z. angew. Chem.* 21, 2497 (1908); 22, 1215 (1909); 23, 1009 (1910)

Pincl; L., *Ind. Eng. Chem.* 22,1241 (1930)

Polanyi M., *Z. Physik.* 7, 149 (1921)

Polanyi M., Weissenberg, *Z. Physik.* 9,123 (1922)

Powell W. J., Whittaker H., *J. Chem. Soc.*123, 357 (1924)

Pšenica N., *Die Nitrierte Nesselfaser*, Lipsko-Vídeň 1921

Raczyński S., polský pat. 20924 (1935)

Rassow B., Aenelt W., *Cellulosechem.*10, 169 (1929)

Rassow B., Dörr F., *J. prakt. Chem.*108, 113, 163 (1924)

Reeves R. E., Giddens J. E., *Ind. Eng. Chem.* 39, 1303 (1947)

Ranby B. G., *Disertace*, Uppsala,1952; *Acta Chem. Scand.* 6, 101,116,123  
(1952); *Disc. Faraday Coc.*11, 158 (1951)

Robertson R., *J. Soc. Chem. Ind.* 25, 624 (1906)

Rogovin Z. A., *Prom. org. chim.* 2, G45 (1936); *Usp. Chim.* 7, 797 (1938)

Rogovin Z. A., Glazman S., *Kolloid-Z.* 76, 210 (1936); *Ž. obšč. Chim.* 8, 498  
(1938)

Rogovin Z. A., Jaszuzíska A. G., Šorygina N. N., *Ž. prikl. Chim.* 22, 865  
(1949)

Rogovin Z. A., Kondraščuk L. I., Malachov R. A., *Ž. prikl. Chim.* 23, 418  
(1950)

Rogovin Z. A., Paradnja, *Cellulosechem.*15, 32 (1934)

Rogovin Z. A.; Šlachover M., *Cellulosechem.* 14, 17, 40 (1933); *Z. angew.  
Chem.* 48, 649 (1935); *Kolloid-Ž.* 78, 224 (1937)

Rogovin Z. A., Šorygina N. N., Chimija Celulozy a jejo Sputnikov, Moskva-Leningrad 1953

Rogovin Z. A., Tichonov, Cellulosechem.15, 102 (1934)

Rogovin Z. A., Tichonov K., Maslov A., Ž. prikl. Chim.19, 659 (1946)

Rogovin Z. A., Trejvas, Šorygina, Ž. prikl. Chim. 22, 1214 (1949)

Roscoe, Ann.124, 124 (1862)

Roux, Sarrau, Compt. rend. 77, 478 (1873)

Sakurada I., J. Soc. Chem. Ind., Japan 35, B 123, B 283 (1939); 36; B 280, B 299 (1933)

Sakurada I., Nakashima T., Nakahara H., J. Soc. Chem. Ind., Japan 39, B 51 (1936)

Sakurada I., Shojino M., J. Soc. Chem. Ind., Japan 35, B 287 (1932)

Sakurada L. a spoluprac. J. Soc. Chem. Ind. Jaran 35, Suppl. 287 (1932); 36, Suppl., 306 (1933); 39, Suppl. 51 (1936)

Sandmeyer T., Ber.18, 1768 (1885);19, 858 (1886)

Sapožnikov A., Ž. russ. chim. Obšč. 35,126 (1903); Z. phys. Chem. 49, 697 (1904); 51, 609 (1905); 63, 225 (1905); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 1, 453 (1906); 3, 201 (1908); 4, 441, 462 (1909)

Sapožnikov A., Borisov, Ž. russ. chim. Obšč. 36, 836 (1904); Mém. poudres 14, 42 (1906)

Sapožniknv A., Jagiellovič V., Ž. russ. chim. Obšč. 37, 822 (1905)

Segall G. H., Purves C. B., Can. J. Chem. 30, 8G0 (1952)

Selwig, Lange, něm. pat. 64447 (1891)

Scherer P. C., Feild, Rayon Textile Monthly 22, 607 (1941)

Schieber W., Papier-Fabr. 37; 245 (1939); Z. angew. Chem. 52, 561 (1939)

Schiemann, Kühne, Cellulosechem. 15, 78, 93 (1934)

Schmid G., Rommel, Z. Elektrochem. 4.5, 659 (1939); Z. phys. chem. (A) 185, 114 (1939)

Schneider G., Ziervogel M., Ber. 69, 2530 (1936)

Schöbein C. F., Sitzungsber. Naturforsch. Ges. Basilej, 7, 26 (1846); angl. pat. 1147 (1846); amer. pat. 4874 (1846)

Schrimpf A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 14, 185 a další (1919); 15, 17 (1920)

Schulz C. R., něm. pat. 133954 (1899)

Schur M. O., D. H. McMurtrie, Paper Trade J. 127, 39, 51 (1948)

Schur M. O., Hoos B. G., Ind. Eng. Chem. 29, 26 (1937)

Smoleński K., Gazeta Cukrownicza 36, 45 (1911); Z. physiol. Chem. 71, 45 (1911); Roczniki Chemii 1, 382 (1921); 3, 86 (1923)

Sollner K., J. Phys. Chem. 42, 1071 (1938)

Spojenecké zprávy (reporty)

BIOS 1588 (Interrogation Report 596). Nitrocellulose and Cellulose Lacquers (Interrogation of A. Kraus) (1947)

CIOS XXVII-73 Manufacture of Nitrocellulose

Deutsche Sprengstoffe, Aschau, Ebenhausen

Technical Report PB 925, Explosive Plants.

DAG, Krümmel, Düneberg, Christianstadt

US Dept. of Commerce, Washington (1945)

Sponsler O. L., Dore W. H., Colloid Symposium Monograph, IV, 174, New York 1926

Spurlin H. M., Trans. Elektrochem. Soc. 73, 95 (1938)

Stark Ch., Die Kollodiumwolle, Berlin 1931

Staudinger H., Die hochmolekulare organische Verbindungen, Berlin 1932

Staudinger H., Dreher, Ber. 69, 1091 (1936)

Staudinger H., Mohr R., J. prakt. Chem. 158, 233 (1941)

Staudinger H., Sorkin M., Ber. 70, 1565 (1937)

Stern R. L. (Hercules Powder Co), amer. pat. 2028080 (1936)

Stěpanov N: A., Těchn. Sbornik 17, 73 (1906); Z. ges. Schiess-Sprongstoffw. 2, 43 (1907)

Sy, Us. J. Artill. (1903)

Syniewski W., Ber. 31,1791 (1898)

Šorygin P. P., Ber. 66,176 (1923); 67,1627 (1924)

Šorygin P. P., Chajt, Ž. obč. Chim. 7,188 (1937)

Šorygin P. P., Makarova N. N., Zemlaňska (Šorygina), Dokl. Ak. Nauk 14, 509 (1937)

Šorygin P. P., Skoblinskaja, Dokl. Ak. Nauk.14, 505 (1937)

Šorygina N. N., Ž. obč. Chim. 14, 825 (1944)

Šorygina N. N., Kefeli T., Ž. Obšč. Chim.17, 2058 (1947);18, 528 (1948)

Šorygina N. N., Kefeli T., Semečkina A., Dokl. Ak. Nauk. 689 (1949)

Taylor, Hall, J. phys. Chem: 51., 593 (1947)

Thomson J. M., Thomson W. T., angl. pat. 8278 (1903); něm. pat.172499 (1904)

Tissot, Mém. Poudres 22, 31 (1926)

Tomioka, Cell. Ind. (Tokio) 8, 19 (1932)

Tomonari T., Angew. Chem. 43, 126 (1932); 46, 269 (1933); 47, 47 (1934)

Tomonari T., Trogus, Hess K., Angew. Chem. 45, 99 (1932)

Trillat J. J., Compt. rend.191, 654 (1930);194,1922 (1932); Trans. Faraday Soc. 29, 85 (1933); J. Chim. phys. 31,125 (1934)

Trogus C., Cellulosechem.15, 104 (1934)

Uchatius, podle Worden-Technology of Cellulose esters I, 1918, 1923

Unruh C. C., Kenyon, J: Am. Chem. Soc. 64, 127 (1942)

Urbański T., Roczniki Chemii 14, 944 (1934)

Urbański T., Cieślak, VI. Congrès Intern. Industries Agricoles, Budapešt 772 (1939)



Urbański T., Golofit J., VI: Congrès Intern. Industries Agricoles, Budapešť 771 (1939)

Urbański T., Hackel J., viz J. Hackel (1932)

Urbański T., Hackel J., VI. Congrès Intern. Industries Agricoles, Budapešť, 766 (1939)

Urbański T., Kapuściński Z., VI. Congrès Interh. Industries Agricoles, Budapešť, 769 (1939)

Urbański T., Kolaczkowska M., viz M. Kolaczkowska (1935)

Urbański T., Malendowicz, Roczniki Chem.18, 856 (1933)

Urbański T., Szypowski, Roczniki Chem.19, 387 (1939)

Vajdafy, něm. pat. 350480 (1922)

Vandoni R., Mém. poudres 26, 303 (1934-1935)

Vender, Gazz. chim. ital. 46, II, 97 (1915)

Vieille P., Compt. rend. 95, 132 (1882); Mém. poudres 2, 212 (1884-1889)

Volhnert B., Makrom. Chem. 6, 78 (1951)

Waele A., J. Oil Colour. Chem. Assoc. 22, 65 (1939)

Wannow, Kolloid-Z.102, 29 (1943)

Wasmer A., Mém. poudres 28, 171 (1938)

Wächtter M., Kolloidchem. Beihefte 20, 157 (1924)

Wehr W., Kolloid-Z. 88,185, 290 (1939)

Wehrhahn B., podle Brunswiga H., Chem. Z.17,1004 (1893)

Wiggam D. R., J. Phys. Chem. 35, 536 (1931)

Will W., Mitt. Zentralstelle wiss.-techn. Untersuch. Neubabelsberg, 2, (1900); 3, (1902); 4, (1904)

Will W., Lenze F., Ber. 31, 87 (1898)

Wlostowska W., Chemia Weglowodanów, Varšava 1933

Wodjakov L. T., Dokl. Inst. Chim. Techn. Kirova, Kazaň 61 (1940)

Wolff, Rosen, Z. phys. chem. (B) 7, 17 (1930)  
Wolfrom M. L., Bower, Maker, J. Am. Chem. Soc. 73, 874 (1951)  
Worden E. Ch., Technology of Cellulose Esters  
Wrocławski J., polský pat. 26464 (1938)  
Zajdes A. L., Sinickaja I. G., Dokl. Ak. Nauk 80, 213 (1951)  
Žerebov L. P., Bumažnaja Prom. 6, 387 (1927)

**SOLI KYSELINY DUSIČNÉ, CHLOREČNÉ, CHLORISTÉ ATD.**

Aubry, Mém. poudres 25, 189 (1932-1933)  
Berthelot M., Sur la force des matières explosives. Paříž 1883  
Bouchennet A., Bull. [5], 5, 715 (1938) Compt. rend. 202, 1437 (1936)  
Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. 51, 599 (1915)  
Butchart A., Whatstone J., Discuss. Faraday Soc. 5, 254 (1949)  
Daniel J., Dictionnaire des matières explosives, 694, Paříž 1902  
Davis T. L., J. Am. Chem. Soc. 43, 2234 (1921)  
Dubowitski A. M., Chim. Referat. Ž. 88 (1940)  
Foss M. E., Hirst E. L., Jones J. K. N., Springall H. D., Thomas A. T.,  
Urbański T., J. Chem. Soc. 624; 1691 (1950)  
Frankenheim M. L., Pogg. Ann. 93, 18 (1854)  
Gaensa, něm. pat. 54429 (1890)  
Galhaar, Teknish Tidsk. podle Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 11, 166 (1916)  
Gérard, franc. pat. 350371 (1904)  
Glasner A., Makovsky A., Bull. Rss. Council Israel 3, 89 (1953)  
Hahn Walter, Ber. 64, 1531 (1921)  
Hantke, Angew. Chem. 60, 473 (1937)  
Hassel O., norský pat. 57831 (1936)

Hendricks S. B., Posnjak E., Kracek F. C., J. Amer. Chem. Soc. 64, 2765 (1932)

Hodgkinson, J. Soc. Chem. Ind. 32, 519 (1913)

Hofmann A. W.; Ber.1, 146 (1868)

Choisy, franc. pat. 332805 (1903)

Jänecke E., Hannacher H., Rolfs E. Z. anorg. Chem. 206, 357 (1932)

Jousselin, Bull. (2), 34, 497 (1880)

Kast H., Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921

Kast H., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 20, 21, Sonder Beilage (1925-1926)

Kast H., Haid A., Meyer K., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 21, 205 (1926); 22, 6, 30, 56, 77, 99, 131 (1927)

Knudsen, Ber. 47, 2694 (1914)

Laffitte P., Parisot A., Compt. rend. 206, 1516 (1936)

Le Roux A., Mém. poudres 35, 121 (1953)

Lundsgaard Ch. S. J., něm. pat. 387624 (1924)

Marckwald, něm. pat. 309297 (1916)

Médard L., Mém. poudres 36, 93 (1954)

Minjovič M. A., Soli azotnoj kisloty, Moskva-Leningrad 1946

Muraour H., Wohlgemuth, Chim. et. Ind. 36, 472 (1936)

Muraour H., Aunis G., Mém. poudres 26, 91 (1932-1933)

Naoum Ph., něm. pat. 499403 (1928)

Naoum Ph., Ulrich H., něm. pat. 500407 (1929); 513653 (1930); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 27, 184 (1932)

Parisot, Thésés, Nancy 1939

Patart G., Mém. poudres 13, 153 (1905-1906)

Perelmann S., Klevke V. A., Ž. chim. prom.17, 23 (1940)

Report BIOS 1720 Dicyandiamide Production (1947)

Robertson A. J. B., J. Soc. Chem. Ind. 67, 221 (1948)

Salvadori, Gazz. Chim. ital. 37, (II), 32 (1907)

Saunders H., J. Chem. Soc. 121, 698 (1922)

Siewert, Z. ges. Naturw. 19, 11 (1862)

Spallino R., Ann. Chim. Applic. 1, 435 (1914)

Stahler, něm. pat. 288114, 290999 (1915)

Stephenson C. C., Bentz D. R., Stevenson D. A., J. Am. Chem. Soc. 77, 2161 (1955)

Taylor J., Sillitto G. P., Third Symposium on combustion and flame and explosion phenomena, 572, Wisconsin, 1948, Baltimore Williams and Wilkins (1949)

Urbański T., Kapuściński Z., Wojciechowski W., Wiadomości Techniczne Uzbrojenia IV, 35 (1935)

Urbański T., Kowalski W., nepublikovaná práce (1938)

Urbański T., Skrzynecki J., Roczniki Chemii 16, 353 (1936)

Volfkovič S. I., Rubinčik S. M., Kožin V. M., Izv. Ak. Nauk SSSR 209 (1954)

Whatstone J., Discuss. Faraday Soc. 5, 261 (1949); Ind. Eng. Chem. 14, 2663 (1952)

Wilson G. L., Miles F. D. Trans. Faraday Soc. 40, 150 (1944)

## REJSTŘÍK

### A

acetaldehyd  
acetát cellobiosy  
- cellodextrinu  
aceton  
acetylglucerindinitrát  
alkalixelulosa  
aminoguanidin  
amylopektin  
amylosa  
amylum solubile  
anhydrid enneaheptitu  
-  $\beta$ -D-glukopyranosy  
anisotropie  
araban  
arabinosa  
aspergillus  
asplit

### B

balistit  
bavlna  
- kolodiová  
benzaldehyd

dekanitrát celulosy  
DGDN  
diallylpentaerythrit  
diallylpentaerythritdinitrát  
diazodinitrofenol  
dibromethan  
diethanolamin  
diethanolnitramindinitrát  
diethylenglykol  
diethylenglykoldinitrát  
diethylenglykolmonoperchlorát  
difenylamin  
difenyldisulfid  
diglycerin  
diglycerinether  
diglycerintetranitrát  
diglycerylether pentaerythritu  
diglykoldinitrát  
dihydroxypropylamin  
dichlorethan  
dichlorethylen  
dichlorhydrinmononitrát  
dichlormethylether  
dimethyldifenylmočovina

|                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| benzen                     | 2,3-dimethylglukosa                 |
| benzylalkohol              | 2,6-dimethylglukosa                 |
| benzylnitrát               | dimethylolnitroethandinitrát        |
| 1,2,3-butantriol           | dimethylolnitropropandinitrát       |
| 1,2,4-butantriol           | dimethylpentaerythrit               |
| 1,2,3-butantrioltrinitrát  | DINA                                |
| 1,2,4-butantrioltrinitrát  | dinitrát celulosy                   |
| 1,3-butylenglykol          | 1,6-dinitrát triacetylglukosy       |
| 1,3- butylenglykoldinitrát | 1,6-dinitrát 2,3,5-trimethylglukosy |
| n-butylnitrát              | dinitrát xylanu 247                 |
| butyraldehyd               | dinitrobenzen                       |
| <b>C</b>                   | dinitroglykol                       |
| cellobiosa                 | dinitrochlorhydrin                  |
| celuloid                   | dipentaerythrit                     |
| celulosa                   | dipentaerythrithexanitrát           |
| - dřevná                   | diperchlorát hexamethylentetraminu  |
| cyklohexanol               | DNDG                                |
| cyklohexanon               | dodekanitrát celulosy               |
| cyklopentanon              | dulcithexanitrát                    |
| <b>D</b>                   | dusičnan amonný                     |
| dávkovač                   | - fluoru                            |
| DEGN                       | dusitan draselný                    |
| <b>E</b>                   | dvojchroman amonný                  |
|                            | dynamit hlinkový                    |
|                            | - nezamrzavý                        |
|                            | hexamethylentetramindinitrát        |

endekaničrát celulosy  
enneaničrát celulosy  
epichlorhydrin  
erythrit  
erythrittetranitrát  
ethanolamindinitrát  
ether  
ethylacetát  
ethylalkohol  
ethylen  
ethylendiamindinitrát  
ethylendiamindiperchlorát  
ethylenglykol  
ethylenglykoldinitrát  
ethylenglykolmononitrát  
ethylenchlorhydrin  
ethylenoxyd  
ethylchloristan  
ethylchlornan  
ethylidenmethylglykosid  
ethylidenmethylglykosiddinitrát  
ethylnitrát

## **F**

fenol  
fenylmerkaptan  
fenylmethan  
fluorid křemičitý

hexaničrát celulosy  
-  $\alpha$ -diamylosy  
- inositu  
- kvebrachitu  
-  $\beta$ -triamylosy  
hexogen  
holendr  
hydrazin  
hydrazindinitrát  
hydrazinnitrát  
hydrocelulosa  
hydroxyaceton

## **CH**

chinon  
chinonoxim  
chlordinitrobenzen  
chllorečnan amonný  
- draselný  
- ethylendiaminu  
- hydrazinu  
- sodný  
chlorhydrin  
chlorhydrindinitrát  
chlorhydrinmononitrát  
chlorhydrinmonoperchlorát  
chloristan amonný  
- anilinu

- sodný  
fluorokřemičitan sodný  
formyldinitroglycerin  
formylglycerindinitrát  
 $\alpha$ -fruktosa  
fural

## **G**

galaktosa  
glukopyranosa  
glukosa  
glycerin

- dynamitový
- fermentační

glycerindinitrát

- příprava

glycerinmononitrát  
glycerintrinitrát  
glycerylether pentaerythritu  
glycid  
glycidnitrát  
 $\alpha$ -glykoheptosa  
glykol  
glykolát draselný  
glykoldinitrát  
guanidinhydrochlorid  
guanidinnitrát  
- výroba

- dikyandiamidu  
- draselný  
- fenylendiaminu  
- guanidinu  
- hydrazinu  
- chinolinu  
- methylaminu  
- naftylaminu  
- p-nitranilinu  
- nitrochinolinu  
- pyridinu  
- tetrazenu

chlortrinitrobenzen

chroman hexamethylentetraminu

## **I**

indol  
isobutylen  
isopropylalkohol  
isopropyljodid  
isopropylnitrát

## **K**

karboxymethylcelulosa  
kyselina algová  
- celluronová  
- dihydroxymáselná  
- glykolová



## H

hemicelulosa

heptanitrát celulosy

-  $\beta$ -methylcellobiosidu

- odpadní

- pektinová

- pikrová

- pyrohroznová

šťavelová

kysličník chloričitý

## L

laktosa

levoglukosan

lignin

linters

## M

maltosa

manganistan amonný

manna

mannan

mannit

mannithexanitrát

- chloristá

- chromová

- jablečná

- malonová

- manganistá

nitroamylopektin

nitroamylosa

nitroanisol

nitrobenzen

nitrocelulosa

- dynamitová

- struktura

- vlastnosti

- výroba

nitrodichlorhydrin

nitrodipenta

nitroerythrit

$\beta$ -nitroethylnitrát

nitroglycerin

- vlastnosti

- výroba

nitroglycid

nitroglykol

nitroguanidin

nitrohydren

|                                  |                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| mannitpentanitrát                | nitroinosit                          |
| mannittetramin                   | nitroisobutylglycerin                |
| mannittetranitrát                | nitroisobutylglycerintrinitrát       |
| mannosa                          | - vlastnosti                         |
| $\alpha$ -mannosa                | nitrokvebrachit                      |
| merilius domesticus              | nitromannan                          |
| methan                           | nitromléčnan pentaerythrittrinitrátu |
| methylalkohol                    | $\alpha$ -nitronaftalen              |
| methylamin                       | nitropenta                           |
| methylaminnitrát                 | nitropentaerythrit                   |
| methylglykoldinitrát             | nitrosofenol                         |
| methylglykoldinitrát             | nitrosylchlorid                      |
| methylhexamethylentetraminnitrát | nitroškrob                           |
| methylmethakrylát                | - struktura                          |
| methylmethakrylátglykoldinitrát  | - vlastnosti                         |
| methylnitrát                     | - výroba                             |
| methylpentaerythrit              | nitrotoluen                          |
| micela                           | nitroxylan                           |
| míchání                          | NP                                   |
| monilia                          |                                      |
| monoallylpentaerythrit           | <b>O</b>                             |
| monoallylpentaerythrittrinitrát  | odstředivka                          |
| monobenzoan pentaerythritu       | oktanitrát celulosy                  |
| monoethanolamin                  | oktanitrát $\alpha$ -tetraamylosy    |
| mononitrát celulosy              | oxycelulosa                          |
| mononitrobenzoan pentaerythritu  |                                      |
| <b>N</b>                         | <b>P</b>                             |
|                                  | paraformaldehyd                      |

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| niperyth                         | pentaerythrit                             |
| nitrát dialdehydcelulosity       | pentaerythritacetát                       |
| - diethanolamindinitrátu         | pentaerythritacetáttrinitrát              |
| - ligninu                        | pentaerythritdiacetát                     |
| - močoviny                       | pentaerythritdiglyceryletherhexanitrát    |
| - monoethanolaminnitrátu         | pentaerythritdichlorhydrin                |
| - nitromethylhydroxymethyletheru | pentaerythritdimethyletherdinitrát        |
| - pektinu                        | pentaerythritdinitrát                     |
| - triethanolamintrinitrátu       | pentaerythritformiát                      |
| - trinitrohydroxyethylbenzenu    | pentaerythritmonoglyceryletherpentanitrát |
| nitrátor                         | pentaerythritmonomethylethertrinitrát     |
| <br>                             | <br>                                      |
| pentaerythritosa                 | tetramethylolcyklopentanontetranitrát     |
| pentaerythrittetraacetát         | tetranitrát celulosity                    |
| pentaerythrittetranitrát         | - dioxamidu                               |
| - vlastnosti                     | - $\alpha$ -methylglukopyranosidu         |
| - výroba                         | - methylglukosidu                         |
| pentaerythrittriacetát           | tetranitrodiglycerin                      |
| pentaerythrittrinitrát           | tetranitromethan                          |
| pentanitrát anhydroenneaheptitu  | tetrazen                                  |
| - celulosity                     | tetryl                                    |
| - tetramethylolcyklohexanolu     | toluen                                    |
| - tetramethylolpentanolu         | traxinus ornus                            |
| pentrit                          | trehalosa                                 |
| perchlorát hexamethylentetraminu | trhací olej                               |
| PETN                             | triacetylglukosa                          |
| polyglycerin                     | triethanolamin                            |

polyuronidy  
polyvinylnitrát  
1,2-propandiol  
propionaldehyd  
n-propylnitrát  
pyridin  
pyroglycerin  
pyrol  
pyroxilin

## **R**

rafinosa  
ramnosa

## **S**

sacharosa  
separátor  
siřičitan sodný  
sorbit  
sorbithexanitrát  
sušárna  
střelná bavlna  
styren

## **Š**

škrob

## **T**

triethylenglykol  
triethylenglykoldinitrát  
triglycerin  
triglykol  
trimethylenglykol  
trimethylenglykoldinitrát  
trimethylglukosa  
trimethylolpropan  
trinitrát celulosy

- ethylxylopyranosidu
- ethylxylosidu
- fruktosanu
- galaktosanu
- glukosanu
- sorbosanu
- trimethylolethanu
- trimethylolpropanu

trinitrofenoxyethanol  
trinitrofenoxyethylnitrát  
tritrol  
trojchroman amonný  
tylosa

## **V**

vařák  
vinylacetát  
viskosita

ten

tetramethylamoniumnitrát

tetramethylglukosa

tetramethylolcyklohexanon

tetramethylolcyklohexanontetranitrát

tetramethylolcyklopentanon

**X**

xylan

xylen

xyloidin

xylosa