BIBLIOTECA DE CIENCIAS EXACTAS UNIVERSIDAD DE MURCIA

Contribución al estudio de algunos Gelatinizantes - Estabilizantes de Nitrocelulosas

Por el Profesor
DR. A. SOLER

PARTE TEÓRICA

La Nitrocelulosa, substancia obtenida mediante esterificación de las funciones alcohólicas de la macromolécula celulósica, es un producto de estructura fibrosa, análogamente a la Celulosa original y de composición heterogénea; heterogeneidad debida, tanto a las variaciones en el valor de n en la fórmula

$$(C_6\ H_{10}\ O_5)_n$$

de forma, que en una muestra dada existe una amplia gama de valores de n como en el grado de esterificación de cada macromolécula. Por una y otra causa, la fórmula:

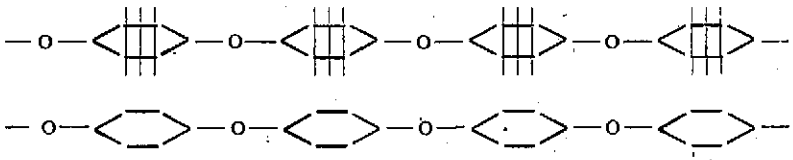
$$[C_6\ H_{10-x}\ O_{5-x}\ (ONO_2)x]\ n \quad ;\ x \leq 3$$

que se llegará a determinar en un producto nitrado en una sola operación por determinación del peso molecular (por ej., por métodos viscosimétricos) y del contenido en grupos $-ONO_2$, será la expresión de un valor medio.

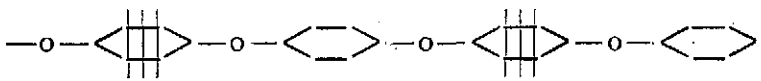
UNIVERSIDAD DE MURCIA

Esta heterogeneidad aumenta si se tiene en cuenta que en una molécula dada, cada grupo glucósico puede estar diversamente esterificado. El problema de la formulación de las Nitrocelulosas complejas se simplifica ordinariamente, considerándolas como una mezcla de diferentes ésteres nítricos de restos de glucosa (mono—, di— y tri—) tomando como molécula fundamental $C_6\ H_{10}\ O_5$ o de restos $C_{24}\ H_{40}\ O_{20}$, constituidos por cuatro moléculas de Glucosa en encadenamiento celobiósico, como se suele indicar en las Nitrocelulosas industriales, para obtener una mayor elasticidad en el grado de nitración.

Herzog (1), supone que las llamadas Nitrocelulosas técnicas están constituídas por una mezcla de restos de glucosa ligados por valencias principales, en alguna de las cuales está cada uno de dichos restos completamente esterificados (trinitrato), mientras que las otras son sencillamente moléculas celulósicas inalteradas: según el A, se las puede representar esquemáticamente así:



Por el contrario, Trillat (2) de acuerdo con las reacciones coloidales fenómenos de solubilidad y fraccionamientos, de dichas Nitrocelulosas y sobre todo por los resultados obtenidos en el estudio röntgenográfico, propone una mezcla de cadenas en las que hay un número variable de restos glucósicos esterificados, junto a otros inalterados:



Las Nitrocelulosas se caracterizan físicamente por su estructura amorfa macroscópica, se ha encontrado mediante

UNIVERSIDAD DE MURCIA

difracción con rayos X y electrónicos (3), (4) y (5) una periodicidad que indica una estructura cristalina: por su insolubilidad en el agua, a pesar de su retención (higroscopicidad) por los grupos por fuerte acción coordinativa (HO) (6); fácil solubilidad en los disolventes orgánicos: éter-alcohol, acetona, ésteres de ácidos orgánicos y minerales, furfurol, etc., disoluciones que con arreglo al criterio de STAUDINGER (7) y a causa de la elevada complicación de las moléculas dispersas (no micelas) deben considerarse como coloidales.

La solubilidad en los disolventes citados depende del grado de nitración este se puede designar, bien por el tanto por ciento de N. combinado en el éster nítrico, bien por lo que es equivalente, por el número de grupos $-ONO_2$ correspondiente a cada resto tetraglucósico. Así tenemos:

1.°—Para un contenido en N. superior al 13 % (11 a 12 grupos nítricos) se obtiene un producto insoluble en el éter-alcohol de 56°, pero soluble en presencia de Nitrocelulosa soluble directamente y en acetona.

2.°—Para un contenido entre 11, 15 y 11,59 % (de 8 a 9 NO_3) la Nitrocelulosa es perfectamente soluble en éter de 56°, acetona, etc.

3.°—Para 7 grupos NO_3 (10, 18 %), la Nitrocelulosa es soluble en el alcohol de 95°.

4.°—Para menores grados de nitración, la solubilidad en los disolventes orgánicos disminuye.

Los productos de los grupos 3.° y 4.° no tienen aplicaciones industriales.

Químicamente están caracterizadas por una gran inestabilidad, tanto propiamente química (saponificación del éster), como térmica, que si bien en el segundo caso determina una de las aplicaciones más importantes de esta substancia (explosivos rompedores y pólvoras propulsoras), en principio es perjudicial, tanto durante el almacenaje de dichas pólvoras y explosivos, pues una descomposición indeseable podría dar lugar a grandes catástrofes,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

como en el manejo y conservación de otros productos industriales que utilizan Nitrocelulosa, entre los que se destaca el celuloide.

El mecanismo de la descomposición de las Nitrocelulosas ha sido estudiado por DESMAROUX (8), sometiéndolas a calentamiento a temperatura moderada en presencia de ácido nítrico diluído, de sus investigaciones, deduce la presencia de tres procesos de descomposición:

1.°—Saponificación de los grupos éster nítrico.

2.°—Hidrólisis de las cadenas de restos de glucosa unidas por un átomo de O.

3.°—Destrucción del núcleo por combustión.

Los dos primeros procesos marchan paralelamente y con intensidades casi idénticas durante el período inicial de calentamiento, mientras que el tercero no aparece más que cuando la Nitrocelulosa está fuertemente hidrolizada y disuelta en el ácido diluído; por ello, no se la ha de tener en cuenta en un estudio sobre la protección de las Nitrocelulosas y productos con ellas elaborados.

La sensibilidad a la descomposición es mayor cuando la Nitrocelulosa se encuentra con su estructura inicial, que cuando se halla dispersa coloidalmente, en forma de sol o gel en un disolvente; por ello, desde antiguo (VIEILLE y BERTHELOT en 1884) se utiliza en esta forma: alcanfor en el celuloide, éter-alcohol o acetona en las pólvoras sin humo y más modernamente en nitroglicerina o nitroglicol, aunque este último tiene el inconveniente de su fácil volatilidad que determina un control difícil de la constancia de la composición de la mezcla a obtener.

Como se ha dicho entre los dispersantes de la Nitrocelulosa se utilizaban hace años en la industria, casi exclusivamente la mezcla éter-alcohol y la acetona en las pólvoras sin humo; en la del celuloide, alcanfor en alcohol y en la de lacas y barnices, este es casi exclusivamente, acetato de amilo. Limitándonos a la primera aplicación, se ve que los dos líquidos son volátiles; para preparar el gel se parte de

UNIVERSIDAD DE MURCIA

una Nitrocelulosa, mezcla de dos o más productos de diferentes grados de nitración medio, unos bajos (aproximadamente 12,01 °/₀) y otros altos (aprox. 13,4 °/₀ de N.); una vez moldeado el gel obtenido se somete a un secado en el que se elimina la casi totalidad del disolvente, hasta quedar con un 1 °/₀ aproximadamente, pero el producto así obtenido no puede considerarse como un gel completo, ya que según PETITPAS (9) se estabiliza la estructura interna del gel, solo cuando la fracción molar del gelatinizante líquido es de 0,5 (contando como unidad molecular la glucosa), se precisaría para ello, un contenido en acetona del 7,7 °/₀, aunque este número tal vez sea exagerado, su diferencia con el 1 °/₀ es demasiado grande para admitir un estado completo de gelatinización que, si bien podrá existir en el producto recién elaborado, no será estable y por ello se producirá una retrogradación con efecto térmico positivo, que a su vez, por catalizar la descomposición del éster puede dar lugar a fenómenos de inflamación y que por otra parte conduce a una Nitrocelulosa amorfa de más facil autodescomposición.

La influencia que sobre la estabilidad de una Nitrocelulosa ejerce su constitución física, gelatinización más o menos perfecta, fué ya expuesta por DUCLAUX (10) en 1925, el cual utilizó para determinar la estabilidad por primera vez datos físicos (viscosidad y densidad) e indicó las ventajas que en el mantenimiento de un estado físico constante ofrecen los disolventes poco volátiles y homogéneos, respecto de los volátiles y heterogéneos.

Posteriormente se empleó como medio dispersor la nitroglicerina (corditas), pero no sola, sino acompañada de un disolvente volátil; acetona principalmente, que si bien facilita el proceso de elaboración tiene el inconveniente de que es muy dificil de eliminar por completo, por lo tanto, para llegar a una composición constante ha de transcurrir largo tiempo, simultaneamente se presenta el mismo fenómeno citado antes, de una desgelatinización con des-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

prendimiento de calor y exudación, agravada por la poca estabilidad química, térmica y al rozamiento de la Nitroglicerina.

Este inconveniente se ha evitado en la Industria moderna eliminando el disolvente volátil y consiguiendo resolver el problema del moldeado de la masa sólida gelatinizada obtenida por paso a través de cilindros girando en sentidos opuestos y calentados a temperaturas próximas a 90° interiormente, mediante prensas de gran resistencia (se alcanzan presiones del orden de 200 atmósferas) también calentadas interiormente. Pero más que la solución del problema mecánico, ha influido en el creciente desarrollo de la fabricación de pólvoras de Nitrocelulosa-Nitroglicerina sin disolvente volátil el hallazgo de ciertas substancias, que siendo a su vez disolventes gelatinizantes de la Nitrocelulosa, facilitan añadidas en pequeña proporción la dispersión por parte de la Nitroglicerina, hacen la masa más fácilmente moldeable y sobre todo, estabilizan el gel, no produciéndose por lo tanto, las perturbadoras retrogradaciones antes citadas. Al mismo tiempo resulta una masa perfectamente homogénea, condición que Olsen (11) considera precisa para la obtención de una fuerza balística regular en las pólvoras sin humo.

Antes de hablar de estas substancias expondremos de manera sucinta el estado actual del concepto «gelatinización referido a la Nitrocelulosa».

Se ha estudiado por distintos investigadores el mecanismo de la absorción de la acetona por la Nitrocelulosa, empleando unos, métodos térmicos (fijación de la acetona a diferentes tensiones de vapor por la Nitrocelulosa), otros viscosimétricos y por último, los restantes, mediante difracción con rayos X, con objeto de llegar a establecer si en realidad se forman compuestos dobles entre ambas substancias o si solo se trata de una mera absorción.

Los resultados son muy variados y como no es caso de exponer los detalles de cada trabajo y menos de discutirlos,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

nos limitaremos a hacer un resumen de las conclusiones a que llegan.

Entre los partidarios de una combinación entre Nitrocelulosa y gelatinizante se encuentran: HESS y colaboradores (12), DESMAROUX (13) y M. MATHIEU (14).

HESS se limita a admitir la existencia de un compuesto en la relación estequiométrica 3 moles de acetona por un grupo fundamental C_6, compuesto que aun posee estructura fibrosa, pero que por adición de pequeñas cantidades de disolvente pasa bruscamente al estado de disolución completa; los röntgenogramas obtenidos a partir del producto que resulta por precipitación (adición de ligroína) muestran según los A. A. agudos diagramas Debye-Scherrer que corresponden a dicho compuesto. Sobre los puntos de unión de ambas substancias, preveen que interviene el grupo *CO* de la acetona, pero no se atreven a indicar el de la Nitrocelulosa. No estudian la influencia del grado de nitración.

DESMAROUX, cree, que el gelatinizante se fija sobre los grupos *OH* de forma análoga a como supone WILL (6) que se produce la hidratación, que esta fijación sería de carácter selectivo, verificándose en primer lugar sobre los grupos alcohólicos más próximos a los ONO_2, de forma que el carácter fuertemente ácido (electronegativo) del NO_2 se ve restringido, impidiéndose que el radical *OH* de reacciones de esterificación con los vapores ácidos que pueden originarse en la citada descomposición del éster nítrico; la saturación se produce cuando una molécula de gelatinizante está fijada por un anillo de glucosa. A pesar de que trabaja con dos Nitrocelulosas de muy diferente grado de nitración no encuentra diferencias apreciables entre las cantidades de acetona retenida por ambas a diferentes valores de la relación H/H_0 (H—tensión de vapor de la acetona en mezcla con aceite de ricino, H_0—tensión de vapor, pero sola y a la misma temperatura).

MATHIEU, por último, llega a la conclusión, de que al-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

canzada una determinada concentración de gelatinizante sobreviene el derrumbamiento de la estructura cristalina, formándose un gel, lo que tiene lugar cuando el número de moléculas fijadas es igual al de radicales nitrogenados, ya que al ser taponados los grupos NO_2 por el CO del gelatinizante quedará eliminada la cohesión entre dichos grupos NO_2 de diferentes cadenas, pues entre los CH_2—que ahora quedarán en contacto no existe acción alguna. Los röntgenogramas en que se basa MATHIEU para llegar a estas conclusiones, son según él mismo, muy confusos. Por otro lado, no deja de ser muy extraña esta apetencia de los grupos NO_2 de carácter cordinativo «nulo» habiendo en la molécula de Nitrocelulosa grupos OH, que precisamente poseen fuerte acción coordinativa.

Por el contrario, JENKINS y BENNETT (15), GUIA y GUASTALLA (16) y Mc. BAIN y colaboradores (17) no admiten la formación de combinaciones moleculares entre gelatinizante y Nitrocelulosa. Los primeros, determinan la cantidad de acetona absorbida por Nitrocelulosa de diferentes grados de nitración, encontrando un máximo para la de contenido en N. 12 °/₀ (sin tomar en cuenta algunos valores anormales).

GUIA y GUASTALLA, miden las viscosidades en diferentes disolventes de mezclas de Nitrocelulosa-gelatinizantes (centralita y acetil-celulosa) y deducen de sus resultados que no se puede dar ninguna conclusión sobre la formación de compuestos moleculares entre el éster nítrico y los gelatinizantes y que las relaciones entre estas substancias pertenecen por completo al dominio de la química coloidal.

Finalmente, Mc. BAIN, no encuentra ningún punto especial al estudiar la función: líquido retenido por la Nitrocelulosa—presión de vapor; sino que por el contrario, halla que es una función continua, en la que se cumplen las leyes de la absorción a presiones relativamente bajas; aunque según él, no se puede admitir ninguna de las hipótesis:

Absorción.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE HISTORIA MEDIEVAL
FACULTAD DE FILOSOFÍA Y LETRAS
UNIVERSIDAD DE MURCIA

Equilibrio químico heterogéneo.
Condensación capilar

por sí solas; parece ser el factor predominante la verdadera absorción, más bien, una preabsorción del tipo de Langmuir.

Como se ve, este asunto está aun lejos de ser aclarado; en la parte experimental se exponen algunos resultados y consecuencias de ellos, que sin llegar a la precisión de MATHIEU, creemos que resultan una pequeña contribución a la hipótesis de un compuesto molecular. Pero siendo este punto algo desviado del objeto principal del presente trabajo, no se entra en investigaciones más profundas, dejándolo para un trabajo en preparación sobre Nitrocelulosa parcial y gradualmente gelatinizada.

La adición a los dos tipos de substancias citadas como componentes de las pólvoras: parte activa (nitrocelulosa, sola o acompañada de nitroglicerina, nitroglicol, nitroderivados aromáticos o algunas oxisales inorgánicas) y disolvente, de un tercer tipo, los llamados estabilizantes, es cuestión relativamente antigua.

En las pólvoras a base únicamente de Nitrocelulosa y en las que a esta substancia acompaña Nitroglicerina, elaboradas en presencia de un disolvente volátil, el papel del estabilizante es únicamente de orden químico, fijación de los óxidos de N. liberados en la descomposición espontanea del éster nítrico, descomposición de la que son factores coadtuantes, la luz, el calor, la humedad, la presión y la acción catalizadora de los mismos productos de la descomposición; pero el estabilizante no se ha de limitar solo a fijar los óxidos de N. liberados, sino que ha de dar con ellos productos estables y no ácidos, por ello, el alcohol amílico que se empleó durante corto tiempo en las pólvoras BAM. fundándose en la formación del nitrito de amilo (el ácido nítrico es fijado por el etanol residual dando nitrato de etilo, que por su gran volatilidad se elimina rápidamente) fué enseguida desechado, ya que dicho éster se oxida espontáneamente, dando ácido valeríanico y vapores

UNIVERSIDAD DE MURCIA

nitrosos de nuevo libres y uno y otros catalizan la descomposición.

La vaselina también se ha utilizado (18), la fijación de los óxidos de N. se hace en los dobles enlaces, formándose nitrositos, nitrosatos y derivados dinitrados según MONTI, DINELLI y BUCCI (19), por ello, interesa emplear una vaselina rica en dobles enlaces.

Pero la substancia que más se ha empleado, muy por encima de las citadas (durante muchos años casi exclusivamente) ha sido la difenil-amina (pólvoras B. D.). Su papel es también solo de aceptor de óxidos de N. formándose derivados nitrosados y nitrados, entre los cuales han sido reconocidos, las fenil-nitrosamina y dinitro-difenil-amina y este último en pólvoras muy fuertemente averiadas. Pero esta substancia tiene un importante inconveniente, ella provoca según MURAOUR (20) una acción reductora respecto del éster nítrico, con formación de éster nitroso más inestable, reducción que es catalizada por sales metálicas, particularmente las cúpricas, pero que en presencia de Nitroglicerina y ausencia de dichos agentes catalizadores, también es muy intensa.

LECORCHET y JOVINET (21), cinco años antes que MURAOUR explicaron la incompatibilidad entre la difenilamina y las pólvoras con Nitroglicerina por la débil función básica de la primera que saponifica a la segunda, éster menos estable que la Nitrocelulosa, claro es, que si este fuese el mecanismo de la reacción, sería de esperar que ese mismo caracter básico de la difenil-amina neutralizaría el NO_3H que no actuase inmediatamente como nitrante. Por ello nos parece preferible la primera teoría.

Aun antes de haber sido demostrada esta acción por MURAOUR había sido desplazada la difenil-amina por otras substancias (aun en las pólvoras de Nitrocelulosa exclusivamente) que poseen también fuerte acción fijadora de los óxidos de N, ellas pertenecen a los grupos de derivados arílicos de la urea y ácido carbámico: ureínas (22), uretano

UNIVERSIDAD DE MURCIA

(23) y aril-carbamatos alcalinos; aunque han sido propuestas e investigadas otras aminas aromáticas (anilina, trifenil-amina, acetil-xilidina, etc.) solo han quedado en el papel, no habiendo alcanzado aplicación, ya que poseen las mismas desventajas que la difenil-amina y ninguna ventaja sobre ella.

Por el contrario, las ureínas y uretanos, como se dice arriba, han desplazado a la difenil-amina, y de ellas las que han encontrado una mayor aplicación en las pólvoras de Nitrocelulosa son: las Centralitas I y II—dietil—y dimetil —difenil—ureas respectivamente, las cuales dan según BECKER y HUNOLD (24) en el proceso de nitración derivados dinitrados, aunque LECORCHÉ y JOVINET (21) creen que se forma mono-nitrocentralita y para nitroso-etil-fenil-amina, esta última, previo un proceso de hidrólisis con liberación de etil-anilina, producida a medida que la pólvora va quedando ácida. Pero estas substancias realizan un nuevo papel, por mucho más importante que el citado, ellas son capaces de gelatinizar la Nitrocelulosa; las líquidas a la temperatura ordinaria, las sólidas por encima de su punto de fusión o en mezcla con otras, de forma a obtener una temperatura de fusión más baja, también a la temperatura ordinaria; pero aun obtenido el gel a la temperatura elevada (80 - 90° C.) (para la Centralita I. de punto de fusión próximo a 82° C.) es perfectamente estable a la ordinaria.

Por otra parte, no hay peligro de desgelatinización por eliminación expontánea del gelatinizante, ya que estos no son volátiles. En la práctica no se emplean solas, pues para una gelatinización completa se precisaría una proporción muy elevada (algo más que de Nitrocelulosa) y ello daría lugar a una fuerte disminución de las propiedades explosivas, sino que se añaden a la mezcla Nitrocelulosa-Nitroglicerina, antes de someterla al proceso mecánico de laminado, en este caso entran en una proporción máxima del 7 % y claro es, ellas no hacen más que ayudar a la Nitroglicerina en su acción dispersante respecto de la Nitrocelulosa,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

pero esta ayuda no es simplemente aditiva por sus propios poderes gelatinizantes, sino que aceleran la actividad de la Nitroglicerina y estabilizan físicamente el gel.

Por lo tanto y resumiendo: *el papel de estas ureínas y uretanos es doble; son protectores de la estabilidad química de la Nitrocelulosa por su acción fijadora en productos no-ácidos de los óxidos de N. producidos en la saponificación y son protectores de la estabilidad física del gel nitrocelulósico.*

Aunque estas substancias vienen siendo empleadas en la industria desde hace algunos años, no se encuentran en la bibliografía, trabajos en los que se estudie sistemática y comparativamente en las distintas acciones que originan en las pólvoras con ellas elaboradas. Ello no quiere decir que estos trabajos no puedan haberse realizado, pero en este caso es de preveer que por razones especiales no han sido publicados. Para España el asunto es de gran importancia, porque en este asunto hemos dependido de patentes extrangeras exclusivamente.

Solo se encuentran en la literatura algunos trabajos sueltos, en los que en unos, se determinan los productos originados en la nitración de algunas de estas substancias, como los ya citados de BECKER y HUNOLD y LECORCHÉ y JOVINET, así como otros de APARD (25) y MASAKI (26), pero en condiciones que no son precisamente las que reinan en el gel nitrocelulósico, los últimos emplean mezcla sulfonítrica y NO_2—aire respectivamente, respecto de la Centralita y en otros, la capacidad de fijación del NO producido en el nitrómetro de Lunge a partir de Nitrocelulosa o dinitroglicerina por parte de algunos estabilizadores, como GUIA en el trabajo ya citado (16), tampoco este ensayo, que discutimos más adelante, tiene gran valor.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Por las razones expuestas y por indicación del Ilustrísimo Sr. Coronel Director de la Fábrica de Pólvoras de Murcia y con sus valiosos consejos, se ha realizado un estudio sistemático y comparativo de cuatro estabilizantes-gelatinizantes, que se utilizan, ya solos, ya mezclados en la industria.

En su forma más completa, el estudio comparativo de estas substancias ha de comprender a su vez el de las acciones que presentan:

A.—Gelatinización o plastificación. **Estabilización física.**

B.—**Estabilización química;** retención de los vapores nitrosos o ácidos que puede liberar la Nitrocelulosa durante la fabricación o almacenaje.

A estas dos acciones se debe agregar una tercera, de gran importancia práctica, la influencia en el descenso de la temperatura alcanzada en la deflagración del sistema activo, debida a la formación de una mayor proporción de CO en el equilibrio.

$$C + CO_2 = 2\ CO$$

existente en la reacción explosiva, a partir del elevado contenido en carbono del estabilizante y el consiguiente aumento de H_2 no quemado en el equilibrio.

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$$

por el consumo de O_2 que el primer proceso determina (dominante), ya que ha sido demostrado por Bruin y Paw, Vieille (27) y otros investigadores; que dicha temperatura es el factor decisivo en la erosión de las piezas, aunque hasta el momento no se halla aclarado el mecanismo completo de la acción erosiva de los gases de la combustión.

Claro es que la disminución en la temperatura que alcanzan los gases en la deflagración, llevará consigo un des-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

censo en la fuerza propulsora de la pólvora, pero este descenso se compensa en parte por el aumento del volumen gaseoso.

A esta acción se la puede llamar:

C.—**Efecto refrescante.**

BIBLIOGRAFÍA

(1) Herzog y Jancke—Ber.—(53)—2162—*1920*.

(2) J. J. Trillat—J. Phys. et le Radium.—7.ª serie—340—*1940*.

(3) Herzog y Naray-Szabo—Z. Phys. Chem.—(130)—616—*1927*.

(4) Von Susich y Naray-Szabo—Z. Phys. Chem—(130)—*1928*—264.

(5) J. J. Trillat—C. R. (198)—1025—*1934*; (200)—1466—*1935*.

(6) Will.—Mitteilungen aus der Zenttralstelle für wissenschaftlichtesniche Untersuchungen in Neubahelberg—1904—cuaderno 4.º—(Ullmann—Enc.—t. VII.

(7) Staudinger—Organische Kolloidchemie—1940—p. 15.

(8) Desmaroux—C. R.—(196)—1395—*1933*; (1980)—16,1419—*1934*

(9) Petiptas—J. Chim. Phys,—(37)—6—*1940*.

(10) Duclaux. Rev. Gen. Colloides—(3)—257—*1925*; Chim. et Ind.—(16)—63—*1926*.

(11) Olsen—Kolloid. Symp. Monograf.—(6)—253—*1928*; Chim. et Ind.—(21)—119—*1929*.

(12) Hess, Trogus y Tomonari.—Z. Phys. Chem.—(16)—351—*1932*.

(13) Desmaroux—C. R. (199)—148—*1934*.

(14) M. Mathieu—La gelatinization des Nitrocellu-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

loses. Reaccion topochimique.—Act. Scient. et Ind.—Hermann—Paris—*1936*.

(15) Jenkins y Bennet—J. Phys. Chim.—(34)—2318—2330—*1930*.

(16) Guia y Guastalla—Chem. et Ind.—(29)—268—*1933*.

(17) Mc. Bain y otros.—Trans. Far. Sec—(29)—1086—*1933*.

(18) Julius Ephraim.—Pat. alemanana 175.399—*1906*.

(19) Monti, Dinelli y Bucci—Gazz. Chim. It.—713 *1933*.

(20) Muraour—C. R.—(197)—758—*1933*.

(21) Lecorchè y Jovinet—C. R.—(187)—1147—*1928*; Mem. Poudres—(23)—147—*1928*.

(22) Anhatlische Sprengstoff. Ges.—Pat. alemana 301.670—*1921*.

(23) Claessen—Pat. alemana 178.133—*1906*; 195.874—*1908*.

(24) Becker y Hunold—Z. ges. Schiess und Spregstoff—(28)—372—*1933*.

(25) Apard—Mem. Poudres—(22)—180—*1926*.

(26) Masaki—Bull. Soc. Chim. Japan—(7)—353—*1932*.

(27) Vieille—Mem. des Poudes—(11)—157.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

PARTE EXPERIMENTAL

PREVIA

Substancias que han intervenido en las experiencias

a)—**Nitrocelulosa...** NC.

La empleada es una mezcla obtenida a partir de diversos lotes industriales de colodion de N °/₀ medio 10,80 y fulmicotón de 12,3; nitrocelulosas elaboradas por nitración de linters y sometidas a un tratamiento previo en autoclave, para rebajar la viscosidad y aumentar, por lo tanto, la solubilidad o capacidad para gelatinizarse; de forma a obtener un producto de N °/₀ 11,80 aproximadamente.

Su análisis (caracteres físicos, químicos y condiciones de estabilidad) dió los siguientes resultados:

Nitrógeno °/₀ (método Schultze—Tiemman).	11,81 °/₀
Solubilidad en éter-alcohol 2/1 (método español) (1)	59 °/₀
Cenizas por combustión de la NC. diluida en parafina)	0,82 °/₀
Viscosidad especifica en sol. acetónica al 0,2 °/₀ a 25° C. STAUDINGER—(2) (3) .	0,218
Celulosa no nitrada (método de Lunge y Weintraub) (4)	0'61 °/₀
Estabilidad ordinaria a 132° C. (aparición de vapores de NO_2).	más de 60.'
Acidez libre (papel al ClIZn)	» » »
Ensayo Bergmann (vol. a P. T. N. por gr.)	1.61 cc.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Todas sus condiciones de estabilidad e impurezas están dentro de las admitidas por la Industria (1).

b)—Nitroglicerina... NG.

Fué empleada de fabricación reciente, muy estable al ensayo Abel (al ClIZn) en el que no dió coloración en 60 min.; única condición que se le exige en la Industria.

N. determinado en el nitrómetro de Lunge. 18,03 %
N. teórico . . . . . 18,50 %
por lo tanto, solo está nitrada en un 97,3 %.

c)—ESTABILIZANTES-GELATINIZANTES.

Se han utilizado cuatro industriales, dos ureínas y dos uretanos:

ETIL-FENIL-URETANO, se designará en adelante por . . **E. U.**
DIFENIL-URETANO, » » » » . . **F. U.**
DIFENIL-UREA (asim.),... AKARDITA, designada por . . **A. K.**
DIETIL-DIFENIL-UREA (sim.), CENTRALITA » » . . **C. E. N.**

Las dos primeras substancias fueron obtenidas siguiendo procedimientos ya conocidos (4), (5) y (6); en los que se han introducido pequeñas variaciones, que no vale la pena destacar. Respecto de las ureínas, se emplearon productos industriales.

La preparación de los uretanos se consiguió por las reacciones:

$$OC\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HN\diagup C_2H_5\\ \qquad\diagdown C_6H_5\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}OC\diagup N\diagup C_2H_5\\ \qquad\diagdown\quad\diagdown C_6H_5\\ \qquad O.C_2H_5\end{matrix} + ClH.$$

$$\begin{matrix}HN\diagup C_6H_5\\ \qquad\diagdown C_6H_5\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}OC\diagup N\diagup C_6H_5\\ \qquad\diagdown\quad\diagdown C_6H_5\\ \qquad O.C_2H_5\end{matrix}$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

se partió, por lo tanto, de cloroformiato de etilo, que por reacción con etilanilina y difenil-amina, origina E. U. y F. U., respectivamente.

En el primer caso, la reacción se llevó a cabo, vertiendo el cloroformiato en pequeño exceso y lentamente sobre etil-anilina en suspensión en solución de carbonato sódico enfriada con trozos de hielo. Terminada la adición, se mantuvo la agitación durante unos 20 minutos, después de reposar se separó la capa aceitosa lavándola repetidas veces con agua. Luego se calentó a b. m. con agitación y por último, se secó el producto con cloruro cálcico, filtró y destiló, recogiéndose la fracción que lo hizo entre 242 y 245° C. Destilado a baja presión (24 cm. de Hg. p. eb. 14 C°C), pierde gradualmente su color que procede de la etil-anilina empleada. Resulta un líquido amarillento que gelatiniza la NC. de 11,8 °/₀ de N. Reacción neutra al tornasol. Higroscopicidad en atmósfera saturada de vapor de agua a 25°, 0,88 °/₀. Cenizas. 0,00 °/₀. Rendimiento medio de varias operaciones—70 °/₀ del teórico.

El F. U. se preparó añadiendo poco a poco el clorocarbonato hasta ligero exceso sobre la difenil-amina que se mantenía fundida a 60-65 y agitada vivamente. Terminada la adición del clorocarbonato se elevó la temperatura a 100° y se mantuvo durante 15 min. La masa resultante, una vez fría, se disolvió en alcohol de 96 °/₀ y reprecipitó por adición de agua. Una vez separado el precipitado y secado en corriente de aire, se recristalizó en dos operaciones sucesivas en benceno, obteniéndose así, exento de difenil-amina. Los cristales obtenidos son blancos, enteramente solubles en alcohol de 96 °/₀ y de p. f. ..71-72°C. La sol. alcohólica es neutra al tornasol. Cenizas ..0,02 °/₀. Higroscopicidad ..0,00 °/₀.

Rendimiento medio de varias operaciones ..66 °/₀ del teórico.

La Akardita empleada funde a 188°C., cenizas ..0,01 °/₀.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Higroscopicidad ..0,176 %. Neutra en sol. alcohólica al tornasol.

La Centralita presenta un punto de fusión de 82,5° C. Cenizas ..0,02 %. Higroscopicidad ..0,04 %. Neutra en sol. alcohólica al tornasol.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Instrucciones para el análisis de primeras materias y productos elaborados.—Fábrica de Pólvoras de Murcia.

(2) Die Hochmolecularen organischer Verbindungen: Kautschuk y Cellulose --Staudinger.

(3) Leizazola—Anal. R. Soc. Esp. Fis. Quim.—(32)—1116—*1934*.

(4) Lunge y Weintraub—Z. ang. Chem.—(12)—473—*1899*.

(5) Beilstein—Org. Chem.—(4)—432—4°.

(6) Schmidt—Ph. Chem.—(58)—518.

(7) Mertz y Weitgand—B.—(5)—284.

A—**Estabilización Física - Gelatinización.**

Como se ha dicho en la primera parte de este trabajo, la gelatinización de la NC. se realiza durante las operaciones de amasado o de laminado, en el proceso industrial, utilizándose una u otra, según que el dispersante sea líquido volátil, o líquido no volátil o sólido, respectivamente.

En el segundo caso, en el que los gelatinizantes son del tipo de los estudiados en esta investigación, el laminado

UNIVERSIDAD DE MURCIA

se lleva a cabo en aparatos calentados a temperaturas próximas a 80° C.

Un estudio comparativo, en el que se consiguieran condiciones idénticas a las industriales se debería hacer, determinando las variaciones que en el poder gelatinizante de la Nitroglicerina, inducen los estabilizantes; pero para ello, hubiéramos precisado manejar cantidades relativamente grandes de aquel peligroso explosivo y a temperaturas elevadas, con una adecuada instalación, de la que no se ha podido disponer; por ello, nos hemos limitado a determinar los poderes gelatinizantes de cada una de dichas substancias, solas y en mezcla, pensando que la capacidad gelatinizante y la influencia sobre la de NG. serán con gran probabilidad proporcionales; lo que se ha comprobado estudiando el comportamiento de mezclas de estas substancias.

Las experiencias se han realizado en un termostato con baño de glicerina-agua, mantenido a 80° C. en el que se colocaban series de 8 tubos de ensayo ordinarios, en los que se introducían cantidades crecientes de NC, con diferencias entre cada dos consecutivas de 0,05 grs. y en todos y cada uno de dichos tubos, la misma cantidad (2 grs) de estabilizante, mezclando previamente uno y otra; cada media hora se agitaban las pastas durante unos dos minutos con sendas varillas, verificándose la observación final a las dos horas; este tiempo se eligió como suficiente para llegar al estado de equilibrio, observándose que a temperaturas inferiores la gelatinización no progresaba transcurrida una hora y media.

Proponemos se designe como «COEFICIENTE DE GELATINIZACIÓN» G, de un gelatinizante dado al número que expresa el máximo de gramos de NC. de 11,80 % de N, gelatinizada completamente por 1 gramo de la substancia en cuestión a las dos horas de contacto. La gelatinización completa se reconoce fácilmente por la desaparición de grumos de NC. obteniéndose una masa homogénea de aspecto acaramelado.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Los valores medios (+0,025 grs.) de varias determinaciones son:

TABLA I

Valores de *G* a 80° C para las substancias puras

E. U.	0,476
F. U.	0,285
CEN	0,350

No se determinó el valor de G. para AK., ya que funde por encima de las temperaturas utilizadas.

En segundo lugar, determinamos las variaciones de *G* en función de la temperatura. Los valores encontrados fueron:

TABLA II

Valores de *G* para las substancias puras a diferentes temperaturas

tª C.	E. U.	F. U.	CEN.
30	0,358	Sólido	Sólido
50	0,375	»	»
80	0,476	0,285	0,350
100	—	0,375	0,450
110	0,648	—	—
120	—	0,500	0,575
130	0'835	—	—
140	—	0,700	0,750
150	1'125	0,850	0,875

Del estudio analítico de las curvas obtenidas (fig. 1.)

UNIVERSIDAD DE MURCIA

se deduce una concordancia muy aproximada con una función del tipo

$$y - c = a.\ b^t$$

que en su forma logarítmica sería:

$$\log.\ (y - c) = \log.\ a + t.\ \log.\ b$$

ecuación de la recta.

El cálculo de los parámetros

$$c\ ,\ \log.\ a = A \text{ y } \log.\ b = B$$

se ha conseguido de manera sencilla por el siguiente camino:

Para tres parejas de valores (y,t) se tendrá:

$$\begin{aligned} \log.\ (y - c) &= A + B\ .\ t \\ \log.\ (y' - c) &= A + B\ .\ t' \\ \log.\ (y'' - c) &= A + B\ .\ t'' \end{aligned}$$

restando estas ecuaciones dos a dos:

$$\log.\ \frac{y - c}{y' - c} = B.\ (t - t')$$

$$\log.\ \frac{-\ y - c}{y'' - c} = B\ .(t - t'')$$

dividiendo:

$$\frac{\log.\ \dfrac{y - c}{y' - c}}{\log.\ \dfrac{y - c}{y'' - c}} = \frac{t - t'}{t - t''}$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

haciendo

$$\frac{t - t'}{t - t''} = m$$

y pasando a los números; y efectuando operaciones:

$$\frac{y - c}{y' - c} = \frac{(y - c)^m}{(y'' - c)^m}$$

$$\frac{1}{y' - c} = \frac{(y - c)^{m-1}}{(y'' - c)^m}$$

$$(y'' - c)^m = (y' - c) \cdot (y - c)^{m-1}$$

resulta una ecuación de incógnita c de grado $m-1$, de solución única y fácil sólo cuando m=2, lo cual se consigue eligiendo convenientemente entre los valores de t; así, para el E. U. se han utilizado:

130 , 80 y 30°,

y para los F. U. y CEN. :

140 ,120 y 100°;

así resulta para c la fórmula general (substituyendo y por G):

$$c = \frac{G.G' - G''^2}{G + G' - 2G''}$$

y para A y B, conocido c:

$$B = \log. \frac{G - c}{G' - c} : (t - t'')$$

$$A = \log. (G - c) - B \cdot t$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

las ecuaciones correspondientes a las tres substancias son:

$$E.U. \ldots\ldots \log.(G - 0{,}2990) = -1{,}5173 + 0{,}009583 \cdot t$$
$$F.U. \ldots\ldots \log.(G - 0{,}1667) = -1{,}7011 + 0{,}010200 \cdot t$$
$$CEN. \ldots\ldots \log.(G - 0{,}1380) = -1{,}2373 + 0{,}007315 \cdot t$$

los valores calculados y experimentales para las restantes temperaturas están expuestos comparativamente en la TABLA III; en la figura 1, sobre las curvas correspondientes a la función directa, se han determinado las restas, que corresponden, a su vez, a las ecuaciones anteriores y sobre ellas se indican los valores experimentales.

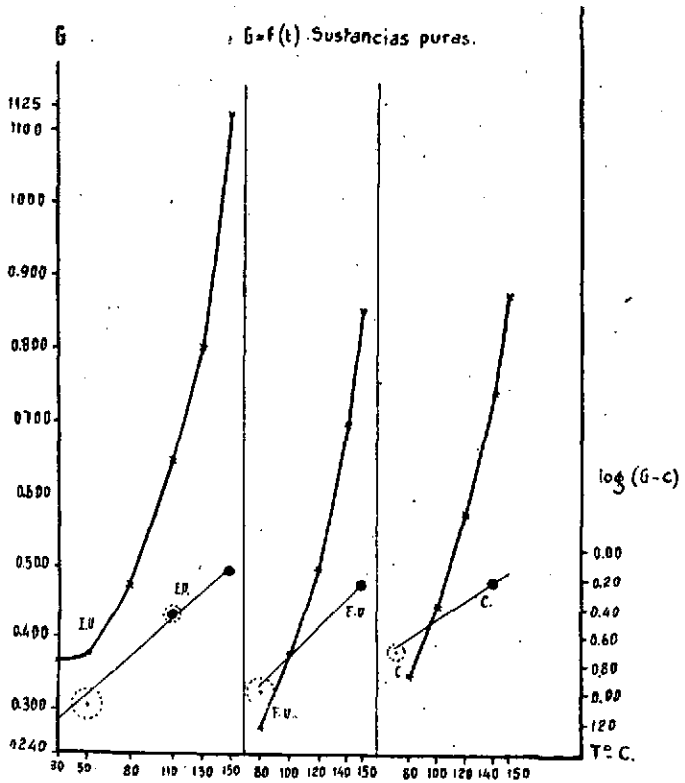


Fig. 1

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA III

Valores de G calculados y experimentales

1ª ϵ	E.U.			F.U.			CEN.		
	calc.	exper.	difer.	calc.	exper.	difer.	calc.	exper.	difer.
50	0,391	0,375	0,016	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	0,297	0,285	0,012	0,362	0,350	0,012
110	0,643	0,648	0,005	—	—	—	—	—	—
150	1,132	1,125	0,006	0,841	0,850	0,009	0,862	0,875	0,013

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Seminario de HISTORIA

Universidad de Murcia

Por lo tanto, hay que admitir que la cantidad de NC. gelatinizada por un peso dado del gelatinizante es función de la temperatura, disminuyendo la cantidad precisa para gelatinizar a 1 gr. de NC= al aumentar la t^a.

Se puede calcular el peso mínimo de NC. que es gelatinizada por un mol. de estabilizante a diferentes temperaturas.

TABLA IV

Poder gelatinizante molar a diferentes temperaturas

t^a C.	E. U.	F. U.	CEN.
30	69,03 grs.	—	—
50	72,37 »	—	—
80	91,86 »	68,71 grs.	93,80 grs.
100	—	90,37 »	120,60 »
110	125,12 »	—	—
120	—	138,75 »	154,10 »
130	161,15 »	—	—
140	—	180,75 »	201,00 »
150	217,12 »	204,85 »	254,00 »

La NC. utilizada de 11,81 % de N. se puede considerar como una mezcla de OCTONITRATO $C_{24}\ H_{32}\ O_{12}\ (N\ O_3)_8$, que contiene 11,11 % de N. y NONANITRATO $C_{24}\ H_{31}\ O_{11}\ (N\ O_3)_9$, de 11,96 %, en la proporción de 16,5 y 83,5 % respectivamente; esta mezcla tendrá un peso molecular medio (de grupo fundamental C_{24}) 1046,3 y en este grupo se encontrarán 3,165 grupos *OH* sin esterificar, por lo tanto, a cada *OH* estará ligado un peso de 330,5; comparando este resultado con los de la tabla anterior se ve que las temperaturas de las experiencias se necesita más de 1 mol. de gelatinizante por cada *OH* (es

UNIVERSIDAD DE MURCIA

decir, por cada 330,5 grs. de NC.); calculando a partir de las ecuaciones logarítmicas a qué temperatura será gelatinizada 330,5 grs. de NC. por un mol. de estabilizante resulta:

E. U.	. . . . .	*173,9 ° C.*
F. U.	. . . . .	*174,6 ° C.*
CEN.	. . . . .	*174,5 ° C.*

resulta una concordancia sorprendente entre los tres valores, que nos indica que solo a 174° C.—175° será suficiente una molécula de gelatinizante, o lo que es igual, un grupo *CO* por cada *OH* no esterificado de la NC. para provocar la gelatinización de la misma.

Por otro lado, de los resultados se deduce:

«Que el poder gelatinizante molar tiende a igualarse para substancias de p. de f. muy diferentes y de constitución análoga a temperaturas superiores a los citados p. de f. de ambas (E.U. y F.U.=) y que para substancias de composición diferente y de p. de f. análogo marcha siempre por encima el de una respecto del de la otra, aunque tienda a igualarse a la temperatura de «saturación»; en este caso, la función díamida (ureína) es superior a la monoamida-monoéster (uretano)».

Se ha estudiado también, el poder gelatinizante de tres mezclas de composición:

Mezcla 1ª.	*M.1* ...	E.U....	66,66 %
		CEN...	33,33 %
Mezcla 2ª.	*M.2* ...	E.U ...	64,3 %
		F.U....	32,1 %
		AK.....	3,5 %
Mezcla 3ª.	*M.3* ...	EU.....:	64,3 %
		CEN..	32,1 %
		AK.....	3,5 %

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Para la 1.ª resultaron los valores que se exponen en la tabla V, junto con los calculados a partir de la ecuación:

$$\log. (G - 0{,}223) = -1{,}1842 + 0{,}0073 \cdot t.$$

y los poderes gelatinizantes molares. Para deducir la ecuación se han utilizado las temperaturas:

130, 80 y 30°

como para el E. U.

Como peso molecular medio de la mezcla gelatinizante se ha tomado 218.

TABLA V

Mezcla 1.ª

tª C.	G. calc.°	G. exper.	difer.	NC./mol.
30	—	0,332	—	72,37 grs.
50	0,376	0,375	0,001	81,75 »
80	—	0,478	—	104,20 »
110	0,648	0,643	0,005	140,17 »
130	—	0,820	—	178,76 »
150	1,062	1,055	0,007	228,20 »

a *175,4° C.* serán gelatinizados por un mol. media 330,5 grs. de NC. temperatura casi idéntica a la obtenida para las substancias puras.

Para comprobar si hay actividad en los valores de *G.* a diferentes temperaturas, hemos calculado los correspon-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

dientes a la mezcla a las temperaturas no experimentadas, así como Σg correspondientes a los dos componentes, tomando por valores de g los experimentales y a las temperaturas a las que no se determinaron, los deducidos de las ecuaciones logarítmicas respectivas.

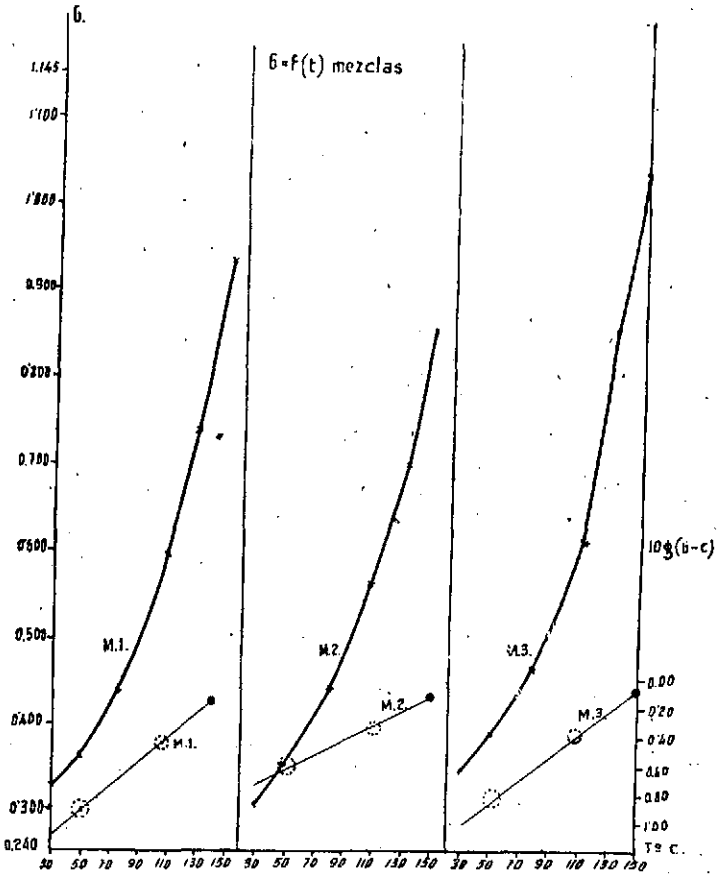


Fig. 2

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VI

Aditividad de la mezcla 1.ª

tª C.	G.	Σ g	difer.	difer. °/₀
30	0,332	0,315	+0,017	5,4
50	0,375	0,341	+0,034	10,0
80	0,478	0,434	+0,044	10,1
100	0,581 (&)	0,533	+0,048	9,0
110	0,643	0,601	+0,042	6,5
120	0,727 (&)	0,677	+0,050	7,3
130	0,820	0,775	+0,045	5,8
140	0,931 (&)	0,893	+0,039	4,2
150	1,055	1,042	+0,012	1,1
160	1,317 (&)	1,222	—0,005	— 0,4

(&) Calculados.

Se observa a temperaturas distintas de la de «saturación» un aumento de G respecto a Σg, aumento que se mantiene sensiblemente constante entre 50 y 140° C. y que disminuye rápidamente, hasta desaparecer por encima de dicho intervalo, comportándose desde 150° los dos componentes en la mezcla casi «aditivamente».

El aumento con relación a la aditividad observado en dicha región de temperaturas indica, en primer lugar, una ventaja manifiesta en el empleo de mezclas respecto al de estabilizantes «únicos» y en segundo, nos da un apoyo al criterio, de que la mezcla NG. + estabilizantes (estos en pequeña cantidad) es preferible a la NG. sola.

Como explicación de este comportamiento se podría hacer la hipótesis de que el gelatinizante más potente (Centralita en la mezcla experimentada y Ureína ó Uretano en la industrial) ocupa en primer lugar los puntos de coordinación (OH) de la molécula nitrocelulósica y en una fase

UNIVERSIDAD DE MURCIA

posterior es desplazado por el otro, menos potente (E.U. o NG. respectivamente), que actúa con más facilidad sobre el *OH* combinado (labilizado) que sobre los aun libres. Esta acción será tanto más intensa cuanto mayor sea la diferencia en actividad de las dos substancias, así como es pequeña en el ejemplo investigado, alcanzará valores importantes en la mezcla industrial; y por otro lado tenderá a desaparecer al aproximarse a la temperatura de saturación.

Por último, los valores obtenidos en las mezclas 2 y 3, en las que junto a E.U. y F U. o CEN. respectivamente, se encuentra una pequeña cantidad de AKARDITA; son:

Ecuaciones:

MEZCLA 2.ª...log. $(G-0{,}117) = -0{,}8898 + 0{,}005472 \cdot t$
MEZCLA 3.ª...log. $(G-0{,}251) = -1{,}2388 + 0{,}007959 \cdot t$

Temperaturas de saturación:

a) Incluyendo en el peso molecular medio la AK.:

M. 2.ª	192,9° C.
M. 3.ª	168,6° C.

b) Sin incluir la AK :

M. 2.ª	196,2° C.
M. 3.ª	170,8° C.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VII

Valores de G y aditividad — Mezcla 2.ª

tª C.	G. exper.	G. calc.	difer.	Σg	difer.	difer. %	NC./mol.
30	0,305	—	—	0,296	+0,009	2,9	63,72 grs.
50	0,369	0,359	+ 0,010	0,315	+0,054	14,6	77,08 »
80	0,470	—	—	0,391	+0,079	16,8	98,18 »
100	—	0,571	—	0,490	+0,081	14,1	—
110	0,615	0,633	— 0,018	0,553	+0,060	9.7	128,47 »
120	—	0,700	—	0,628	+0,072	10,3	—
130	0,780	—	—	0,726	+0,054	6,9	153,04 »
140	—	0,869	—	0,845	+0,024	2,7	—
150	0,964	0,970	— 0,006	0,996	—0,032	—3,3	201,37 »
160	—	1,084	—	1,185	—0,101	—9,3	—

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VIII

Valores de G y adifividad — Mezcla 3.ª

t.ª C.	G. exper.	G. calc.	difer.	Σ g	difer.	difer. °/₀	NC./mol.
30	0,350	—	—	0,305	+0,045	+ 12,8	76,12 grs.
50	0,400	0,394	+ 0,006	0,328	+0,072	18,0	87,00 »
80	0,500	—	—	0,418	+0,082	14,4	108,75 »
100	—	0,611	—	0,514	+0,097	15,8	—
110	0,675	0,683	— 0,008	0,580	+0,095	14,2	146,81 »
120	—	0,770	—	0,652	+0,118	15,3	—
130	0,875	—	—	0,748	+0,127	14,5	190,31 »
140	—	1,001	—	0,861	+0,140	13,9	—
150	1,150	1,152	— 0,002	1,000	+0,152	13,2	250,12 »
160	—	1,333	—	1,177	+0,156	11,7	—

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Como se deduce de las tablas anteriores, las sumas de los coeficientes parciales de los componentes de las mezclas, de p. de f. bajo y que han sido estudiados puros, es inferior en la Mezcla 3 para todas las temperaturas experimentadas y las calculadas a partir de la función $G = f(t)$, siendo la diferencia porcentual, poco variable, aunque tendiendo a disminuir a las temperaturas próximas a las de saturación, que también es inferior a las de las substancias puras, aunque poco.

Por el contrario, en la Mezcla 2, se observa un avance de la gelatinización a temperaturas bajas, que análogamente a la Mezcla 1 (sin Ak.) desaparece por encima de 140° C. y cosa rara, la temperatura de saturación es superior a la de todos los demás casos, separándose bastante de la constancia.

Estos resultados son difíciles de interpretar teóricamente, pero a pesar de ello, no se puede negar una influencia *más que aditiva* en el poder gelatinizante de las mezclas por parte de la AK, lo que hace recomendable su empleo para masas gelatinizadas que se hayan de moldear en capas de poco espesor.

El estudio del proceso de gelatinización, tal como se ha esbozado en este trabajo, creemos que abre amplias perpectivas, tanto desde el punto de vista teórico, como práctico.

B – ESTABILIZACION QUIMICA.

Para apreciar tanto en valor absoluto, como comparativamente la capacidad retentiva o frenadora de la descomposición química, que expontáneamente, aunque catalizada por diversos agentes experimentan los ésteres nítricos, componentes activos de las pólvoras, por parte de los esta-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

bilizantes que estudiamos, debemos considerar previamente las condiciones bajo las cuales se produce la citada descomposición.

Ellas son:

1.ª Temperatura; a la ordinaria. Solo en casos excepcionales, a temperatura elevada. Este factor influye exclusivamente en la velocidad de descomposición, nos valemos de él para activar la reacción «artificialmente», consiguiendo así recorrer en un corto tiempo, el proceso que en la conservación corriente se desarrolla en largos años

2.ª Humedad; determina la descomposición por saponificación del éster nítrico.

3.ª Otras substancias; que actúan catalíticamente en el proceso; como las ya citadas salés cúpricas en presencia de la difenil-amina.

Por otro lado, se han de considerar los productos de la descomposición. Son:

NO_3H—procedente de la saponificación.

NO_2 —procedente de la descomposición térmica.

en realidad se encuentran los dos, aunque al principio de la descomposición estarán diluídos en un gran volumen de aire.

Fundándonos en unas y otros, consideramos precisas para obtener un resultado concreto en nuestro estudio, realizar las siguientes determinaciones:

I—Capacidad retentiva respecto del NO.

repitiendo el trabajo ya citado de GUIA, es decir, midiendo el volumen de NO producido por un compuesto nitrogenado (éster o nitrato), en este caso se ha empleado nitroglicerina, en el nitrómetro de Lunge (por reacción con $SO_4H_2 + Hg$), primero sola y después acompañada sucesivamente por una porción dada de cada estabilizante.

Las experiencias se han realizado introduciendo en el

UNIVERSIDAD DE MURCIA

nitrómetro 0;5 grs. de NG., en la primera determinación sola, y en las siguientes adicionada de un 10 °/₀ de cada uno de los estabilizantes.

Los resultados se dan finalmente, en N °/₀ retenido por cada 100 p. de estabilizante y en fracción molar, es decir átomos gr. de N. fijados por cada mol.

TABLA I

Substancia	cc. de NO.	N°/₀ medido	N°/₀ retenido	fracción mol.
NG.	144,3	17,82	—	—
NG. + E. U.	133,6	16,86	9,60	1,11
NG. + F. U.	124,8	15,60	22,20	3,82
NG. + AK.	135,8	16,89	9,30	1,41
NG. + CEN.	121,6	15,20	26,20	5,16

A esta determinación creemos que no se le debe conceder valor práctico, puesto que el NO. no es producto de la descomposición y si lo fuese, diluído, como se encuentra, en el aire, pasaría inmediatamente a NO_2. Además, tampoco debe ser el NO. la substancia retenida por el estabilizante ¿cómo? sino que verosímilmente lo será el NO_3H puesto en libertad por el sulfúrico en la primera fase de la reacción producida en el nitrómetro, no llegando, por lo tanto, a ser parcialmente reducido por el Hg, ya que antes será fijada por los núcleos aromáticos del estabilizante en cuestión. Tampoco admitiendo esta marcha en el proceso, tiene importancia la determinación desde el punto de vista de la conservación de éster, ya que en la práctica no se hallará la mezcla éster=estabilizante en medio fuertemente sulfúrico, como en el nitrómetro.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

II—Comportamiento frente a abundantes vapores de NO_3H, acompañados de NO_2.

Se realizó la determinación colocando en una campana introducida a su vez en termostato cerrado y regulado eléctricamente a 25° C, cuatro pesa-substancias con 4 grs. de cada estabilizante y un vasito con 10 cc. de NO_3H de 93,52 % y 1,8 % de NO_2. Cada 24 horas se renovaba el ácido y pesaban los pesa-substancias.

La operación se prolongó durante siete días, pues frente a un fuerte aumento de peso en las primeras 24 horas, a partir de ellas resultaron absorciones casi constantes diariamente.

Los productos obtenidos en las primeras 24 horas, a partir de los cuatro estabilizantes, ya eran fuertemente ácidos, lo que indica que junto a N. ligado químicamente, se habían condensado sobre las substancias fuertes proporciones de NO_3H.

Los resultados reducidos a 100 partes de estabilizantes fueron:

TABLA II

Aumento diario de peso %

tiempo-días	E. U.	F. U.	AK.	CEN.
1.°	33,87	20,97	16,59	24,35
2.°	10,71	14,04	6,99	13,66
3.°	15,84	12,17	7,06	14,99
4.°	11,69	11,85	10,42	14,60
5.°	6,23	12,47	10,44	8,60
6.°	7,20	11,75	6,08	8,18
7.°	7,50	10,40	7,35	7,11
Total	93,04	93,67	64,93	91,59

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Como este resultado no dice nada, ya que junto a NO_3H que actúa químicamente, se encuentra como se ha dicho, el condensado sobre el estabilizante, realizamos la operación inversa, es decir, la eliminación de dicho ácido en exceso, hasta conseguir en los pesa-substancias un producto no-ácido, exclusivamente derivado nitrado.

Para ello, se volvieron a colocar los pesa-substancias en la campana desecadora, pero ahora colocamos en su fondo una mezcla de CaO,KOH y Cl_2Ca y pesamos con intervalos de tres días hasta constancia, teniendo necesidad de eliminar las últimas y pequeñas diferencias observadas en dichos intervalos, por aspiración prolongada con bomba de vacío.

En dicho momento los aumentos de peso referidos al inicial de estabilizante (100 partes), los correspondientes a una mol. de substancia y los grupos NO_2 fijados por mol. (suponiendo que sólo se han formado nitroderivados y que durante la nitración no ha habido ningún otro proceso químico simultáneamente, por ej. hidrólisis o combustión de cadenas carbonadas), están en la tabla siguiente:

TABLA III

ESTABILIZANTE	Aumento de peso %	Aumento por mol.	NO_2 por mol.
E. U.	13,79	26,35	0,58
F. U.	36,99	89,18	1,98
A K.	41,36	87,72	1,95
CEN.	27,17	72,87	1,62

Los productos nitrados obtenidos se presentaban:

E. U. —Líquido amarillo-rojizo, mezclado con cristales del mismo color; a pesar de las enérgicas aspiraciones con la bomba de vacío sobre KOH

UNIVERSIDAD DE MURCIA

sólida y sin que hubiesen diferencias apreciables en dos pesadas consecutivas, no se consiguió dejarlo completamente neutro, con papel indicador de pH se obtenía en el momento de la última pesada un valor de 5 aproximadamente.

F. U. —Cristales amarillos, de temperatura de fusión 95-96° C., por recristalización en benceno dieron 97° C.

AK. —Cristales amarillos-rojizos que funden a 195° C., la misma temperatura dieron los obtenidos por recristalización en acetona.

CEN. — Masa muy compacta de color pardo oscuro.

Los tres últimos eran perfectamente neutros.

Con relación al objeto fundamental del presente trabajo, basta en este punto con lo hasta aquí expuesto, ya que se han obtenido valores comparativos respecto a la capacidad de retención de vapores nitrosos-nítricos, de forma a dar compuestos nitrogenados neutros y estables químicamente.

De los resultados se deduce una potencia fijadora frente a dichos vapores en el orden:

E.U. ——> CEN. ——> F.U. ——> AK.

tanto desde el punto de vista porcentúal (iguales pesos de estabilizante), como molarmente.

Es decir, las dos substancias que contienen el núcleo de la difenil-amina son más completamente nitradas que las portadoras del de la etil-anilina, también las primeras dan productos de composición definida, como se puede preveer a priori observando el número de grupos NO_2 fijados por mol; exactamente 2; mientras que las segundas retienen números fraccionarios de dicho grupo.

Sólo el E. U. debe considerarse como mal fijador, ya que junto a la pequeña proporción de NO_2 retenido, se ad-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

hiere a él fuertemente ácido nítrico no combinado, que determinará, como es natural, una intensificación del proceso de descomposición de la NC.

De las tablas II y III se deduce que los pesos de NO_2—NO_3H retenidos físicamente durante los 8 días que duró la experiencia fueron:

E. U.	79,25 %
F. U.	57,68 %
AK.	23,57 %
CEN.	64,42 %

luego la tendencia a dicha acción disminuye en el mismo orden en que aumenta la capacidad de nitración.

En la actualidad y ya fuera de esta investigación, estamos en la labor de caracterizar los productos nitrados obtenidos. De los resultados conseguidos hasta la fecha podemos adelantar que los de los Difenil-uretano y Akardita son derivados dinitrados del estabilizante (sin hidrólisis), de los cuales no se encuentra ninguna cita en la bibliografía.

El del etil-fenil uretano es una mezcla del estabilizante inicial (no alterado) y de cristales amarillos de p. de f^{on} — 86,5° C, al que tampoco corresponde ninguna de las posibles substancias citadas en la literatura.

Por último, el de la Centralita, consiste en una compleja mezcla de la cual se han aislado tres substancias, una sola de las cuales coincide en sus caracteres con la tetranitrocentralita descrita por APARD. Las otras dos no han sido citadas, al parecer.

III—Influencia frente a las pruebas de estabilidad.

Por último hemos determinado la modificación que cada estabilizante induce en la estabilidad de una NC. dada.

Entre las numerosas pruebas de estabilidad química

UNIVERSIDAD DE MURCIA

propuestas, unas cualitativas y otras cuantitativas, hemos elegido las del segundo tipo, ya que las primeras no permiten por la gran influencia que tiene el observador en los resultados (observación de vapores, teñido de papeles reactivos, etc.) y por las pequeñas variaciones que inducirían en las mismas los distintos estabilizantes, una investigación comparativa.

A su vez, entre las cuantitativas, hemos preferido las de BERGMANN-JURK y MAYRHOFER o MAYRHOFER-WILL (1). En la primera se somete la substancia (2 grs.) en un tubo de ensayo de unos 20 cm. de longitud provisto de un tapón a esmeril con tubo de desprendimiento vertical soldado en el interior de un embudito cilíndrico y cubierto por otro pequeño tubo, de forma a producir con el agua que se coloca en el embudo un cierre hidráulico a la temperatura de 132° C. durante 2 horas; durante este proceso de conservación forzada, los ésteres menos estables, por sí y por la acción catalítica de las substancias extrañas que les acompañan, se descomponen, originando vapores nitrosos-nítricos, los cuales quedan en parte retenidos por la substancia y el resto disueltos en el agua colocada en el embudo.

Se une a dicha agua la que se emplea después de la operación en el lavado de la substancia y paredes del tubo y por último se dosifica su contenido en compuestos nitrosos. Esta dosificación se puede hacer por dos métodos, el SCHLOSSING modificado por SCHULTZE-TIEMANN (2) propuesto ya por BERGMANN y aconsejado posteriormente por WILL (3) y en este caso se dan los resultados en cc. de *NO* reducidos a condiciones normales; o colocando en el embudo una solución de *IK* al 2 °/₀, que dejará iodo libre por la acción de los vapores nitrosos, el cual se valora después por una sol. N/10 de tiosulfato, dando el resultado final en cc. de esta solución, como propone MAYRHOFER.

Hemos preferido el primer procedimiento, que aunque más largo y delicado, tiene la ventaja, de que empleando en el casquete una solución débilmente alcalina no habrá

UNIVERSIDAD DE MURCIA

pérdidas, mientras que del I liberado siempre se eliminará algo por el calor, a pesar de que la parte superior del tubo se mantiene fuera del baño, y de que en un calentamiento muy prolongado, habrá de preveer asimismo una oxidación espontánea del IK; además para cantidades equivalentes de NO_2 y NO_3H la cantidad de I liberado del IK no es la misma, por lo que intensidades idénticas de descomposición darán números diferentes, si ambos gases se encuentran en proporción distinta.

La prueba Maryhofer se basa en la observación de que pólvoras inestables sufren una gran descomposición en presencia de pequeñas cantidades de agua, por ello recomienda dicho investigador, realizar la Bergmann, primero con la substancia perfectamente seca y después añadiéndole una pequeñísima cantidad de agua (0,15 cc. por 2 grs. de pólvora), las diferencias que se obtienen son según METZ y LENZE (4) muy fuertes en pólvoras fuertemente averiadas (de 7 a 60 cc.).

De los restantes métodos cuantitativos propuestos y de posible realización; hemos creído improcedente la determinación de la constante de disociación según BRUNSWIG (5), pérdida de peso que sufre un gramo de substancia calentada por períodos sucesivos de 8 horas a 110° C.. ya que en el caso que estudiamos, habrá que tener en cuenta la tendencia variable de los estabilizantes a retener en forma no combinada los compuestos oxi-nitrogenados, como se ha visto anteriormente, y claro es, los resultados serán así falseados.

Los métodos de HANSEN descrito por METZ (6), medida del pH. de la solución obtenida después de un calentamiento a 110° C. y de TALIANI (7), en el que se mide manométricamente los gases producidos en la descomposición a 135° C.; el primero, recomendado por METZ y el segundo, en un trabajo comparativo de métodos de medida de estabilidades de pólvoras de NC.-NG. por WIGGANN y GOODYEAR (7), junto con el Bergmann, por ambos autores,

UNIVERSIDAD DE MURCIA

no se ha podido emplear, a nuestro pesar, por la dificultad de adquisición de los aparatos precisos. De todas formas, no creemos que se habrían obtenido resultados distintos a los que dan los utilizados.

En las experiencias se ha realizado la prueba Bergmann de la forma clásica, sin más variación que colocar en la capucha una solución débilmente alcalina con objeto de retener fácilmente los vapores ácidos.

La prueba Maryhofer sí que se ha tenido que modificar, pues determinaciones hechas siguiendo las indicaciones del A. no dan diferencias sensibles entre los vol. de NO obtenidos a partir de NC. sola o acompañada de estabilizantes, seca y húmeda.

Ello creemos que es debido, en primer lugar, a la pequeña cantidad de agua añadida, que si bien en materiales poco estables inducirá un principio de hidrólisis y los ácidos así producidos catalizarán la continuación de la reacción; en los muy estables, se evaporará íntegramente antes de haber actuado sensiblemente y por lo tanto se comportarán en adelante como si estuviesen secos; en segundo lugar, la temperatura muy por encima de los 100° C. correlativamente, se ha aumentado la duración del calentamiento, teniendo en cuenta que la velocidad de la reacción se duplica aproximadamente para una elevación de 10°, hemos elegido $2,23 = 16$ horas.

Los resultados en ambas pruebas han sido:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA IV

Estabilidad Bergmann-Junk

cc. normales de NO correspondientes a 1 gr. de NC sola y adicionada del 3,6 % de estabilizante . . . . . 2 horas a 132° C.

Operación	cc de NO	Dism. respecto de NC.	Dism. por 100 grs. de estabilizante	Dism por mol. de estabilizante
NC. sola	1,61	—	—	—
NC. + E. U.	1,06	0,55	2,04	3,94
NC. + F. U.	1,14	0,47	1,79	4,31
NC. + AK.	0,99	0,62	2,30	4,88
NC. + CEN.	0,82	0,69	2,93	7,86

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA V

Prueba Mayrhofer-Will (modificada)

Diferencia entre NC. seca y húmeda . . . cc. de NO normales por 1 gr. de NC. adicionada 2,666 grs. de estabilizante . . . 16 horas a 100° C.

a) SECAS

Operación	cc. de NO	Dism. respecto de la NC. cc.	Dism. por 100 grs. de estab grs. NO	Dism. por mol. de estab. grs. NO
NC.	2,75	—	—	—
N. C. + E. U.	2,12	0,53	0,031	0,060
N. C. + F. U.	2,07	0,68	0,033	0,079
N. C. + AK.	2,09	0,46	0,023	0,049
N. C. + CEN.	2,02	0,73	0,036	0,096
b) HUMEDAS.				
NC.	3,38	—	—	—
N. C. + E. U.	2,65	0,73	0,036	0,067
N. C. + F. U.	2,56	0,82	0,041	0,099
N. C. + AK.	3,10	0,28	0,014	0,030
N. C. + CEN.	2,44	0,94	0,047	0,136
c) DIFERENCIAS.				
NC.	0,63	—	—	—
N. C. + E. U.	0,53	0,10	0,0050	0,0096
N. C. + F. U.	0,49	0,14	0,0070	0,0168
N. C. + AK.	0,81	— 0,18	— 0,0090	— 0,0191
N. C. + CEN.	0,42	0,21	0,0105	0,0281

UNIVERSIDAD DE MURCIA

se ha utilizado una proporción tan elevada de estabilizante con objeto de obtener una gelatinización completa (menos con la Akardita).

De los resultados se deduce una capacidad estabilizante en el orden:

F.U. ——> E.U. ——> Ak. ——> CEN.

respecto de la prueba Bergmann, y

AK. ——> E.U. ——> FU. ——> CEN.

respecto de la prueba Mayrhofer-Will, tanto en sus partes aisladas, que en último extremo, no consisten más que en unas pruebas Bergmann más forzadas; como en el verdadero objeto de dichas pruebas: diferencia en el comportamiento del éster nítrico seco y húmedo.

La anomalía más destacable en estos resultados es la diferencia de comportamiento de la Akardita en una y otra serie, pero se explica fácilmente, ya que en la segunda, mientras que los estabilizantes se hallan en proporción suficiente respecto de la NC. y a temperatura adecuada para gelatinizarla por completo, ella no modifica el estado de dispersión de la misma, y por lo tanto, no puede compararse la mezcla NC. + AK. con las tres restantes.

En la Bergmann, por ser muy pequeña la cantidad de estabilizante añadido a la NC. e insuficiente, por lo tanto, para una gelatinización sensible, no habrá que considerar diferencias en el estado físico de las mezclas.

Pero además, la Akardita se manifiesta, aun reteniendo compuestos nitroso-nítricos en las dos partes de la Maryhofer, como activadora de la descomposición de la NC. en ambiente húmedo, pues da mayor diferencia que la NC. sola; la explicación de este hecho resulta bastante difícil, pero de todas formas, habrá que tenerlo en cuenta en la fabricación de pólvoras que hayan de encontrarse almace-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

nadas en ambientes constantemente húmedos (barcos, puertos, etc.

También es interesante el hecho, de que a pesar de nuestro cálculo previo del tiempo de calentamiento a 100° C. que equivaldría al de dos horas a 132° C. resultan intensidades de descomposición mucho mayores con 16 horas que en la prueba clásica de Bergmann, por lo que se deduce lo alejada que se encuentra la cinética de este proceso de descomposición autocatalizada de la sencilla regla de VAN T'HOFF. Operaciones con NC. a 100° C. nos dieron:

	durante	10 horas	. . . .	1,78 cc. de NO
	»	8 »	. . . .	1,50 » » »
a 132° C.	»	2 »	. . . .	1,61 » » »

por lo tanto, se pueden considerar como tiempos equivalentes 2 y 9 horas para las temperaturas de 132° y 100° C. respectivamente. Este punto que se sale de los límites impuestos al presente trabajo, pensamos ampliarlo con nuevas investigaciones.

Por último, se observa, que a pesar de haber utilizado en las pruebas Mayrhofer un gran exceso de gelatinizante y del estado de gelatinización completa en que se halla la NC. en tres de las operaciones, no disminuye en la proporción en podía esperarse el volumen de NC. medido; si bien, si, se encuentran mayores disminuciones en la parte (a) de las mismas respecto a la NC. que en la Bergmann para los dos uretanos, y en la (b) aun son mayores, tanto para estos, como la Centralita, lo que indica una estabilidad mayor de la masa gelatinizada; ello se explica sencillamente, suponiendo que la velocidad con que son desprendidos los vapores nitrosos es mayor que la de la reacción con el estabilizante, por lo cual dichos vapores eliminados de la proximidad del mismo en importante proporción pasan a la válvula disolviéndose en la solución co-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

locada en la misma. Claro es, que en el proceso de conservación corriente en cajas cerradas y en capas gruesas el contacto entre el gas y el estabilizante es mayor, por lo cual la reacción entre ambos será más completa.

Se ha determinado asimismo, la influencia de las sales de cobre en el caracter estabilizante, con objeto de comprobar, si disminuye análogamente a la difenil-amina en presencia de dichas sales, según la observación ya citada de MURAOUR.

Para ello, se ha realizado otra serie de pruebas en condiciones idénticas a la primera parte de la Mayrhofer, pero añadiendo a las mezclas ensayadas 0,1 gr. de sulfato cúprico cristalizado. Los resultados comparativamente a las pruebas testigos realizadas simultáneamente son:

TABLA VI

Substancias	cc. de NO		
	Sin SO_4 Cu	Con SO_4 Cu	Diferencias
NC	2,75	2,79	+ 0,04
NC. + E. U.	2,15	2,19	+ 0,04
NC. + F. U.	2,04	2,05	+ 0,01
NC. + AK.	2,25	2,20	— 0,05
NC. + CEN	2,00	2,07	+ 0,07

las diferencias son tan pequeñas que pueden considerarse dentro del error de las experiencias (+ 0,05 cc.).

Por lo tanto puede asegurarse que las sales de cobre no modifican sensiblemente el valor de los estabilizantes que estudiamos.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

BIBLIOGRAFIA

(1) Mayrhofer.—Zeit. ges Schess und Spregnstoff—(13)—325—*1928*.

(2) Schultze.—Ber.—(6)—1041—*1873*.

(3) Will.—Z. Schiess ... —(14)—61—*1929*.

(4) Metz y Lenze.—Z. Schiess ... —(23)—340,381, 428—*1928*.

(5) Ullman—Química Industrial—Vol. V.—82.

(6) Metz.—Z. Schiess ... —(21)—186—*1926*.

(7) Taliani.—Gazz. chim. it.—(51)—I—184—*1921*.

(8) Wiggann y Goodyear.—Ind. Eng. Chem.—ed. anal.—(4)—13—*1932*.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE ... UNIVERSIDAD DE MURCIA

C.—**Poder refrescante.**

Para determinar comparativamente y en valor absoluto el poder refrescante de un estabilizante-gelatinizante, se propone la magnitud «COEFICIENTE DE ENFRIAMIENTO»: DESCENSO QUE EN LA TEMPERATURA MAXIMA ALCANZADA EN LA DEFLAGRACIÓN DE UNA MASA DE NITROCELULOSA GELATINIZADA CON NITROGLICERINA EN LA PROPORCIÓN DE 65 POR 30 PARTES RESPECTIVAMENTE, PRODUCE LA ADICIÓN DE 5 PARTES DEL ESTABILIZANTE EN CUESTIÓN.

El mecanismo del proceso explosivo se puede representar esquemáticamente por las siguientes etapas:

NC. + NG. + estabilizante . . . a 25° C.

Calentamiento ↓ Calor consumido . . . Q_1

NC. + NG. + estabilizante . . . a 180° C.

Reacción. Autocombustión ↓ Calor cedido . . . . . Q

GASES . . . . . a 180° C.

Calentamiento gases ↓ Calor consumido . . . Q_c

Cambios de composición ↓ Calor consumido . . . Q_r

GASES . . . . . a T° C.

de forma que a la temperatura T se cumple la igualdad térmica:

$$Q = Q_1 + Q_c + Q_r \quad \text{o} \quad Q - Q_1 = Q_c + Q_r$$

de Q_1 es cedida una fracción muy pequeña mediante procesos externos (encendido eléctrico o excitación por la explosión de un cebo) que llevan la masa localmente a la temperatura inicial de deflagración (aproximadamente

UNIVERSIDAD DE MURCIA

180° C.); pero casi en su totalidad procede del calor producido en la combustión del resto de la masa.

La evaluación de cada uno de los términos de la igualdad anterior es, aunque algo larga y precisa recurrir a métodos gráficos, muy instructiva, pues nos permite reconocer de forma cualitativa la influencia que la composición elemental, calor de formación y calor específico del estabilizante tienen en el poder refrescante del mismo.

Ahora bien, no es preciso recorrer las etapas «reales» del proceso, ya que aplicando el principio de HESS se podrá elejir un camino que partiendo del mismo estado inicial y llegando al mismo final, asimismo; gases resultantes de la reacción explosiva en mezcla cuya composición está determinada por las condiciones químicas (equilibrios) existentes entre ellos a la temperatura T; conste de escalones más fáciles de evaluar que los del esquema real, ellos pueden ser químicamente «imposibles» pero este hecho no influye en el resultado final. De todos los esquemas «artificiales» posibles, es el más sencillo el siguiente:

NC. + NG. + estabilizante . . . a 25° C.

Reacción. Autocombustión ↓ . . . Calor cedido . . . Q

GASES . . . . . a 25° C.

Calentamiento ↓ . . . Calor consumido. C

GASES . . . . . a T°

siendo la composición de los gases resultantes en la reacción idéntica a la que tendrán a la temperatura final T, es decir, se eliminan en este esquema los cambios de composición de la mezcla gaseosa durante el proceso de su calentamiento (el término Q_r) y se simplifica el cálculo del calor consumido físicamente (aumento de t°) durante el mismo

DE BRUIN y PAW, y VENIN en su Tratado de Pólvoras (1), realizan este cálculo por un método de tanteo algo

UNIVERSIDAD DE MURCIA

enredoso; ellos eligen una temperatura final T, calculan la composición de la mezcla gaseosa a la misma; a partir de esta, el calor de reacción y calentamiento, desde la temperatura inicial hasta la citada, si los valores de Q y C así hallados son iguales, esta es la tª buscada, sino (lo natural) eligen otro valor de T y repiten los cálculos hasta hallar coincidencia.

En lugar de este tortuoso procedimiento, hemos utilizado el que se expone a continuación; que aunque a primera vista parece más complicado en su desarrollo hemos comprobado que resulta mucho más sencillo, ya que si bien, a veces, casualmente, hay que calcular un núniero de valores de Q y C mediante tanteos, inferior al del método seguido; ordinariamente, no ocurre así, y por otro lado, la sistematización de las operaciones permite estudiar varias mezclas simultáneamente con gran rapidez, y de un modo directo y claro, resulta la temperatura buscada.

El cálculo consta de las siguientes etapas:

1.ª—*Común*—Determinación experimental de los calores de formación de las substancias que componen las mezclas a estudiar.

2.ª—*Común*—Determinación de los calores específicos (función de t) de los gases que componen el segundo miembro de la reacción explosiva.

4.ª—*Para cada mezcla*—Cálculo de la función

$$Q = f(t)$$

que nos da el calor de combustión a 25° C. tomando como segundo miembro de la reacción la función.

$$x,\ x',\ y,\ y',\ z\ \ldots\ldots\ \rho = (t)$$

que nos da la composición de la mezcla gaseosa para cada valor de T en el intervalo de temperaturas entre las cuales puede encontrarse la final buscada. Por ello se ha de anteponer a esta etapa la

UNIVERSIDAD DE MURCIA

3.ª—*Para cada mezcla*—Determinación de la composición final de la mezcla gaseosa en función de T.

5.ª—*Para cada mezcla*—Calor consumido *C* en el calentamiento de la mezcla gaseosa desde 25° hasta T.

$$C = \phi (t)$$

y 6.ª—*Para cada mezcla*—A partir de los resultados de las etapas 4.ª y 5.ª, determinación de la temperatura T a la que se cumple la igualdad

$$Q = C$$

1.ª—**Calor de formación** de los componentes de las Mezclas.

Se ha recurrido a la ecuación:

$$C_F = \Sigma\ c_f - q$$

donde $\Sigma\ c_f$ es la suma de los calores de formación de los gases producidos en la combustión completa (atmósfera de oxígeno) de la substancia y *q* es el calor resultante de la misma.

Se ha medido *q* para la NC. y los cuatro estabilizantes; para la NG. se toma el valor más moderno encontrado de MURAOUR (2) y RINKENBACH (3) frente a otros anteriores de SARRAU-VIEILLE (4), BERTHELOT-LONGUIMINE (5) y HIBBERT FULLER (6), entre otros:

Para medir *q* se ha utilizado una bomba calorimétrica para explosivos, modelo Rhone-Poulenc, con calefacción eléctrica en el agua de la vasija calorimétrica propiamente dicha y en la colocada en el recinto exterior, de forma a mantener constante la temperatura inicial y la diferencia entre ambos recintos (esta, la mitad de la elevación aproximada resultante en la operación). El equivalente del aparato se ha determinado por combustión completa de ácido benzoíco y naftalina patrones y las correcciones de enfriamiento se han realizado mediante la fórmula de REGNAULT.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Los resultados obtenidos, media de varias determinaciones muy análogas ($\pm$ 5 cal. respecto de las medias) para cada substancia, así como las ecuaciones de combustión completa y los valores calculados para los calores de formación están resumidos en la TABLA I.

Para el cálculo de los calores de formación se han tomado para los gases resultantes de la combustión, los valores más modernos encontrados en la abundante bibliografía de este asunto. Simultáneamente exponemos los de otros gases, que como veremos después intervienen en la reacción explosiva. Todos ellos a volumen constante y a 25° C. Son debidos a ROSSINI:

CO_2 —94,42 Kcal. (C. diamante) (7), valor obtenido criticando y corrigiendo los de otros investigadores, principalmente el de CLAYTON GIANQUE (8).

CO—26,90 Kcal. (C diamante) (9), un poco superior a los más antiguos de BERTHELOT, THOMSEN y WIEILLE.

H_2O líquida—68,31 Kcal.—(10), muy aproximado a la media de los resultados de LEWIS y ROTH (11) y (12). + 68,30.

H_2O gas.—57,50 Kcal.—(10); la media de los valores de LEWIS y ROTH es algo diferente + 57,83.

CH_4 — 18,4 Kcal (9), próximo al muy antiguo de BERTHELOT (13) + 18,9.

La ecuación de combustión de la NC. se ha calculado, como ya se ha indicado anteriormente, considerándola como una mezcla de octo y nonanitrato al que corresponde una fórmula media

$$C_{24}\ H_{81,16}\ O_{86,67}\ N_{8,83}$$

En ninguna de las determinaciones se ha gastado más de 0,1 cc. de NaOH N/10 en la neutralización del agua de lavado del interior de la bomba, lo que hace inútil la corrección por formación de ácido nítrico.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA I

Datos calorimétricos y calores de formación de las substancias puras

	NC.	NG.	E. U.	F. U.	AK.	CEN.
Peso molecular	1046,3	227	193,1	241,1	212,1	268,2
Calor de combustión— cal/gr.	2579	158,8	7916	8163	7731	8628
Calor de combustión— Kcal/mol.	2697	358,7	1628	1968	1640	2314
CO_2—moles	24	3	11	15	13	17
H_2O—moles	15,58	2,5	7,5	7,5	6	10
Σ c_f — Kcal./mol . . .	13330,7	454,1	1551,1	1928,8	1629,4	2288,2
Calor de formación— Kcal./mol.	633,7	95,4	237	—39,2	—10,6	—25,8
Calor de formación— cal /gr.	605	420	119	—162	—49	—96

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Seminario de HISTORIA

Universidad de Murcia

Con relación a estos resultados se han encontrado en la Bibliografía:

De la NC.—No se halla ninguna determinación con NC. de este grado de nitración, si de otros, así, las Tablas Anuales de Constantes del año 1925-26 (ATC) dan para la NC. de 13 °/₀ ... 574 cal./gr. y para la de 12 °/₀ ... 670 cal./gr ; sin indicar el Autor; Nilus (14), determina los calores de Formación de varias NC. de N °/₀ entre 12,62 y 13,54, haciendo las combustiones en vacío y analizando los productos de la reacción; haciendo las correcciones correspondientes al desprendimiento a causa de la formación de metano en el enfriamiento, método que indudablemente comporta más errores que la combustión completa. De sus resultados deduce la función

$$\text{Calor de formación} = 1428{,}2 - 68{,}26 \cdot x \text{ (por mol.)}$$

donde x es el N °/₀; calculando el calor de formación para 11,80 °/₀ de N. resultan 646 Kcal. frente al 634 obtenido por nosotros, diferencia °/₀ = 1,8; la Comisión de Pólvoras de Versalles en el año 1937 (15), da la siguiente fórmula para el calor de combustión de una NC en atmósfera de oxígeno

$$Q = 4188 - 148 \cdot N \text{ (por gr.)}$$

de la que no hemos podido encontrar más detalles por la dificultad de localizar el trabajo original, aplicando la fórmula a nuestra NC. resultan 2442 cal./gr. frente a las 2579 halladas; los resultados son bastante diferentes, pero por la razón dicha no es posible hacer una comparación de todas formas, es interesante destacar, que el calor de formación que nos produciría el citado de combustión vale ... 772 Kcal./mol. con mucha mayor diferencia respecto del de Nilus ... 19 °/₀ que el nuestro.

Ball (16) dió anteriormente la fórmula

$$Q = 4162 - 144 \cdot N.$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

a la que corresponde un calor de formación de 700 Kcal./mol. resultado también bastante diferente a los restantes reseñados.

De los cuatro estabilizantes—Se encuentra en las Tablas de Landolt-Börstein una determinación del calor de combustión de la AK. realizada por STIMZIN y HAUSMANN (17) en 1897 con el resultado de 7610 cal./gr. que se diferencia del obtenido por nosotros ... 7731 en un 1,5 °/₀ y otra de la CEN. más moderna de BALL (16) con 8480 cal./gr. de calor de combustión se diferencia del nuestro en 1,6 °/₀.

De los uretanos no se encuentra ninguna determinación en la Bibliografía, por lo que parecen haber sido determinados por primera vez en el presente trabajo.

3.ª—Determinación de la ecuación de combustión a la temperatura T.

En primer lugar se han de elegir las condiciones que han de satisfacer los productos de la combustión. Estas son de dos tipos:

a) Estequiométricas, deducibles de la composición elemental de las mezclas a estudiar, y

b) Químicas, determinables de los equilibrios químicos existentes entre los posibles dichos productos.

a) Condiciones estequiométricas.—

Las mezclas a estudiar tendrán, con arreglo a la definición dada previamente de «Coeficiente de enfriamiento», las composiciones centesimales:

NOMBRE	NC.	NG.	E. U.	F. U.	AK.	CEN.
T	68,7	31,6	—	—	—	—
M. 1	65	30	5	—	—	—
M. 2	65	30	—	5	—	—
M. 3	65	30	—	—	5	—
M. 4	65	30	—	—	—	5

UNIVERSIDAD DE MURCIA

siendo la composición elemental de cada componente (átomos gr. en 1000 grs. de substancia):

TABLA II

Substancia	C.	H.	G.	N.
NC.	22,94	29,80	35,01	8,43
NG.	13,21	22,46	39,64	13,21
E. U.	56,96	77,67	10,35	5,17
F. U.	62,21	62,21	8,29	4,14
AK.	61,29	56,57	4,71	9,42
CEN.	63,38	74,57	3,72	7,45

y la de cada mezcla, expresable por la fórmula:

$$C_a\ H_b\ O_c\ N_d$$

en la que los subíndices representan también átomos-gramos por 1000 grs.

TABLA III

MEZCLA	C=a	H=b	O=c	N=d
T	19,87	24,48	37,16	9,94
M. 1	21,72	29,99	35,82	9,70
M. 2	21,98	29,22	35,71	9,65
M. 3	21,93	28,94	35,53	9,91
M. 4	22,04	29,84	35,48	9,81

y sí en principio, consideramos como productos de la combustión los gases

$$CO_2\ ,\ CO\ ,\ HO_2\ ,\ H_2\ y\ N_2$$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

ya que no es de preveer una gaseificación incompleta con depósito de C., lo que confirma la experiencia; resultaría la ecuación general de combustión:

$$C_a H_b O_c N_d = x CO_2 + x'CO + yH_2O + y'H_2 + zN_2$$

y por lo tanto se habrán de cumplir las ecuaciones:

$$a = x + x'$$
$$b = 2y + 2y'$$
$$c = 2x + x' + y$$
$$d = 2z.$$

b) Condiciones químicas:

Entre los cuatro gases CO_2, CO, H_2O, y H_2, se cumplirá, en primer lugar el equilibrio «gas de agua».

$$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

pero además, tanto el CO_2, como el H_2O, darán lugar a sus productos de disociación

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 \qquad (2)$$
$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O \qquad (3)$$

y por último, se nos presenta la posibilidad de formación de metano a partir de una de las reacciones:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O \qquad (4)$$
$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O \qquad (5)$$
$$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 \qquad (6)$$

A simple vista se deduce, que la solución completa del

UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE HISTORIA MEDIEVAL
FACULTAD DE FILOSOFIA Y LETRAS
UNIVERSIDAD DE MURCIA

estado de la mezcla a la temperatura final, es un problema de enorme dificultad, solamente considerando los equilibrios (1) y (5) se llega a un sistema de dos ecuaciones de 4.° grado, de posible solución, aunque pesadísima, por métodos gráficos: por ello se ha hecho un estudio previo de la «realidad» de la reacción, para dejar sólo en el problema aquellos equilibrios que influirán de un modo tangible en el estado del sistema.

Para ello, se han de considerar las condiciones bajo las cuales se produce la reacción explosiva:

Estas son: Volumen constante, alcanza próximamente 1,5 litros por Kg. de mezcla explosiva, exactamente en el cañón Wicker de 15,24 cm. de calibre y de longitud, 50 calibres, el volumen de la recámara es de 25,4 litros y se carga con unos 16,4 kgs. de pólvora de las que estamos estudiando, lo que corresponde a un vol. por kg. de 1,54 litros, y el Krupp de 15,0 cm. y 45 calibres, 1,37 litros por kg.

Temperatura, alrededor de 3000 ° C.

En estas condiciones los equilibrios (2) y (3) serán favorecidos hacia el primer miembro (disociación), por el factor temperatura, pero a 3000° C. aun es muy pequeña K_p deducida de las ecuaciones:

$$\text{Log. } K_p = \text{log. } K_c + \text{log. } RT.$$

$$\text{log. } K_c = \frac{-24900}{T} + 1.335 \text{ . log. } T - 9{,}65 \text{ . } 10^{-5} \text{ . } T + 1{,}37 \text{ . } 10^{-7} \text{ . } T^2 - 6{,}65 \text{ . } 10^{1} \text{ . } T^3 + 1{,}907 \text{ . } 10^{-18} \text{ . } T^5 - 1{,}08.$$

de Siegel (16) para la disociación del agua, y

$$\text{log. } K_c = \frac{-29500}{T} + 1{,}75 \text{ . log. } T - 1{,}1215 \text{ . } 10^{-3} \text{ . } T + 1{,}35 \text{ . } 10^{-7} \text{ . } T^2 + 3{,}29$$

de Bjerrum (19), para la del CO_2, vale:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

H_2O ..... log. $K_c = -4{,}431$ ..... log. $K_p = -2{,}0023$

CO_2 ..... log. $K_c = -7{,}424$ ..... log. $K_p = -5{,}0350$

mientras que la presión elevada determinará un desplazamiento en sentido contrario (no disociación), de forma que las constantes de equilibrio en función de las concentraciones molares:

$$K_n = \frac{{}^{n}H_2^{2} \cdot {}^{n}O_2}{{}^{n}H_2O^{2}} = \frac{V}{R.T} \cdot K_p$$

vale para $V = 1{,}5$ litros por Kg.

para el H_2O ..... log. $K_n = -4{,}2849$

para el CO_2 ..... log. $K_n = -7{,}3179$

que correspondería a 3,250° abs., temperatura muy próxima a las finales y para la composición de la mezcla gaseosa procedente de *T.* (la más caliente) y para dicha temperatura:

$${}^{n}H_2O = 10{,}8$$

$${}^{n}H_2 = 2{,}9$$

$${}^{n}CO_2 = 6{,}5$$

$${}^{n}CO = 13{,}4$$

a un contenido en O_2 de:

por el H_2O ..... 0,00064 moles por Kg.

» » CO_2 ..... 0,00011 » » »

por ello, es inútil tomar en cuenta ambos equilibrios.

Respecto de las reacciones en que se produce metano, la constante K_p tiene valores bastante próximos para las

UNIVERSIDAD DE MURCIA

tres, por ello hemos elegido la tercera (6) a la que corresponden valores superiores para dicha constante y realizado el cálculo para la mezcla que da sin tener en cuenta dicho equilibrio la temperatura final más baja (caso más favorable) cálculo que se expone al final y en el que se observa, que la cantidad de CH_4 existente en el momento final es despreciable y sin influencia en el resultado.

En resumen, y en virtud de las consideraciones anteriores, sólo se considera el equilibrio «gas de agua».

$$K_p = f(t) \qquad K_p = \frac{{}^{n}H_2O \cdot {}^{n}CO}{{}^{n}CO_2 \cdot {}^{n}H_2} = \frac{x' \cdot y}{x \cdot y'}$$

que junto a las tres primeras ecuaciones estequiométricas, (puesto que la cuarta da directamente $z = N_2$), nos proporciona un sistema de cuatro ecuaciones y cuatro incógnitas para cada valor de t.

La resolución de dicho sistema da:

$$x^2 (K-1) + [c + K (a + \frac{b}{2} + c)] x + a (a-c) = 0$$

$$x' = a - x$$

$$y = (c-a) - x$$

$$y' = (\frac{b}{2} - a - c) + x$$

Para la constante K_p de la reacción gas de agua se han elegido los valores experimentales espectroscópicos más modernos de Lewis y Von Elbe (20) entre 1700 y 4000° C. y los de Kassel (21) a temperaturas mas bajas; inferiores unos y otros a los calculados y más antiguos de Lewis y Randall, Engels y Moeweld y Saunders.

A partir de los citados valores experimentales y apo-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

yados en la forma de la curva correspondiente, hemos calculado la función aproximada de tres términos, $K_p = f(t)$, resultando:

$$\log. K_p = \frac{-2213,1}{T} - 1,01 . \log. T + 5,01$$

cuyos valores coinciden perfectamente con los LEWIS y KASSEL.

En el intervalo de temperaturas entre las que se encuentran posiblemente las máximas buscadas, vale:

TABLA IV

Tª abs ª.	Kp	Tª abs ª	Kp	Tª abs ª.	Kp
2550	6,185	3050	7,160	3550	7,786
2650	6,420	3150	7,306	3650	7,871
2750	6,626	3250	7,446	3750	7,949
2850	6,820	3350	7,563	3850	8,010
2950	7,006	3450	7,685	3950	8,080

Las composiciones finales de los productos de la reacción en el mismo intervalo de temperaturas están en las tablas V, VI, VII, VIII y IX.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

COMPOSICIONES FINALES

TABLA V

Mezcla T

MOLES EN KG.

Tª absª.	$x = CO_2$	$x' = CO$	$y = H_2O$	$y' = H_2$	$z = N_2$
2550	6,80	13,07	10,49	3,25	
2650	6,70	13,13	10,55	3,19	
2750	6,69	13,18	10,60	3,14	
2850	6,65	13,22	10,64	3,10	
2950	6,61	13,26	10,68	3,06	
3050	6,57	13,31	10,72	3,02	
3150	6,54	13,37	10,75	2,99	4,97
3250	6,51	13,39	10,78	2,96	
3350	6,49	13,41	10,80	2,94	
3450	6,47	13,43	10,82	2,92	
3550	6,45	13,44	10,84	2,90	
3650	6,44	13,46	10,85	2,88	
3750	6,42	13,48	10,87	2,87	
3850	6,40	13,49	10,89	2,85	
3950	6,39	13,50	10,90	2,84	

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VI

Mezcla M. 1

Tª absª.	$x = CO_2$	$x' = CO$	$y = H_2O$	$y' = H_2$	$z = N_2$
2550	4,67	17,06	9,43	5,56	
2650	4,61	17,12	9,49	5,50	
2750	4,55	17,18	9,55	5,44	
2850	4,50	17,23	9,60	5,49	
2950	4,45	17,28	9,65	5,34	
3050	4,41	17,32	9,69	5,30	
3150	4,38	17,35	9,72	5,27	4,85
3250	4,35	17,38	9,75	5,24	
3350	4,32	17,41	9,78	5,21	
3450	4,29	17,44	9,81	5,18	
3550	4,27	17,46	9,83	5,16	
3650	4,25	17,47	9,84	5,14	
3750	4,25	17,49	9,86	5,12	
3850	4,22	17,51	9,90	5,09	
3950	4,20	17,53	9,92	5,07	

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VII

Mezcla M. 2

2550	4,63	17,37	9,10	5,51	
2650	4.56	17,44	9,17	5,44	
2750	4,50	17,50	9,23	5,38	
2850	4,45	17,55	9,28	5,33	
2950	4,41	17,59	9,32	5,29	
3050	4,37	17,63	9,36	5,25	
3150	4,34	17,66	9,39	5,22	
3250	4,31	17,69	9,42	5,19	
3350	4,28	17,72	9,45	5,16	4,85
3450	4,25	17,75	9,48	5,13	
3550	4,23	17,77	9,50	5,11	
3650	4,21	17,79	9,52	5,09	
3750	4,20	17,80	9,53	5,08	
3850	4,18	17,22	9,55	5,06	
3950	4,17	17,83	9,56	5,05	

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA VIII

Mezcla M. 3

T^{a} abs^{a}.	$x = CO_2$	$x' = CO$	$y = H_2O$	$y' = H_2$	$z = N_2$
2550	4,56	17,37	9,04	5,43	
2650	4,49	17,44	9,11	5,36	
2750	4,44	17,49	9,16	5,31	
2850	4,39	17,54	9,21	5,26	
2950	4,34	17,59	9,26	6,21	
3050	4,31	17,62	9,29	5,18	
3150	4,27	17,66	9,33	5,14	
3250	4,23	17,70	9,37	5,10	
3350	4,21	17,72	9,39	5,08	
3450	4,19	17,74	9,41	5,06	4,95
3550	4,17	17,76	9,43	5,04	
3650	4,15	17,78	9,45	5,02	
3750	4,13	17,80	9,47	5,00	
3850	4,11	17,82	9,49	4,98	
3950	4,10	17,83	9,50	4,97	

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA IX

Mezcla M. 4

2550	4,34	17,80	9,20	5,82	
2650	4,18	17,86	9,26	5,76	
2750	4,13	17,91	9,31	5,71	
2850	4,08	17,96	9,36	5,66	
2950	4,04	18,00	9,40	5,62	
3050	4,00	18,04	9,44	5,58	
3150	3,97	18,07	9,47	5,55	
3250	3,94	18,10	9,50	5,52	4,90
3350	3,91	18,13	9,53	5,49	
3450	3,88	18,16	9,56	5,46	
3550	3,96	18,14	9,58	5,44	
3650	3,84	18,12	9,60	5,42	
3750	3,83	18,11	9,61	5,41	
3850	3,81	18,09	9,63	5,39	
3950	3,80	18,08	9,64	5,38	

UNIVERSIDAD DE MURCIA

4.ª Calor de combustión a partir de la composición de la mezcla gaseosa resultante en la reacción a la temperatura máxima.

Conocida la composición de la mezcla gaseosa en el intervalo de temperaturas entre las que puede hallarse la máxima de la reacción, el efecto térmico de dicha reacción referido a 25° C. vendrá dado por la diferencia

$$Q = \Sigma\, c_f - \Sigma\, C_F$$

entre las sumas de los calores de formación de dichos productos gaseosos (agua vapor) y los de las substancias que integran la mezcla reaccionante.

El sustraendo para las cuatro mezclas vale:

T.	. . . . .	546,60 Kcal /kg.
M. 1	. . . . .	522,25 » »
M. 2	. . . . .	511,29 » »
M. 3	. . . . .	516,68 » »
M. 4	. . . . .	514,49 » »

El minuendo viene dado por la expresión:

$$\Sigma\, c_f = 94{,}42 \cdot x + 26{,}90 \cdot x' + 57{,}50 \cdot y =$$
$$54{,}50 \cdot c - 30{,}60 \cdot a + 10{,}02 \cdot x$$

y el calor de combustión toma la sencilla forma general:

$$Q = A + B \cdot x$$

en la que A sólo depende de la composición elemental de cada mezcla; B, vale 10,02 y x es una función en último término de T.

Para las cuatro mezclas toma Q las siguientes expresiones:

T. . . . . $Q = 982{,}07 + 10{,}02 \cdot x$

UNIVERSIDAD DE MURCIA

M. 1. . . . . $Q = 872{,}77 + 10{,}02 \cdot x$
M. 2. . . . . $Q = 869{,}54 + 10{,}02 \cdot x$
M. 3. . . . . $Q = 855{,}24 + 10{,}02 \cdot x$
M. 4. . . . . $Q = 851{,}19 + 10{,}02 \cdot x$

y los valores en función de la temperatura final:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA X

Calores de combustión - En Kcal./Kg.

Tª final absª.	Mezcla T	Mezcla M1.	Mezcla M2.	Mezcla M3	Mezcla M4.
2550	1050,21	919,16	915,93	900,93	893,67
2650	1049,60	918,96	915,23	900,23	893,07
2750	1049,10	918,36	914,63	899,73	892,57
2850	1048,70	917,86	914,13	899,23	892,07
2950	1048,30	917,36	913,73	898,73	891,67
3050	1047,90	916,96	913,33	898,43	891,27
3150	1047,60	916,66	913,03	898,03	890,97
3250	1047,30	916,36	912,73	897,62	890,67
3350	1047,10	916,06	912,43	897,42	890,37
3450	1046,90	915,76	912,13	897,22	890,07
3550	1046,70	915,56	911,92	897,02	889,87
3650	1046,55	915,36	911,72	896,82	889,67
3750	1046,40	915,26	911,62	896,62	889,57
3850	1046,20	915,05	911,47	896,42	889,37
3950	1046,10	914,85	911,32	896,32	889,27

UNIVERSIDAD DE MURCIA

2.° Calores específicos de los gases.

Previamente a la etapa siguiente conviene elegir los valores más seguros para los calores específicos de los gases resultantes en la reacción explosiva.

Como esta magnitud es función de la temperatura, se deberá tomar en el intervalo 25° C .... T° abs. (máxima), el valor medio correspondiente, es decir la integral:

$$C_{v_{medio}} = \frac{\int_{25}^{T} C_v \cdot dT}{t - 25}$$

Para la función C_v se dan en la bibliografía algunas expresiones empíricas, pero parece más natural tomar la general de PLANCK basada en su teoría cuántica (22):

$$C_v = \frac{dU}{dT} = C_{v_0} + R. \frac{\Sigma x^2 . e^x}{(e^x - 1)^2} . q$$

en la que

$$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h.\nu}{k.T}$$

ν = frecuencia de las vibraciones nucleares.

q = grados de libertad correspondientes a cada vibración.

En las moléculas biatómicas (H_2, N_2; CO) y en las triatómicas de forma alargada (CO_2), $C_{v_0} = 5/2.R$; en las triatómicas de forma angular (H_2O), $C_{v_0} = 3 . R$.

Las temperaturas características, para los gases que resultan en la reacción son (23):

UNIVERSIDAD DE MURCIA

	θ	q
	954	2
CO_2	1920	1
	3360	1
CO	3085	1
	5150	1
H_2O	2280	1
	5360	1
H_2	6130	1
N_2	3350	1

Resolviendo la integral resulta para el calor medio la función:

$$C_{v_m} = C_{v_o} + R. \frac{\Sigma \frac{\theta}{e^x - 1} \cdot q}{t - 25}$$

Los valores correspondientes en el intervalo entre 25° C. y de 2550 á 3950° abs°., como temperatura final, son:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XI

Calores molares medios a volumen constante entre 25° C. y T° abs.°

T final	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2
2550	11,203	6,121	8,709	5,503	6,051
2650	11,259	6,149	8,794	5,535	6,079
2750	11,308	6,171	8,871	5,563	6,105
2850	11,362	6,196	8,937	5,593	6,129
2950	11,412	6,220	9,008	5,624	6,152
3050	11,451	6,236	9,080	5,648	6,172
3150	11,499	6,258	9,153	5,672	6,194
3250	11,533	6,278	9,207	5,700	6,214
3350	11,576	6,294	9,279	5,726	6,232
3450	11,620	6,313	9,336	5,747	6,252
3550	11,644	6,325	9,398	5,779	6,268
3650	11,676	6,341	9,449	5,797	6,284
3750	11,707	6,355	9,503	5,819	6,302
3850	11,739	6,371	9,552	5,841	6,315
3950	11,757	6,381	9,602	5,861	6,329

UNIVERSIDAD DE MURCIA

5° Calor absorbido físicamente en el calentamiento de la mezcla gaseosa.

Una vez conocidos los valores del calor molar medio para cada gas, el problema se reduce a calcular las sumas de los productos

$$C_{v_m} \cdot n \cdot (t - 25)$$

para cada mezcla, siendo *n* el número de moles correspondientes de cada gas a la temperatura final.

El cálculo se ha realizado a partir de 2550° abs. y se ha prolongado para cada mezcla hasta sobrepasar en 2 ó 3 valores de T^a el calor de combustión antes calculado. Para la mezcla *T*, previendo que a su mayor valor de *Q* y menor del número de moles gaseosas le correspondería uno superior de T^a, se ha partido en el cálculo de 2950° abs°.

Los resultados obtenidos para las cinco mezclas, detallando la participación que tiene cada gas en la absorción de calor están contenidos en las tablas siguientes:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XII

Valores de $\mathcal{C}$ -. Mezcla T.

	C_{v_m} . n . . . . . cal./kg.					
Tª final absª.	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2	$\mathcal{C}$. en Kcal./Kg.
2950	75,43	82,48	96,20	17,21	30,57	80,64
3050	75,33	83,00	97,34	17,06	30,60	83,69
3150	75,20	83,48	98,39	16,96	30,78	86,36
3250	75,08	83,94	99,25	16,87	30,87	90,35
3350	75,13	84,28	100,21	16,83	30,97	93,26
3450	75,18	84,66	101,02	16,78	31,07	97,04
3550	75,10	84,94	101,87	16,76	31,15	100,08
3650	75,19	85,35	102,52	16,72	31,23	104,22
3750	75,10	82,54	103,30	16,70	31,32	107,08
3850	75,13	85,88	104,02	16,67	31,39	111,10
3950	75,13	86,08	104,60	16,64	31,45	114,61

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XIII

Mezcla M. 1

	$C_{v_m} \cdot n$ ..... cal/kg.					
T.ª final abs.ª	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2	C. Kcal./Kg.
2550	52,32	104,42	82,13	30,60	29,35	672,92
2650	51,90	105,27	83,45	30,44	29,48	706,91
2750	51,45	106,02	84,72	30,26	29,61	740,75
2850	51,13	106,76	85,79	30,15	29,74	774,67
2950	50,70	107,48	86,93	30,03	29,84	808,80
3050	50,45	108,01	87,98	29,93	29,93	843,10
3150	50,37	108,57	88,97	29,89	30.04	877,93
3250	50,17	109,11	80,77	29,87	30,14	912,36
3350	50,01	109.58	99,75	29,83	30,22	947.32
3450	49,85	110,10	91,59	29,77	30,32	982,24

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XIV

Mezcla M. 2

2550	51,87	106,32	79,25	30,32	29,47	608,73
2650	51,34	107,24	80,64	30,11	29,60	762,45
2750	50,89	108,61	81,88	29,93	29,73	735,95
2850	50,56	109,36	82,93	29,81	29,85	770,75
2950	50,33	110,03	83,95	29,75	29,96	803,92
3050	50,04	110,56	84,99	29,65	30,06	837,76
3150	49,90	111,14	85,95	29,61	30,16	872,35
3250	49,71	111,69	86,73	29,58	30,26	906,50
3350	49,50	112,16	87,69	29,65	30,35	941,12
3450	49,36	112,69	88,50	29,48	30,45	975,87

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XV

Mezcla M. 3

C_{v_m} . n . . . . . cal./kg.

Tª final abs.ª	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2	C. . Kcal /Kg.
2550	51,09	106,32	78,83	29,88	29,95	666,52
2650	50,55	107,24	80,11	29,67	30,09	700,11
2750	50,21	107,93	81,26	29,54	30,22	733,53
2850	49,88	108,68	82,31	29,42	30,34	767,10
2950	49,53	109,41	83,41	29,30	30,46	801,18
3050	49,35	109,88	84,35	29,26	30,56	834,94
3150	49,10	110,51	85,40	29,15	30,65	869,38
3250	48,78	111,06	86,18	29,13	30,75	903,04
3350	48,73	111,47	87,04	29,14	30,85	937,67
3450	48,69	111,93	88,76	20,14	30,95	972,26

UNIVERSIDAD DE MURCIA

TABLA XVI

Mezcla M. 4.

2550	47,50	108,95	80,12	32,03	29,65	671,60
2650	47,06	109,82	81,43	31,88	29,79	705,56
2750	46,70	110,52	82,59	31,76	29,91	739,25
2850	46,36	111,28	83,65	31,66	30,03	773,14
2950	46,10	111,96	84,67	31,61	30,14	807,51
3050	45,80	112,50	85,71	31,52	30,24	841,49
3150	45,65	113,08	86,68	31,48	30,35	876,26
3250	45,44	113,63	87,47	31,46	30,45	909,75
3350	45,26	114,11	88,43	31,44	30,54	945,43

UNIVERSIDAD DE MURCIA

6.° Temperatura máxima de deflagración.

Es aquella a la que dos funciones: Calor de reacción Q y el calor consumido—C—son iguales.

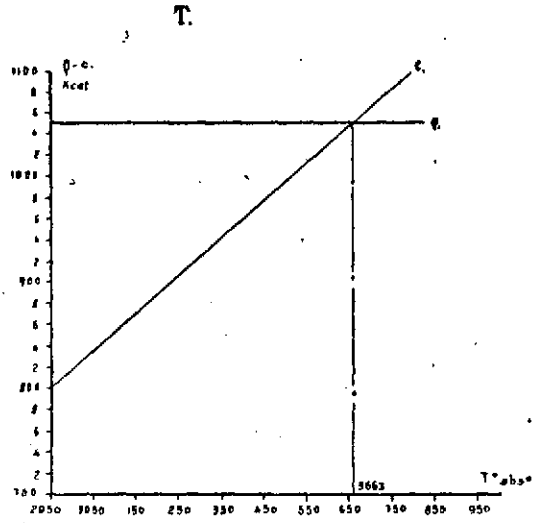


Fig. 3

Se han determinado, primero gráficamente, las líneas correspondientes a ambas funciones; para cada mezcla, están en las figuras 3 a 7; el punto de encuentro de ellas determina la temperatura buscada; vale con un error de — ± 2.°:

Para la mezcla	T.	3663° abs°
» » »	M. 1	3261° »
» » »	M. 2	3266° »
» » »	M. 3	3233° »
» » »	M. 4	3191° »

pero como las citadas líneas son en el intervalo de temperaturas elegido sensiblemente rectas, parece más exacto determinar las ecuaciones correspondientes y resolver los sistemas:

$$Q = f(t)$$

$$C = f_1(t)$$

para cada mezcla.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

M-1.

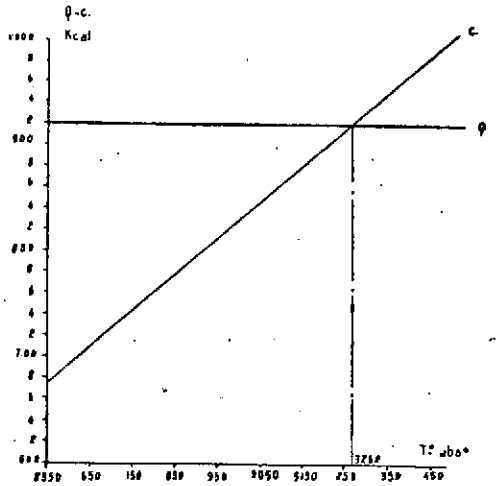


Fig. 4

M-2

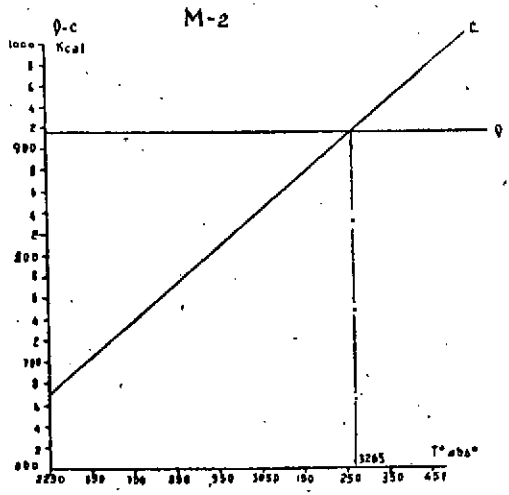


Fig. 5

UNIVERSIDAD DE MURCIA

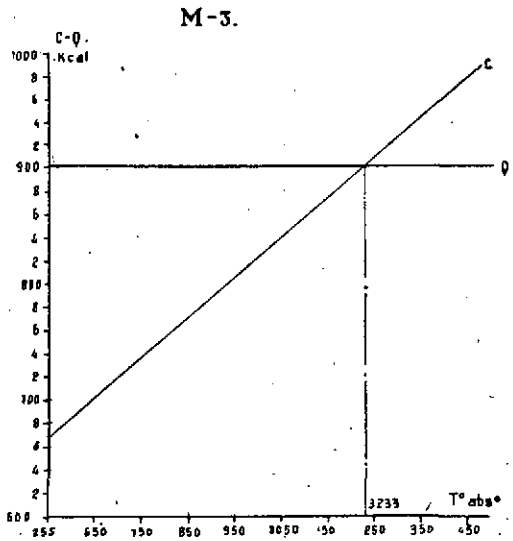


Fig. 6

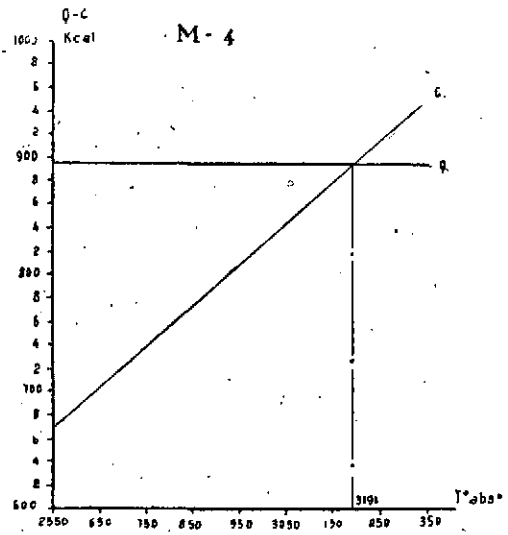


Fig. 7

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Las ecuaciones determinadas mediante el método de los promedios son:

PARA Q

MEZCLA T. . . . . $Q = -0{,}0025\ T + 1.055{,}60$
MEZCLA M. 1 . . . . $Q = -0{,}0040\ T + 929{,}53$
MEZCLA M. 2 . . . . $Q = -0{,}0040\ T + 925{,}75$
MEZCLA M. 3 . . . . $Q = -0{,}0045\ T + 912{,}35$
MEZCLA M. 4 . . . . $Q = -0{,}0042\ T + 904{,}22$

PARA C

MEZCLA T. . . . . $C = 0{,}3463\ T - 221{,}5$
MEZCLA M. 1 . . . . $C = 0{,}3425\ T - 203{,}69$
MEZCLA M. 2 . . . . $C = 0{,}3419\ T - 203{,}90$
MEZCLA M. 3 . . . . $C = 0{,}3405\ T - 202{,}79$
MEZCLA M. 4 . . . . $C = 0{,}3445\ T - 208{,}40$

La solución de los sistemas correspondientes es; con las diferencias respecto de las temperaturas determinadas gráficamente:

TABLA XVII

Tª Máxima

Mezcla	Tª máxima	Difer.
T.	3661,4	+ 1,6
M. 1	3261,0	0
M. 2	3265,8	+ 0,2
M. 3	3232,0	+ 1,0
M. 4	3190,7	+ 0,3

La coincidencia entre unas y otras es absoluta.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Los *coeficientes de enfriamiento* de las cuatro substancias con arreglo a la definición previa son, por lo tanto:

ETIL-FENIL-URETANO . . . . . E. U. 400,4°
DIFENIL-URETANO . . . . . F. U. 395,6°
DIFENIL-UREA (AKARDITA) . . . . . AK. 429,4°
DIETIL-DIFENIL-UREA (CENTRALITA). CEN. 470,7°

y la disminución de T °/₀, con relación a la Mezcla testigo T:

E. U. . . . . 11,00 °/₀
F. U. . . . . 10,88 °/₀
AK. . . . . 11,73 °/₀
CEN. . . . . 12,88 °/₀

APENDICE

Caracteres estáticos de las mezclas

Como complemento al poder refrescante parece conveniente (aunque no es un problema químico), determinar las propiedades estáticas de las cinco mezclas estudiadas; propiedades, que en resumen y junto a la temperatura máxima alcanzada en la deflagración, determinan la utilización de las mismas.

Entre ellas son interesantes:

a) Volumen gaseoso de la reacción de autocombustión a P. T. N., viene dado por la expresión:

$$V_o = 22{,}41\ (x + x' + y + y' + z) = 22{,}41\ \left(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2}\right) \text{ litros}$$

en las cinco mezclas toma los valores:

UNIVERSIDAD DE MURCIA

T.	864,80	litros por kg.
M. 1	932,00	» » »
M. 2	928,67	» » »
M. 3	926,43	» » »
M. 4	940,30	» » »

b) Presión máxima:

Supuesta la densidad de carga citada anteriormente (1,5 l/kg) podemos aplicar, como ecuación de estado más aproximada la de VAN DER WAALS, a cada gas a la temperatura final, tomando para las constantes *a* y *b* de la misma:

gas	a	b en cc. atm.
CO_2	3,609 . 10^6	42,57
CO	1,40 . »	38,10
H_2O	5,47 . »	30,52
H_2	0,244 . »	26,53
N_2	1,345 . »	36,60

y considerando (caso límite) que se cumple la ley de Dalton en estas condiciones, resultan las presiones:

T.	9.709 atm.
M. 1	9.872 »
M. 2	9.937 »
M. 3	9.715 »
M. 4	9 893 »

claro es, que estos números sólo tienen un valor relativo, las presiones alcanzarían esos valores, si las reacciones transcurrieran en las condiciones que se han supuesto en el cálculo de los equilibrios, es decir, a volumen constante, lo que en realidad no ocurre, ya que la autocombustión de la masa no se realiza instantáneamente, sino que precisa cierto tiempo (progresividad), durante el cual el volumen que ocupan los gases varía desde el de la recámara, hasta

UNIVERSIDAD DE MURCIA

el de todo el cilindro; indiscutiblemente es calculable la influencia de esta expansión, que disminuirá la temperatura máxima, pero ello, complicaría el asunto, sin modificar sensiblemente los resultados.

Aun con la observación anterior, nos sirven las presiones así calculadas, para demostrar que la disminución que en la presión podría inducir el caracter refrescante de los estabilizantes, se compensa y sobrepasa por el aumento del volumen gaseoso.

c) Fuerza o Presión explosiva

viene definida (VENIN), como la presión que ejercerían los gases resultantes en la reacción, a partir de la unidad de peso y contenidos en la unidad de volumen, si se comportaran en dichas condiciones como gases ideales (por ello se le llama «fuerza teórica»).

Está dada por consiguiente, por la expresión:

$$f = \frac{P_o \cdot V_o \cdot T}{273} \text{ kg./cm}^2 \text{ para } P_o = 1{,}033$$

VENIN, en su Tratado ya citado, considera que esta magnitud tiene las dimensiones de una longitud.

$$P_o \cdot V_o = F \cdot L^{-2} \cdot L^3 \cdot F^{-1} = L$$

sin explicar, porque las de V son $F^{-1} \cdot L^3$, ni tener en cuenta que en el denominador está implícito V=1 litro.

En las cinco mezclas y a la temperatura máxima respectiva valdrá:

T.	11,986	kg./cm²
M. 1	11,500	» »
M. 2	11,473	» »
M. 3	11,334	» »
M. 4	11,354	» »

estas magnitudes tienen una significación nula, tanto teórica, como prácticamente.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

APENDICE 2.°

Finalmente hemos comprobado si la suposición previa hecha en el cálculo de la composición final de la masa gaseosa; de la no influencia que la formación de metano tendría en el mismo es correcta.

Para ello, hemos seguido una marcha análoga a la de aquel cálculo introduciendo el equilibrio (6) (invertido):

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + 2\,H_2$$

al que corresponde una constante de equilibrio dada por la función de CHIPMANN (24):

$$\log. K_p = \frac{55366}{4,573 \cdot T} - 7,778. \log.T + 0,00232.T - 0,208. 10^{-6} . T^2 + 7,878$$

La reacción explosiva será:

$$C_a\ H_b\ O_c\ N_d = xCO^2 + x'CO + x''CH_4 + yH_2O + y'H_2 + zN_2$$

El sistema a resolver es:

$$a = x + x' + x''$$

$$b = 4x'' + 2y' + 2y$$

$$c = 2x + x' + y$$

$$K = \frac{y \cdot x'}{x \cdot y'}$$ (reacción gas de agua)

$$K' = \frac{x'' \cdot x}{x'^2 \cdot y'^2}$$ (K_n de la reacción formación de metano).

UNIVERSIDAD DE MURCIA

El cálculo nos da finalmente un sistema constituido por dos ecuaciones en $x'' - y'$, de grados 4° y 3° en y' respectivamente y 2° en x'':

$$(a) \quad \ldots\ldots \quad 2x''^2 - \frac{b}{2} + (4.K.K'.y'^2 - 1).\ y' \ .\ x'' + K.K'.y'^2(m - y) = 0$$

$$(b) \quad \ldots\ldots \quad (16\ K'.\ y'^2 - 3).x''^2 + 8(y' - m).y'^2 + (a + m - y').x'' + (y' - m)^2 \ .\ y'^2 = 0 \quad \left(m = \frac{b}{2} + 2a - c\right)$$

la eliminación de cualquiera de las incógnitas es imposible aritméticamente, por ello hemos seguido un método gráfico: determinación de las curvas $x'' - y'$ para cada ecuación y de las coordenadas correspondientes al punto de encuentro de las mismas.

Hemos elegido la MEZCLA M. 4 (la más fría) y tª máxima encontrada para la misma .... 3190° abs°; para los valores de:

y' { 5,54 moles (obtenido en el cálculo anterior
5,50 » para dicha tª).

$K = 7{,}40$

$K'_p = 4{,}57 \ .\ 10^{-11}$ ..... $K'_n = 1{,}48 \ .\ 10^{-6}$

resultan:

ecuación (a) ..... $x'' =$ { 0'00375
0,00250

ecuación (b) ..... $x'' =$ { 0,0035
0,0035

UNIVERSIDAD DE MURCIA

luego, sin necesidad de construir las gráficas, se ve que la recta (entre los valores de y') correspondiente a la ecuación (b) corta a la curva que da la (a) en una abcisa muy próxima al 5,40 moles de H_2 encontrados sin introducir el metano en el cálculo.

Los moles de metano formados .... 0,0037 no modificarán indiscutiblemente el valor de t^a máximo obtenido anteriormente; ello confirma nuestra suposición.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Venin, Burlot, Lecorchè.—Les poudres et les explosives —Beranger—París.—(1932).— pg. 48.

(2) M. Muraour—Tabellen Landolt—Borstein—Erg. III c.—pg. 2914.

(3) Richenbach—Ind. Eng. Chem.—(18)—*1926*—1915.

(4) Sarrau-Vieille—C. R.—(43)—269

(5) Berthelot — Longuimine.—Essay de Mecanique Chimique—Gauthiers—Villards—c° 2—p. 24.

(6) Hilbert — Füller.—J. Am. Chem. Soc. — (35)—978—*1913*.

(7) Rossini — Bureau St. Journ. Research — (12)—21—*1934*.

(8) Clayton — Gianque—J. Am. Chem Soc. — (54)—2410—*1932*.

(9) Rossini—Bureau St. Jour Research—(6)—37—*1931*.

(10) » » » » » » »

(11) Lewis—J. Am. Chem. Soc.—(28)—1906—*1906*.

(12) Both—Z. Elektrochemie—(26)—1—*1920*.

(13) Berthelot — Matignon—Ann. chim. Phys.—(6)—555—*1893*.

(14) Milus—Ind. Eng. Chem.—(23)—499—*1931*.

(15) Com. des poudres de Guerre de Versalles—

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Mem. des Poudres—(27)—102—*1937*; referencia en Chim. et Ind.—(39)—731—*1938*.

(16) Ball—Ind. Eng. Chem.—(23)—499—*1931*.

(17) Stimzin—Haussmann—J. Prak. Ch.—(2)—(55)—263—*1897*; en Landolt—Tabellen—pg. 1617.

(18) Siegler—Z. Phys. Ch—(87)—659—*1914*.

(19) Bjerrum » (79)—543—*1912*.

(20) Lewis—von Elbe—J. Am. Chem.—Soc.—(54)—1610—*1932*.

(21) Kassel—J. Am. Chem. Soc.—(56)—342—*1934*.

(22) Palacios—Física teórica—1935—pg. 288.

(23) Landolt—Tabellen—Erg. III c,—pg. 2341.

(24) Chipmann—Ind. Eng. Chem.—(24)—1013—*1932*.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

CONCLUSIONES Y RESUMEN

1.ª Hemos estudiado el fenomeno de gelatinización de la Nitrocelulosa por gelatinizantes no-volátiles, siguiendo un nuevo camino: Influencia de la temperatura; llegando a establecer las ecuaciones que ligan el «COEFICIENTE DE GELATINIZACIÓN» con la temperatura y encontrando finalmente, que existe una temperatura (174° C.) casi constante para los distintos gelatinizantes, tanto puros como en mezcla, a la que se produce la gelatinización completa cuando se encuentran gelatinizante y NC. en la relación de una molécula del primero por OH no esterificado de la segunda.

2.ª Se ha demostrado que el Coeficiente de gelatinización no es una propiedad aditiva, influyendo en el caracter en las mezclas la mayor o menor analogía entre sus componentes. Se da una hipótesis sobre el mecanismo de la gelatinización en estas mezclas.

3.ª A la temperatura que se realiza el laminado y moldeado de las masas NC.—NG, el poder gelatinizante de las tres substancias estudiadas varía en el orden y relación mutua:

Difenil-Uretano	⟶	Centralita	⟶	Etil-fenil-uretano
0,60		0,73		1

mientras que a 100° C. la realación es:

0,65	0,78	1

por lo que sería recomendable al utilizar la Centralita, ele-

UNIVERSIDAD DE MURCIA

var la temperatura a que se realizan las citadas operaciones a 100° C. o superiores.

4.ª Se ha determinado la actividad de los cuatro estabilizantes, como frenadores de la descomposición de los ésteres nítricos, utilizando: el método de GUIA, la nitración con vapores nitroso-nítricos y la influencia sobre dos pruebas clásicas de estabilidad, una de ellas modificada para adaptarla a Nitrocelulosas estables; no resultan concordantes, lo que no es de extrañar, ya que las substancias no se encuentran en ellos en las mismas condiciones, pero como de los tres, el tercero es el que más se aproxima a la marcha real de la conservación de las Nitrocelulosas gelatinizadas, proponemos considerar los cuatro estabilizantes como «PROTECTORES QUÍMICOS» en el orden:

Etil-fenil-uretano ——> Difenil-uretano
——> Akardita ——> Centralita

ahora bien, la Akardita, deducimos que no es recomendable en productos Nitrocelulósicos que se hayan de conservar en ambiente húmedo.

El mayor poder gelatinizante del etil-fenil-uretano queda contrarrestado por su escasa capacidad estabilizante.

5.ª Hemos determinado por primera vez el calor de formación de los dos uretanos y corregido el de las ureínas. También se da por primera vez un valor directo para la NC. de 11,80 % de N. medio.

6.ª Se ha calculado el PODER REFRESCANTE por un método más directo que el ya clásico de tanteo, resultando en el orden y relación:

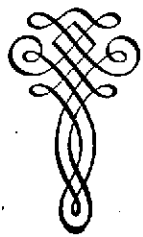
Difenil-uretano	Etil-fenil-uretano	Akardita	Centralita
0,84	0,85	0,91	1

siendo también la Centralita la más activa en este sentido.

UNIVERSIDAD DE MURCIA

7.ª Del conjunto de los tres aspectos estudiados se deduce una gran ventaja en la Centralita respecto de los otros tres estabilizantes; excepto en el caso que se hayan de elaborar masas gelatinizadas de muy pequeño espesor; entonces convendría mezclarla con etil-fenil-uretano; pero sin eliminar por completo en ningún caso la Centralita.

8.ª No se ve ninguna ventaja en el empleo de los difenil-uretano y Akardita.



UNIVERSIDAD DE MURCIA

ESTE TRABAJO PRESENTADO COMO TESIS DOCTORAL EL 20 DE JUNIO DE 1942, FUÉ JUZGADO POR EL TRIBUNAL CONSTITUIDO POR:

Dr. D. Angel del Campo.-Presidente
Dr. D. Emilio Gimeno
Dr. D. Antonio Ipiens
Dr. D. Antonio Rius
Dr. D. Vicente Gómez Aranda.- Padrino y Secretario

siendo calificada de SOBRESALIENTE.

Agradezco al Ilmo. Sr. Coronel Director de la Fábrica de Pólvoras de Murcia sus orientaciones y apoyo en el presente trabajo.

Se ha realizado este trabajo en los Laboratorios de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia, y parte de él en el Laboratorio Central de la Fábrica de Pólvoras de Murcia, con la Colaboración del Dr. A. Vian

Murcia - mayo - 1942.

UNIVERSIDAD DE MURCIA