

**DARKO OBRENOVIĆ**

**EKSPOZIVNE MATERIJE I NJIHOVE  
SINTEZE**

**AGM KNJIGA  
BEOGRAD, 2018**

# **EKSPLOZIVNE MATERIJE I NJIHOVE SINTEZE**

**Darko Obrenović**

***Recenzent:***

Dr Mirjana Andđelković Lukić, dipl.ing.tehn.

***Izdavač:***

**AGM knjiga doo Beograd-Zemun**

http://www.agmknjiga.co.rs  
email: agmknjiga@gmail.com

***Glavni i odgovorni urednik:***

Slavica Sarić Ahmić

***Dizajn korice:***

Robi Ahmić

***Štampa:***

Donat graf, Beograd

**Tiraž:** 200 primeraka

**ISBN: 978-86-86363-99-2**

CIP - Каталогизација у публикацији - Народна библиотека Србије, Београд

544.424.2

544.454

ОБРЕНОВИЋ, Дарко, 1974-

Eksplozivne materije i njihove sinteze / Darko Obrenović. - Beograd :

AGM knjiga, 2018 (Beograd : Donat graf). - 329 str. : ilustr. ; 24 cm

Tiraž 200. - Bibliografija: str. 328-329.

ISBN 978-86-86363-99-2

a) Експлозивне материје

COBISS.SR-ID 268379404

**SVA PRAVA ZADRŽAVA AUTOR I IZDAVAČ.** Nijedan deo ove knjige ne sme se reproducovati, fotokopirati ili prenositi u bilo kojoj formi: elektronski, mehanički, fotografski ili na drugi način, bez prethodne pismene saglasnosti autora i izdavača.

## **PREDGOVOR**

*Ubrzan razvoj hemije, naročito organske, krajem XIX i naročito u XX veku rezultirao je sintezama ogromnog broja novih hemijskih jedinjenja. Dobijena jedinjenja su ušla u upotrebu u velikom broju sfera života savremenog čoveka. Eksplozivne materije su svakako hemijska jedinjenja koja zauzimaju posebno i specifično mesto u više sfera kako u odbrani tako i u privredi svake države. Do sada je kod nas izlašlo nekoliko publikacija koje su se na teorijskom nivou bavile eksplozivnim materijama. Knjiga Eksplozivne materije i njihove sinteze je nastala upravo na bazi opširnog i detaljnog upoznavanja sa eksplozivnim materijama, njihovim fizičko-hemijskim osobinama, kao i sa praktičnim načinima njihovog dobijanja. Knjiga se ne bavi industrijskim tehnološkim postupcima dobijanja eksploziva, opisima industrijske aparature, regeneracije kiselina itd. nego je dobijanje eksplozivnih materija obrađeno na laboratorijskom nivou. Knjiga je koncipirana tako da se sastoji iz dve objedinjene celine koje su podeljene na osam poglavlja. Prva celina je opšti deo koji je podeljen na tri poglavlja.*

*U poglavlju I su prikazane osnovne karakteristike eksplozivnih materija, istorijski razvoj eksploziva, od početnih pa do današnjih, veoma snažnih konvencionalnih eksploziva.*

*U poglavlju II je prikazana podela eksplozivnih materija prema načinu njihovog funkcionisanja, odnosno prema režimu razlaganja uz primere nekih od najčešće korišćenih eksploziva i njihovih eksplozivnih karakteristika.*

*U poglavlju III je obrađena sirovinska baza za dobijanje eksploziva, naročito veoma važne komponente kao što su azotna i sumporna kiselina.*

*Druga celina knjige je praktični deo koji je podeljen na pet poglavlja. Svako od poglavlja, glava, predstavlja zasebnu celinu u kojoj se razmatraju eksplozivi iz iste familije jedinjenja uz bibliografske navode na kraju svakog poglavlja. U svim poglavlјima, pored svakog navedenog eksploziva, prikazan je njegov Cas.br (Chemical Abstracts Service number), njegova struktura i empirijska formula kao i molarna masa. Zatim slede fizičko-hemijske osobine, pa praktične sinteze sirovina i zatim eksplozivnih materija. Na kraju svakog poglavlja se nalazi bibliografski prikaz za svaku eksplozivnu materiju.*

*U poglavlju IV obrađeni su estri azotne kiseline koji su važan sastojak malodimnih baruta, raketnih goriva kao i privrednih eksploziva.*

*U poglavlju V obrađen je veći broj aromatičnih polinitro jedinjenja, derivata benzena, toluena (TNT), ksilena, naftalena, fenola, polihidroksifenola, anilina itd.*

*U poglavlju VI se obrađuje jedna od najznačajnijih grupa eksploziva današnjice a to su nitramini kao što su heksogen, oktogen i tetril, ali i ostali.*

*Poglavlje VII se bavi alifatskim nitro i polinitro jedinjenjima kao i njihovim sintezama. Ove supstance se ne koriste samostalno kao eksplozivi, ali predstavljaju orgomnu sirovinsku bazu za dobijanje drugih eksplozivnih supstanci, ali i kao dodaci raketnim gorivima.*

*Poglavlje VIII se bavi inicijalnim eksplozivima kao zasebnoj grupi eksplozivnih materija. Obrađen je veći broj inicijalnih eksploziva koji pripadaju različitim grupama hemijskih jedinjenja. Pored klasičnih fulminata, azida i soli polinitrofenola, obrađena su diazo jedinjenja (DDNP), metalne soli polinitrobenzofuroksana, derivati tetrazola, kao i malo izučeni organski peroksiidi, i neorganski acetilenidi. Za inicijalne eksplozive je dat što iscrpniji prikaz njihovih fizičko-hemijskih osobina, kao i načini sinteze, uz opasku da su to najosetljiviji i najopasniji eksplozivi, sa kojima se mora raditi u najmanjim količinama uz maksimalan oprez.*

*Knjiga Eksplozivne materije i njihove sinteze je isključivo edukativnog karaktera za sve koji odluče da se profesionalno bave ovom tematikom. Knjiga se može koristiti i kao udžbenik ili kao dodatna literatura na svim studijama koje se bave proučavanjem materija opisanih u njoj.*

*Rukopis za ovu knjigu je sistematski pregledala i recenzirala profesor dr. Mirjana Andelković Lukić, doktor tehničkih nauka, viši naučni saradnik Vojno-tehničkog instituta u Beogradu. Ona je sugerisala na ispravljanju mnogih terminoloških i konceptualnih grešaka i svojim savetima i sugestijama je pomogla da se ova knjiga stručno uobiči i završi. Za njenu svesrdnu pomoć oko uobičavanja i recenzije ove knjige izražavam joj veliku zahvalnost. Takođe se zahvaljujem i rukovodstvu kompanije "Prva Iskra" iz Bariča, gospodinu Stanoju Biočaninu na pomoći da ova knjiga ugleda svetlo dana.*

*Sve primedbe i sugestije čitalaca biće dragocena pomoć autoru kako bi mogle da se uklone eventualne pogreške, da se otklone nejasnoće, a sve u cilju poboljšanja kvaliteta ove knjige.*

*Autor*

*Beograd, septembar 2018. godine*

# **SADRŽAJ**

<b>EKSPLOZIVNE MATERIJE .....</b>	<b>12</b>
Istorijski razvoj proizvodnje eksplozivnih materija.....	16
<b>PODELA EKSPLOZIVNIH MATERIJA .....</b>	<b>23</b>
<b>SIROVINSKA BAZA ZA DOBIJANJE EKSPLOZIVA .....</b>	<b>29</b>
<b>AZOTNA KISELINA .....</b>	<b>30</b>
Dobijanje 99+% azotne kiseline .....	33
<b>SUMPORNA KISELINA.....</b>	<b>34</b>
Mere predostrožnosti pri dobijanju eksplozivnih materija .....	36
<b>ESTRI AZOTNE KISELINE.....</b>	<b>38</b>
<b>METIL NITRAT .....</b>	<b>41</b>
Dobijanje metil nitrata .....	42
<b>NITROGLIKOL .....</b>	<b>42</b>
Dobijanje etilenglikol dinitrata.....	44
Dobijanje nitroglikola sa manje koncentrovanom azotnom kiselinom .....	44
<b>DIETILENGLIKOL DINITRAT.....</b>	<b>45</b>
Dobijanje dietilenglikol dinitrata .....	46
<b>IZOSORBID DINITRAT .....</b>	<b>47</b>
Dobijanje izosorbida dehidratacijom sorbitola .....	48
Dobijanje izosorbid dinitrata .....	49
<b>NITROGLICERIN .....</b>	<b>49</b>
Nitrovanje glicerina samo sa azotnom kiselinom.....	53
Nitrovanje glicerina sa smesom za nitrovanje .....	54
<b>1,2,4-BUTANTRIOL TRINITRAT .....</b>	<b>56</b>
Dobijanje 1,2,4-butantriol trinitrata .....	57
<b>METRIOL TRINITRAT .....</b>	<b>58</b>
Dobijanje 1,1,1-trimetiloletana (metriola) .....	58
Dobijanje 1,1,1-trimetiloletana (metriola) metod 2.....	59
Dobijanje metriol trinitrata.....	59
<b>PENTAERITRITOL TETRANITRAT .....</b>	<b>60</b>
Dobijanje pentaeritritola upotreboom 37% formalina.....	63
Dobijanje pentaeritritola iz paraformaldehida .....	63
Dobijanje PETN nitrovanjem sa 99% $\text{HNO}_3$ .....	64
Dobijanje PETN nitrovanjem sa 99% $\text{HNO}_3$ i 96% $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	65
<b>MANITOL HEKSANITRAT.....</b>	<b>66</b>
Dobijanje manitol heksanitrata.....	67
<b>Literatura:.....</b>	<b>68</b>
<b>AROMATIČNA NITRO JEDINJENJA .....</b>	<b>71</b>
<b>NITRO DERIVATI BENZENA .....</b>	<b>73</b>
<b>1,3-DINITROBENZEN.....</b>	<b>74</b>

Dobijanje nitrobenzena .....	76
Dobijanje 1,3-dinitrobenzena .....	77
<b>1,3,5-TRINITROBENZEN .....</b>	<b>78</b>
Dobijanje 1,3,5-trinitrobenzena iz TNT-a .....	81
Dobijanje 1,3,5-trinitrobenzena (metod 2) .....	82
<b>TETRANITROBENZEN .....</b>	<b>83</b>
Dobijanje 1,2,4,6-tetranitrobenzena .....	84
<b>NITRO DERIVATI TOLUENA .....</b>	<b>85</b>
<b>TRINITROTOLUEN (TNT) .....</b>	<b>86</b>
Dobijanje trinitrotoluena u tri faze .....	91
Dobijanje mono nitrotoluena (varijanta 2) .....	91
Dobijanje mono nitrotoluena (varijanta 1) .....	92
Dobijanje dinitrotoluena (DNT) .....	94
Dobijanje DNT nitrovanjem mono nitrotoluena .....	94
Dobijanje alfa-2,4,6-trinitrotoluena .....	95
Dobijanje TNT-a nitrovanjem dinitrotoluena .....	96
Ispiranje sirovog TNT-a .....	96
Prečišćavanje TNT-a prekristalizacijom .....	97
Prečišćavanje kristalnog TNT-a sa natrijum sulfitom .....	97
<b>NITRO DERIVATI KSILENA .....</b>	<b>98</b>
<b>2,4,6-TRINITRO-m-KSILEN .....</b>	<b>99</b>
Dobijanje čistog m-ksilena .....	100
Dobijanje trinitro-m-ksilena nitrovanjem u jednoj fazi .....	101
Nitrovanje o-ksilena do trinitro derivata .....	102
<b>NITRO DERIVATI NAFTALENA .....</b>	<b>103</b>
<b>1-NITRONAFTALEN .....</b>	<b>104</b>
Dobijanje 1-nitronaftalena .....	104
<b>DINITRONAFTALEN .....</b>	<b>105</b>
Dobijanje dinitronaftalena .....	107
Dobijanje dinitronaftalena (metod 2) .....	108
<b>TRINITRONAFTALEN .....</b>	<b>108</b>
<b>HEKSANITROSTILBEN .....</b>	<b>111</b>
Dobijanje heksanitrostilbena (metod 1) .....	112
Dobijanje 6% rastvora NaOCl .....	113
Dobijanje heksanitrostilbena (metod 2) .....	113
<b>NITRO DERIVATI HALOBENZENA .....</b>	<b>114</b>
<b>1-HLOR-2,4-DINITROBENZEN .....</b>	<b>115</b>
Dobijanje dinitrohlorbenzena nitrovanjem hlorbenzena (metod 1) .....	116
Dobijanje dinitrohlorbenzena nitrovanjem hlorbenzena (metod 2) .....	117
Dobijanje o i p-hlornitrobenzena .....	118
Dobijanje 1-hlor-2,4-dinitrobenzena nitrovanjem p-nitrohlorbenzena .....	119

<b>1-HLOR-2,4,6-TRINITROBENZEN.....</b>	<b>120</b>
Dobijanje pikril hlorida nitrovanjem 1-hlor-2,4-dinitrobenzena.....	122
Dobijanje pikril hlorida iz piridinijum pikrata i $\text{POCl}_3$ .....	122
Dobijanje heksanitrodifenila.....	124
<b>1,3-DIHLOR-2,4,6-TRINITROBENZEN.....</b>	<b>124</b>
Dobijanje 1,3-dihlor-2,4,6-trinitrobenzena iz trinitrorezorcinola .....	125
<b>POLINITRODERIVATI FENOLA.....</b>	<b>127</b>
<b>NITROFENOL.....</b>	<b>128</b>
Dobijanje nitrofenola nitrovanjem fenola sa smesom sumporne kiseline i $\text{NaNO}_3$ .....	129
<b>2,4-DINITROFENOL.....</b>	<b>130</b>
Dobijanje 2,4-dinitrofenola hidrolizom pomoću natrijum karbonata .....	132
Dobijanje 2,4-dinitrofenola hidrolizom pomoću natrijum hidroksida.....	132
Dobijanje 2,4-dinitrofenola oksidativnim nitrovanjem u prisustvu $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .....	133
Dobijanje 2,4-dinitrofenola iz nitrozofenola .....	134
Dobijanje 2,4-dinitrofenola direktnim nitrovanjem fenola .....	135
<b>PIKRINSKA KISELINA.....</b>	<b>135</b>
Dobijanje pikrinske kiseline nitrovanjem fenolsulfonskih kiselina.....	140
Dobijanje pikrinske kiseline nitrovanjem 2,4-dinitrofenola .....	141
Dobijanje pikrata alkalnih i zemno alkalnih metala.....	142
Dobijanje trinitroanizola iz pikril hlorida .....	144
<b>2,4,6-TRINITRO-m-KREZOL.....</b>	<b>145</b>
Dobijanje trinitrokrezola nitrovanjem krezo sulfonske kiseline .....	147
Dobijanje trinitro-m-krezoa iz nitrozokrezola .....	148
<b>NITRODERIVATI POLIHIDROKSIFENOLA.....</b>	<b>148</b>
<b>2,4,6-TRINITROREZORCINOL.....</b>	<b>149</b>
Dobijanje stifninske kiseline nitrovanjem rezorcinol sulfonske kiseline.....	150
Dobijanje trinitrorezorcinola iz dinitrozorezorcinola .....	151
<b>NITRO DERIVATI ANILINA .....</b>	<b>152</b>
<b>NITROANILIN .....</b>	<b>153</b>
Dobijanje p-nitroanilina: p-nitroacetanilid .....	154
Hidroliza p-nitroacetanilida do p-nitroanilina .....	155
<b>2,4-DINITROANILIN .....</b>	<b>155</b>
Dobijanje 2,4-dinitroanilina .....	156
<b>2,4,6-TRINITROANILIN .....</b>	<b>157</b>
Dobijanje trinitroanilina iz pikril hlorida i amonijaka.....	158
Dobijanje trinitroanilina nitrovanjem p-nitro anilina .....	158
<b>2,3,4,6-TETRANITROANILIN .....</b>	<b>159</b>
Dobijanje m-nitroanilina iz m-dinitrobenzena.....	160
Dobijanje tetranitroanilina nitrovanjem m-nitroanilina .....	161
Dobijanje tetranitroanilina nitrovanjem anilina .....	161

<b>HEKSANITRODIFENILAMIN</b> .....	162
Dobijanje 2,4-dinitrodifenilamina (metod 1).....	164
Dobijanje 2,4-dinitrodifenilamina (metod 2).....	165
2,2",4,4"-tetrานитродифениламин nitrovanjem 2,4-dinitrodifenilamina .....	165
Dobijanje 2,2",4,4",6,6"-heksanitrodifenilamina.....	165
Dobijanje 2,4,6-trinitrodifenilamina .....	166
Dobijanje pentanitrodifenilamina .....	166
Dobijanje heksanitrodifenilamina .....	167
<b>1,3-DIAMINO-2,4,6-TRINITROBENZEN (DATB)</b> .....	167
Dobijanje DATB amonalizom 1,3-dihlor-2,4,6-trinitrobenzena .....	168
Dobijanje DATB amonalizom 1,3-dimetoksi-2,4,6-trinitrobenzena .....	169
1,3-dimetoksi-2,4,6-trinitrobenzen .....	169
Amonaliza 1,3-dimetoksi-2,4,6-trinitrobenzena .....	170
Amonaliza sa amonijum acetatom i sirćetnom kiselinom.....	170
Dobijanje DATB iz tetranitroanilina .....	171
<b>1,3,5-TRIAMINO-2,4,6-TRINITROBENZEN (TATB)</b> .....	172
Dobijanje 1,3,5-trihlorbenzena .....	173
Dobijanje 1,3,5-trihlor-2,4,6-trinitrobenzena (metod 1) .....	174
Dobijanje 1,3,5-trihlor-2,4,6-trinitrobenzena (metod 2) .....	174
Dobijanje TATB amonalizom 1,3,5-trihlor-2,4,6-trinitrobenzena .....	175
Dobijanje 1,3,5-tribrom-2,4,6-trinitrobenzena.....	176
Dobijanje TATB iz 3,5-dihloranizola .....	177
Dobijanje TATB amonalizom 3,5-dihlor-2,4,6-trinitroanizola.....	178
<b>HEKSANITROOKSANILID</b> .....	179
Dobijanje heksanitrooksanilida.....	180
<b>TETRANITRO KARBAZOL</b> .....	181
Dobijanje 1,3,6,8-tetranitrokbazola .....	182
<b>HEKSANITRODIFENIL SULFID</b> .....	182
Dobijanje heksanitrodifenil sulfida iz pikril hlorida .....	183
<b>HEKSANITRODIFENIL SULFON</b> .....	184
Dobijanje heksanitrodifenil sulfona.....	184
<b>Literatura:</b> .....	185
<b>NITRAMINI I NITRAMIDI</b> .....	189
<b>NITROUREA</b> .....	190
Dobijanje nitrouree iz urea nitrata i sumporne kiseline .....	191
Dobijanje nitrouree iz ureanitrata i acetanhidrida.....	193
<b>NITROGVANIDIN</b> .....	193
Dobijanje nitrogvanidina iz gvanidin nitrata.....	195
<b>ETILEN-N,N-DINITRAMIN (EDNA)</b> .....	196
Dobijanje etilenuree iz etilendiamina i uree.....	197
Dobijanje EDNA nitrovanjem etilenuree .....	198

Dobijanje EDNA nitrovanjem etilen-bis-acetamida.....	199
<b>DINA.....</b>	<b>200</b>
Dobijanje DINA.....	201
DINA iz dinitroksidietilamin nitrata .....	201
DINA iz Dinitroksidietilamin nitrata .....	202
<b>TETRIL.....</b>	<b>203</b>
Dobijanje tetrila nitrovanjem N,N-dimetilanilin sulfata.....	205
Dobijanje tetrila nitrovanjem dimetilanilina 70% azotnom kiselinom .....	205
Dobijanje 2,4-dinitro-N-metilanilina.....	206
Nitrovanje 2,4-dinitro-N-metilanilina do tetrila.....	206
<b>PENTRIL .....</b>	<b>207</b>
Dobijanje pentrila iz pikril hlorida .....	209
1-(2-nitroksietilnitramino)-2,4,6-trinitrobenzen.....	209
Dobijanje 1,3,5-tris-(2-nitroksietilnitramino)-2,4,6-trinitrobenzena.....	210
<b>HEKSOGEN.....</b>	<b>211</b>
Dobijanje heksogena u jednoj fazi.....	217
Dobijanje heksogena u dve faze.....	218
<b>OKTOGEN .....</b>	<b>220</b>
Dobijanje oktogena direktnom nitrolizom urotropina .....	223
Dobijanje oktogena (metod 2) .....	224
Precišćavanje oktogena.....	224
Dobijanje oktogena nitrolizom DPT.....	226
Nitroliza DPT do oktogena .....	227
<b>Literatura:.....</b>	<b>228</b>
<b>ALIFATSKA NITRO JEDINJENJA .....</b>	<b>231</b>
<b>NITROMETAN .....</b>	<b>234</b>
Dobijanje nitrometana (metod 1) .....	236
Dobijanje nitrometana (metod 2) .....	236
Dobijanje nitrometana iz dimetil sulfata.....	237
Dobijanje tris-(hidroksimetil)-nitrometana .....	238
<b>DINITROMETAN .....</b>	<b>239</b>
Dobijanje K soli-dinitrometana .....	241
<b>TRINITROMETAN (NITROFORM) .....</b>	<b>242</b>
Dobijanje nitroforma iz tetranitrometana .....	244
Dobijanje K soli nitroforma reakcijom tetranitrometana sa $H_2O_2$ .....	245
<b>TETRANITROMETAN.....</b>	<b>245</b>
Dobijanje tetranitrometana iz acetanhidrida .....	248
Dobijanje tetranitrometana iz acetilena .....	249
<b>NITRO DERIVATI ETANA I PROPANA .....</b>	<b>250</b>
<b>NITROETAN.....</b>	<b>250</b>
Dobijanje nitroetana iz etil bromida i $AgNO_2$ .....	251

Dobijanje nitroetana (metod 2) .....	252
<b>1,1-DINITROETAN</b> .....	<b>253</b>
Dobijanje 1,1-dinitroetana .....	253
<b>1,1,1-TRINITROETAN</b> .....	<b>254</b>
Dobijanje 1,1,1-trinitroetana .....	255
<b>1,1,2,2-TETRANITROETAN</b> .....	<b>255</b>
Dobijanje dikalijumove soli 1,1,2,2-tetranitroetana.....	256
Dikalijumova so 1,1,2,2-tetranitroetana .....	257
<b>1,1,1,2,2-HEKSANITROETAN</b> .....	<b>258</b>
Dobijanje heksanitroetana .....	258
<b>NITROETILEN</b> .....	<b>259</b>
Dobijanje nitroetilena .....	259
<b>1,1,1,3-TETRANITROPROPAN</b> .....	<b>260</b>
Dobijanje 1,1,1,3-tetranitropropa na .....	260
<b>NITRO ALKOHOLI</b> .....	<b>261</b>
<b>2-NITROETANOL</b> .....	<b>261</b>
Dobijanje 2-nitroetanola kondenzacijom formaldehida i nitrometana.....	262
<b>2,2,2-TRINITROETANOL</b> .....	<b>263</b>
Dobijanje trinitroetanola.....	264
Dobijanje trinitroetil trinitrobutirata .....	266
<b>NITROKARBONSKIE KISELINE</b> .....	<b>266</b>
<b>TRINITROBUTERNA KISELINA</b> .....	<b>268</b>
Dobijanje trinitrobuterne kiseline hidrolizom metil estra .....	268
Dobijanje trinitrobuterne kiseline iz akrilamida.....	269
Literatura:.....	269
<b>INICIJALNI EKSPLOZIVI</b> .....	<b>272</b>
<b>FULMINATI</b> .....	<b>274</b>
<b>ŽIVIN FULMINAT</b> .....	<b>276</b>
Dobijanje živinog fulminata .....	280
<b>SREBRO FULMINAT</b> .....	<b>282</b>
Dobijanje srebro fulminata .....	283
<b>AZIDI</b> .....	<b>284</b>
<b>NATRIJUM AZID</b> .....	<b>286</b>
Dobijanje natrijum azida (metod 1).....	289
Dobijanje natrijum azida (metod 2).....	290
<b>OLOVO (II) AZID</b> .....	<b>291</b>
Dobijanje olovo azida-dekstrinskog.....	292
<b>ORGANSKI AZIDI</b> .....	<b>295</b>
<b>CIJANURIL TRIAZID</b> .....	<b>295</b>
Dobijanje cijanuriltriazida.....	297
<b>1,3,5-TRIAZIDO-2,4,6-TRINITROBENZEN</b> .....	<b>297</b>

Dobijanje 1,3,5-triazido-2,4,6-trinitrobenzena .....	298
<b>SOLI POLINITROFENOLA .....</b>	<b>299</b>
<b>BAZNI OLOVO 4,6-DINITROREZORCINAT .....</b>	<b>300</b>
Dobijanje baznog olovo 4,6-dinitrorezorcincinolata.....	300
<b>OLOVO STIFNAT .....</b>	<b>302</b>
Dobijanje olovo stifnata .....	303
<b>DIAZO JEDINJENJA.....</b>	<b>304</b>
<b>DIAZODINITROFENOL (DDNP).....</b>	<b>305</b>
Dobijanje diazodinitrofenola .....	306
<b>METALNE SOLI DINITROBENZOFUROKSANA.....</b>	<b>308</b>
<b>KALIJUM 4,6-DINITROBENZOFUROKSAN .....</b>	<b>309</b>
Dobijanje kalijum 4,6-dinitrobenzofuroksana .....	310
4,6-dinitrobenzofuroksan.....	311
Kalijum 4,6-dinitrobenzofuroksan (KDNBF).....	311
Dobijanje 4,6-dinitrobenzofuroksana iz pikril hlorida .....	312
<b>DERIVATI TETRAZOLA.....</b>	<b>312</b>
<b>5-AMINOTETRAZOL.....</b>	<b>313</b>
Dobijanje 5-aminotetrazola diazotovanjem gvanidin bikarbonata.....	315
Dobijanje 5-aminotetrazola (metod 2) .....	317
<b>5-NITROTETRAZOL .....</b>	<b>318</b>
Dobijanje natrijum 5-nitrotetrazolata.....	319
Dobijanje živinog 5-nitrotetrazolata .....	321
<b>TETRAZEN .....</b>	<b>321</b>
Dobijanje tetrazena .....	323
<b>ORGANSKI PEROKSIDI .....</b>	<b>324</b>
<b>TRIACETON TRIPEROKSID (TATP) .....</b>	<b>325</b>
Dobijanje triaceton triperoksida (TATP).....	326
<b>HEKSAMETILENTRIPEROKSID DIAMIN (HMTD) .....</b>	<b>327</b>
Dobijanje hmtd u prisustvu limunske kiseline .....	328
<b>ACETILENIDI .....</b>	<b>329</b>
<b>SREBRO ACETILENID .....</b>	<b>329</b>
Dobijanje srebro acetilenida .....	330
<b>BAKAR ACETILENID .....</b>	<b>331</b>
Dobijanje bakar acetilenida .....	332
<b>Literatura:.....</b>	<b>332</b>

# Glava I

## EKSPLOZIVNE MATERIJE

Eksplozivne materije su individualna hemijska jedinjenja ili hemijske smeše (homogene ili heterogene) koje pod uticajem mehaničkih, električnih ili termičkih impulsa (udar, trenje, varnica, zagrevanje) veoma brzom hemijskom reakcijom (eksplozijom) u ekstremno kratkom vremenu oslobađaju ogromnu količinu energije. Hemijska reakcija eksplozivnog razlaganja je praćena oslobađanjem izuzetno velike zapremine gasova uz naglo povećanje temperature i pritiska koje se očituje snažnim mehaničkim ali i termičkim dejstvom na okolinu.

Eksplozivne materije obično sadrže jednu ili više hemijskih grupa koje istim daju eksplozivni karakter. Takve tzv. eksplozoforne grupe su:

- **C-NO<sub>2</sub>** (C-nitro grupa) koja ulazi u sastav alifatskih, aromatskih, heterocikličnih nitro jedinjenja. Što određeno jedinjenje sadrži veći broj nitro grupa, eksplozivni karakter dotičnog jedinjenja je sve izraženiji.
- **-O-NO<sub>2</sub>** (O-nitro grupa) koja ulazi u sastav nitratnih estara prvenstveno alifatskih mono i polihidroksilnih alkohola kao i neorganskih nitrata kao što je npr. amonijum nitrat.
- **=N-NO<sub>2</sub>** (N-nitro grupa) ili nitramino grupa koja ulazi u sastav aromatskih, alifatskih i heterocikličnih nitramina.
- **-N=N-** (diazo grupa) i **-N=N<sub>2</sub>** (azido grupa).
- **-O-C≡N** (fulminatna grupa).
- **-O-O-** (peroksi grupa) i **-O-O-O-** (ozonido).

Molekuli eksplozivne materije su izgrađeni od gorivih elemenata (ugljenik, vodonik) i oksidanasa (kiseonik) koji je obično preko azota vezan za molekul eksplozivne supstance. Shodno tome eksplozivne materije se raspadaju u režimu samoodržive reakcije u odsustvu kiseonika iz vazduha. Proizvodi raspada eksplozivnih materija su uglavnom gasovi (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, azotni oksidi) i/ili dimovi.

Za eksplozivne materije su karakteristična dva tipa eksplozivnog raspada: detonacija i deflagracija.

**Detonacija** je eksplozivno razlaganje eksplozivne materije pri kojoj se zona hemijske reakcije prostire nadzvučnom brzinom kroz sredinu pomoću detonacionog talasa. U slučaju gasovitih smeša detonacioni talas se kreće brzinom od 1-3,5 km/s dok se kod tečnih i čvrstih eksplozivnih materija kreće brzinom i do 10 km/s. Pri detonaciji se razvijaju veoma velike vrednosti pritiska reda veličina do nekoliko stotina hiljada atmosfera (desetine GPa) i veoma visoke temperature do čak 6000 °C. Detonacija je uobičajni režim funkcionisanja brizantnih i inicijalnih eksploziva i efekti detonacije se isključivo koriste za rušilačka dejstva.

**Deflagracija** je razlaganje eksplozivne materije pri kojoj se zona hemijske reakcije prostire podzvučnom brzinom kroz sredinu pomoću termičke provodljivosti. Toplota koja se oslobađa je dovoljna za samoodržanje reakcije i njeno širenje od površine sagorevanja ka centru, dok se produkti sagorevanja šire u suprotnom smeru. Pri deflagraciji zona hemijske reakcije se prostire brzinom od nekoliko stotina metara pa do 1 km/s. Deflagracija je uobičajni režim funkcionisanja baruta i raketnih goriva gde se njeni efekti koriste za propulziju raketa kao i streljačke i artiljeriske municije.

**Sagorevanje** je tip hemijske reakcije oksidacije između gorivog elementa ili smeše goriva (reducenti) i kiseonika (oksidant). Praktično sve eksplozivne materije izuzev inicijalnih eksploziva mogu da gore bez eksplozije ako su inicirane plamenom i ako nisu u oblozi. Obzirom da eksplozivne materije u svom sastavu imaju kako gorive elemente (ugljenik, vodonik) tako i oksidanse (kiseonik) sagorevanje je samoodrživo i ne zavisi od kiseonika spolja. Sagorevanjem u zatvorenom prostoru dolazi do rasta pritiska i prelazi u režim deflagracije, pa je prema tome deflagracija tip veoma brzog ili eksplozivnog sagorevanja.

Kojim tipom reakcije će da se raspada eksplozivna materija najčešće zavisi od načina iniciranja. Energija koja se oslobađa razlaganjem eksplozivnih materija se eksploatiše zavisno od režima razlaganja. Energija oslobođena detonacijom se prvenstveno koristi u rušilačke svrhe kako za vojne tako i za privredne potrebe.

Od velikog broja eksplozivnih materija u vojne svrhe se danas upotrebljava mali broj individualnih eksplozivnih materija tzv. "vojnih" eksploziva dok se kao privredni eksplozivi (rudarstvo, građevinarstvo, vodoprivreda, industrija itd.) upotrebljavaju prvenstveno smese na bazi amonijum nitrata (ANFO), nitroglicerina (dinamiti) itd.

Energija oslobođena deflagracijom se prvenstveno upotrebljava u propulzivne (pogonske) svrhe. Najčešće se upotrebljava za propulziju streljačke i artiljerijske municije, kao i za pogon različitih raketnih sistema kako vojnih tako i privrednih (protivgradnih). Osim toga upotrebljava se i za kontrolisano miniranje mekih stena.

Energija oslobođena sagorevanjem (ređe) eksplozivnih materija odnosno raznih eksplozivnih smeša se uglavnom upotrebljava u razne pirotehničke svrhe tipa pripalnih sistema, dimnih i svetlosnih (signalnih) sistema, zapaljivih i zvučnih sistema itd.

Proizvodnja eksplozivnih materija je važna grana privrede svake razvijene države na koju se u značajnoj meri oslanja odbrambena industrija. I ostale grane privrede manje ili više koriste eksplozivne materije kao što su: rudarstvo (iskopavanje i vađenje ruda i uglja, kamenolomi), saobraćajna infrastruktura (probijanje tunela, izgradnja puteva i železničkih pruga) itd.

Tehnologija eksplozivnih materija proučava hemijske procese i metode sinteze istih, kao i fizičke metode elaboracije čistih eksplozivnih materija u različite vidove eksplozivnih sredstava kao što su bombe, mine, torpeda kao i različita artiljerijska punjenja. Mnoge eksplozivne materije mogu da se dobiju na više načina polazeći od različitih sirovina. Prilikom odabira najefikasnijeg metoda dobijanja neke eksplozivne materije treba biti upoznat sa svim sintetičkim metodima dobijanja iste. Upoređivanjem dobijenih rezultata prinosa, zatim reakcionih uslova, kao i bezbednosti procesa odabira se odgovarajući tehnološki proces proizvodnje sa najboljim karakteristikama.

Proizvodnja eksplozivnih materija se praktično izvodi na četiri nivoa:

**Laboratorijski nivo** proizvodnje se koristi u istraživačke i u edukativne svrhe. Rad na sintezama novih eksplozivnih materija, određivanje njihovih fizičko-hemijskih osobina, definisanju sintetičkih procedura u svrhu optimizacije reakcionih uslova, prinosa kao i bezbednosti procesa spada u domen laboratorijskog istraživačkog rada.

Domen edukativnog laboratorijskog rada je upoznavanje visoko školskog i budućeg stručnog kadra sa praktičnom proizvodnjom eksplozivnih materija. Na laboratorijskom nivou se operiše sa malom količinom kako sirovina tako i gotovog proizvoda. Cilj je što bolje i potpunije upoznavanje procesa dobijanja, određivanje najoptimalnijih parametara procesa kao što su:

trajanje reakcije dobijanja, optimalna temperatura, prinosi konačnog proizvoda, njegovo prečišćavanje. Laboratorijski nivo dobijanja eksplozivnih materija je prvi nivo u osvajanju proizvodnje bilo koje eksplozivne materije.

**“Pilot” proizvodnja** eksplozivnih materija je naredni nivo osvajanja proizvodnje koji obično operiše sa količinama reda nekoliko desetina kilograma. U “pilot” postrojenjima se obično proveravaju rezultati dobijeni na laboratorijskom nivou, otklanaju se nedostaci i usavršavaju se proizvodni procesi kao i procesi prečišćavanja i regeneracije rastvarača i istrošenih kiselina (smesa za nitrovanje), a sve u cilju organizovanja procesa za sledeći nivo osvajanja proizvodnje.

**Poluindustrijski nivo** proizvodnje eksplozivnih materija je pretposlednji nivo osvajanja proizvodnje istih i operiše sa količinama reda veličina do nekoliko stotina kilograma. Osnovni zadatak i cilj ovog nivoa je rešavanje pitanja ljudske, materijalne i ekološke bezbednosti, kao i ekonomičnosti procesa što u najvećoj meri obuhvata regeneraciju velikih količina istrošenih kiselina, prečišćavanje otpadnih voda itd.

**Industrijski nivo** proizvodnje eksplozivnih materija je zapravo komercijalno dobijanje eksplozivnih materija u količinama i do nekoliko desetina tona dnevno. Na industrijski nivo proizvodnje se prelazi kada su rešena sva pitanja bezbednosti, kada je omogućen najisplatljiviji ekonomski režim rada pri čemu se dobija kvalitetan, stabilan, bezbedan proizvod. Dalji razvoj industrijskog procesa se zasniva na osvajanju tehnologije i prelasku sa diskontinuiranog na kontinuirani proces proizvodnje. Prednost kontinuiranog procesa proizvodnje je u tome što proces ide brzo bez nakupljanja i odvajanja intermedijara. U kontinuiranom procesu proizvodnje u proizvodnom ciklusu se nalazi relativno mala količina reagenasa i konačnog proizvoda u jedinici vremena tako da u slučaju akcidenta posledice po ukupnu bezbednost nisu tako velike. Sam proces kao i reakcioni uslovi se mnogo lakše kontrolišu. Praktično najveći broj eksplozivnih supstanci (nitroglycerin, TNT, heksogen, oktogen) se proizvodi kontinuiranim procesom.

Najvažnija stavka u industrijskom dobijanju eksplozivnih materija je bezbednost ljudi, kao i ekološka bezbednost. Velika pažnja je usmerena na rentabilnost proizvodnog procesa, na regeneraciju istrošenih kiselina nakon nitracije, na postizanje najboljeg prinosa tokom reakcije uz upotrebu što blažih reakcionih uslova. Kvalitet i čistoća dobijenih eksplozivnih materija su veoma bitni jer čistoća garantuje i veću stabilnost i duži vek upotrebe. Radi toga se usavršavaju i procesi prečišćavanja (prekristalizacija) kao i metodi što potpunije regeneracije rastvarača nakon prekristalizacije.

## Istorijski razvoj proizvodnje eksplozivnih materija

Do sredine XIX veka crni barut je bio jedina poznata eksplozivna materija koja se proizvodila i upotrebljavala i kao eksploziv i kao barut (propulziv). Ne zna se ko je tačno pronašao crni barut, a pretpostavke idu od toga da su ga pronašli Kinezi u I veku p.n.e. Trgovačkim putevima ali i mongolskim osvajanjima barut dolazi i do Bliskog Istoka, a Arapi ga donose u Evropu oko 1000 godine n.e.

Po zapadnim izvorima barut je bio poznat Rodžeru Bekonu (1214-1292) engleskom monahu koji je 1249. godine ostavio zapis o formuli crnog baruta koji se sastojao iz 7 delova šalitre, 4 dela sumpora i 4 dela uglja.

U vojne svrhe je zvanično prvi put upotrebljen početkom XIV veka od strane Engleza u bitci kod Kresija (Crecy-a) 1346 godine. Osim u ratne svrhe i za izradu vatrometa, barut se počinje koristiti i u rudarstvu. Za podzemno miniranje je upotrebljen prvi put početkom XVII veka (1627.) od strane mađarskog inženjera Kaspara Weindl-a. Međutim u to vreme miniranja sa crnim barutom su bila veoma skupa zbog visoke cene baruta. Potrebe za barutom počinju višestruko da rastu. Najvažniji sastojak baruta kalijum nitrat (šalitra) je usled male dostupnosti dirigovao količinu proizvedenog baruta. Količina nativnog kalijum nitrata koji je nastajao pretvaranjem azotnih jedinjenja (proteini i sl.) pomoću nitrogenih bakterija u prisustvu kalijumovih soli u zemljištu nije bio dovoljan za povećanu tražnju baruta.

Po ugledu na prirodni način nastajanja, za vreme Napoleonovih ratova pokušavano je da se naprave i veštačka ležišta šalitre tzv. "plantaže" šalitre. Otkrićem velikih ležišta natrijum nitrata u Čileu (čilska šalitra) 1857-1858 godine dobijen je jeftin i veoma rasprostranjen resurs za dobijanje kako kalijum nitrata tako i azotne kiseline sve do otkrića modernih načina proizvodnje azotne kiseline oksidacijom amonijaka. Sastav crnog baruta kakvog danas znamo se razlikovao kroz istoriju, a samim tim i njegove karakteristike. Na sastav baruta je najviše uticala dostupnost kalijum nitrata. Kako je kalijum nitrat postajao dostupniji tako su i formule za dobijanje baruta postajale sve bogatije sa šalitrom čime su se višestruko poboljšavale performanse dobijenog baruta.

Godina:	1250	1350	1560	1670	1742	1781
KNO <sub>3</sub>	40	67	50	71,5	75	75
C	30	22	33	14,5	12,5	15
S	30	11	17	14	12,5	10

Iako je u velikoj meri zamenjen malodimnim barutima na bazi nitroceluloze upotreba crnog baruta je i danas raznovrsna mada u manjem obimu kako u vojne tako i u privredne svrhe.

**Kalijum hlorat** je još jedna izuzetno važna so koju je u čistom stanju prvi dobio Claude L. Berthollet koja je po njemu dobila ime (Bertoleova so) 1784-88 godine. Bertole je predlagao da se kalijum hlorat kao lakše pristupačan upotrebljava umesto kalijum nitrata u proizvodnji crnog baruta. Međutim 1788 godine dolazi do katastrofalne eksplozije u toku proizvodnje baruta sa kalijum hloratom umesto šalitre. Tom prilikom je poginulo nekoliko ljudi. Nakon ove nesreće prekinuti su svi eksperimenti sa kalijum hloratom. Proći će skoro 100 godina do pojave prvih eksplozivnih smesa sa kalijum hloratom koje su se uspešno i bezbedno upotrebile u vojne svrhe kao što su "šediti" 1897-1898 godine. Šediti su bili smese 80% kalijum hlorata i 12-15% alfa-nitronaftalina i 5-8% ricinusovog ulja.

Uporedo sa tehničkim razvojem tokom XVII i XVIII veka, zahvaljujući radovima alhemičara i njihovim otkrićima sumporne i azotne kiselina, kao i otkrićem njihovih struktura i ispitivanja njihovih osobina i načina dobijanja krajem XVIII i početkom XIX veka, trasiran je put za dobijanje novih eksplozivnih jedinjenja. Otkriće i izolovanje organskih aromatskih jedinjenja kao što su fenol, benzen,toluen kao i dobijanjem prvih nitro jedinjenja postavljeni su temelji moderne proizvodnje eksploziva.

Edvard Hovard je 1800 godine ponovo "otkrio", definisao i proučio svojstva **živinog fulminata**. On je temeljno proučio osobine dobijenog jedinjenja i otkrio njegove eksplozivne karakteristike kao što su velika osjetljivost na udar, trenje i na dejstvo električnih varnica. Hovard je došao do zaključka da se živin fulminat usled velike osjetljivosti ne može upotrebljavati kao samostalno eksplozivno sredstvo. Već 1807 godine Aleksander Forsajt je patentirao primenu živinog fulminata kao sredstvo za paljenje (crni barut) u to vreme.

**Pikrinska kiselina** ili 2,4,6-trinitrofenol je verovatno bila poznata još Glauberu početkom XVII veka koji je dobio žutu tečnost tretiranjem vune i rogova i ostalih životinjskih delova sa azotnom kiselinom. Tek je 1843 godine Laurent sproveo prvu pravu sintezu pikrinske kiseline nitrovanjem kristalnog fenola sa azotnom kiselinom, pri čemu je izolovao 2,4-dinitrofenol i pikrinsku kiselinu i ustanovio je njihovu strukturu. Dalje usavršavanje dobijanja pikrinske kiseline je ostvareno zaslugom Šmita i Glaca 1869 godine koji su prvo rastvorili fenol u sumpornoj kiselini (sulfonovanje) i dobijenu fenol-4-sulfonsku kiselinu su nitrovali do pikrinske kiseline u mnogo većem prinosu.

Pikrinska kiselina se upotrebljala isključivo kao žuta boja za bojenje svile i vune. U Parizu je 1869 godine došlo do snažne eksplozije pri čemu je razrušen čitav blok kuća jer se u jednoj od njih bojila svila pomoću kalijum pikrata. Nakon ove tragedije Nemac Šprengel je 1871 godine upozorio na eksplozivne osobine pikrinske kiseline i naročito njenih soli. Nakon otkrića eksplozivnih osobina pikrinske kiseline francuz Eugen Turpin je 1885 godine patentirao upotrebu pikrinske kiseline koja se u istopljenom stanju nalivala u artiljerijske granate pod nazivom "melinit" u Francuskoj ili "lilit" u Engleskoj gde će ostati u upotrebi do sredine prvog svetskog rata. Pikrinska kiselina je zbog svog izrazito kiselog karaktera i sposobnosti da sa metalima gradi veoma osetljive soli "pikrate" koji su izazivali akcidente kako prilikom upotreba tako i prilikom proizvodnje već početkom prvog svetskog rata počela da se zamenuje stabilnijim TNT-om. Tokom drugog svetskog rata se primenjivao amonijum pikrat ili "eksploziv D" kao i u ograničenoj količini 2,4,6-trinitroanizol od strane Japana, ali je zbog visoke toksičnosti nakon drugog svetskog rata njegova upotreba potpuno prestala.

1845 godine nemački hemičar Christian F. Schoenbein (Šenbajn) je dobio **nitrocelulozu** nitrovanjem pamuka (vate) sa smesom konc. azotne i sumporne kiseline. Celuloza može da gradi mono, di i trinitrat koji je najsnažniji i naziva se piroksilin. Šenbajn je pokazao da je dobijena nitroceluloza četiri puta moćnija kao sredstvo za miniranje od crnog baruta. Kada su otkrivena eksplozivna svojstva nitroceluloze ili "praskavog pamuka" on od tada postaje najjači poznati eksploziv. Prednosti koje je nitroceluloza imala nad crnim barutom su bile evidentne. Dok je 1kg crnog baruta eksplozijom oslobađao oko 270 litara gasova, 1 kg "praskavog pamuka" je oslobađao 875 litara, odnosno preko 3 puta više. Brzina deflagracije crnog baruta je iznosila maksimalno 400 m/s dok je brzina detonacije praskavog pamuka iznosila i preko 6000 m/s. Veliki nedostatak crnog baruta je u tome da se samo 45% njegove zapremine pretvara u gasove dok oko 55% ostaje u čvrstom stanju, delom u obliku dima. Nasuprot tome praskavi pamuk je eksplodirao skoro bez dima. Jedno vreme se nitroceluloza koristila kao eksploziv za miniranja i kao propulziv, ali je često dolazilo do nesrećnih slučajeva. Prava upotreba nitroceluloze kao eksploziva počinje od 1875 godine Nobelovim pronalaskom i patentiranjem "praskavog želatina" odnosno dinamita na bazi 7-8% nitroceluloze i 92-93% nitroglicerina kao plastifikatora. Od 1884 godine nitroceluloza sa srednjim i visokim sadržajem azota postaje sastavni deo malodimnih baruta tzv. "kordita" i "balistita". Osim

toga nitroceluloza se koristila i u proizvodnji celuloida, veštačke svile, ali i raznih premaza, boja i lakova.

U periodu 1846-1847 godine italijanski hemičar Ascanio Sobrero je dobio **nitroglycerin** nitrovanjem glicerina sa smesom konc. azotne i sumporne kiseline i nazvao ga je "glicerin fulminat" ili "piroglycerin". Sobrero je takođe prvi dobio i manitol heksanitrat 1847 godine, ali njegove eksplozivne osobine su tek podrobno ispitane 1878 godine od strane ruskog hemičara N. K. Sokolofa.

Nitroceluloza, nitroglycerin i pikrinska kiselina su bili prvi moćni eksplozivi dobijeni sintetičkim putem. Nitroglycerin je imao veoma ograničenu primenu usled velike osetljivosti na udar. Alfred Nobel je vršio istraživanja u cilju bezbednije primene nitroglycerina nakon eksplozije u njegovoj fabrici u Helensborgu 1864 godine kada je pored nekoliko zaposlenih poginuo i njegov mlađi brat Emil Nobel. Alfred Nobel je 1866-67 godine pronašao dinamit mešanjem tečnog nitroglycerina (75%) sa kiselgurom (25%). Apsorbovan na inertnom nosaču (kiselgur) nitroglycerin je u formi dinamita postao mnogo bezbedniji za upotrebu i veoma brzo se upotreba dinamita raširila po celom svetu. Dinamit se lako inicirao pomoću detonatorske kapsule sa živim fulminatom.

Nemac J.Willibrand je 1863 godine dobio i izolovao izomerne **trinitrotoluene**, ali simetrični trinitrotoluen (2,4,6-TNT) je u čistom stanju dobio P. Hepp 1880 godine. TNT se dugi niz godina upotrebljavao u industriji boja (kao žuta boja) sve do 1902 godine dok nije počeo da se upotrebljava kao eksploziv od strane Nemaca. Početkom prvog svetskog rata je otpočela i masovnija primena TNT od obe zaraćene strane jer je TNT bio relativno neosetljiv, topio se na  $80^{\circ}\text{C}$  što je omogućavalo relativno jednostavno nalivanje artiljerijskih punjenja i ubrzano počinje zamena pikrinske kiseline sa TNT-om. Polazna sirovina u sintezi TNT, toluen, se dobijao destilacijom iz katrana kamenog uglja, ali proizvedene količine nisu bile dovoljne da pokriju potrebu za toluenom u prvom svetskom ratu, pa su se sve više tražili jeftini izvori toluena koji su obezbeđeni tek većim razvijkom petrohemijiske industrije. Da bi se pokrio nedostatak TNT u prvom svetskom ratu upotrebljavane su eksplozivne smeše TNT sa amonijum nitratom (amatoli). U prvih 6 meseci prvog svetskog rata proizvedeno je samo 143 tone TNT, ali 1918 godine proizvodnja TNT je porasla na 238 000 tona.

Veoma važan eksploziv **tetril** je sintetizovan 1877 godine. Zbog jednostavnosti nitrovanja dimetilanilina koji se do tada upotrebljavao kao

sirovina u industriji boja, tetril je počeo da se upotrebljava kao zamena za pikrinsku kiselinu tamo gde je to bilo moguće jer je bio osetljiviji na iniciranje i imao je veću brzinu detonacije od pikrinske kiseline. Upotrebljavao se pretežno kao sekundarno punjenje kod detonatorskih kapsula i tek za vreme drugog svetskog rata počinje da se upotrebljava u smešama sa TNT (tetrioli). Danas se upotreba tetrila sve više ograničava i on se zamenjuje sa heksogenom.

T.Courtius je 1891 godine dobio **olovo azid** koji će u XX veku skoro sasvim istisnuti iz upotrebe živin fulminat i postati najviše korišćeni inicijalni eksploziv. Masovna proizvodnja i upotreba olovo azida će započeti krajem 20-ih i početkom 30-ih godina XX veka kada budu razvijeni metodi dobijanja u kojim se olovo azid taloži u prisustvu koloidnih materija (dekstrin npr.) što će omogućiti bezbednu proizvodnju, ali i bezbedniju elaboraciju olovo azida u proizvodnji detonatora.

Do početka i tokom prvog svetskog rata su se kao eksplozivi koristili TNT, pikrinska kiselina, tetril, koji su kao sirovinsku bazu imali aromatske ugljovodonike koji su se dobijali suvom destilacijom katrana kamenog uglja, ali i preradom derivata nafte. Njihova proizvodnja je bila mnogo bezbednija, kao i primena (izuzev pikrinske kiseline) tako da je TNT postao standardni vojni eksploziv.

Nakon prvog svetskog rata pokrenuta su istraživanja u cilju pronalaženja eksploziva koji će biti moćniji od TNT-a i koji će moći da se proizvede u značajnim količinama. Budući eksplozivi bi trebali da poseduju stabilnost TNT-a, da sa njim budu kompatibilni, ali i da budu malo osetljivi. Nakon obimnih istraživanja dve eksplozivne materije su se izdvajale po izuzetnoj brizantnosti, kompatibilnosti sa TNT-om, a to su pentaeritrit tetranitrat (PENTRIT) i heksogen (RDX). Oba eksploziva su se razlikovala od TNT-a i po tome što sirovinska baza za njihovo dobijanje nije zavisila od nafte i produkata destilacije katrana kamenog uglja.

**Pentaeritrit tetranitrat** (pentrit) je prvi put dobijen 1894 godine u Nemačkoj nitracijom potpuno sintetičkog polihidroksilnog alkohola pentaeritrita. Pentaeritrit su prvi dobili Tolens i Vigand 1891 godine kondenzacijom acetaldehida sa formaldehidom u vodenom rastvoru u prisustvu alkalnih hidroksida kao katalizatora. Do sredine 30-ih godina XX veka pentrit se proizvodio u ograničenim količinama sve dok formaldehid, a naročito acetaldehid nije postao dostupan i jeftin industrijski proizvod. Pentrit je moćniji i jači eksploziv od TNT-a i veoma sličan heksogenu, ali nije toliko

stabilan (pošto je nitratni estar), a i osetljivost na udar mu je znatno viša nego kod TNT ili heksogena. Pred kraj i nakon II svetskog rata počinje da ga potiskuje stabilniji i manje osetljiviji heksogen. Pentrit se koristi za detonatorske kapise (sekundarno punjenje), za detonatorske štapine, kao i nekada u smesama sa TNT-om (pentoliti). Osim toga danas se pentrit upotrebljava i u medicini kao izuzetno efikasan vazodilatator (angina pektoris).

**Heksogen** je prvi put dobijen 1899 godine od strane Nemca Heninga i patentiran je kao medicinsko sredstvo. Tek 1920 godine je od strane Von Herca predložen za upotrebu kao eksploziv. Glavna sirovina za dobijanje heksogena je heksametilentetramin (urotropin) koji se dobijao reakcijom formaldehida i amonijaka. Dobijeni urotropin je u reakciji sa azotnom kiselinom gradio heksogen. Prema tome heksogen je postao moderna, izuzetno moćna eksplozivna materija koja se faktički proizvodila iz prirodnog gasa, vode i vazduha. Početkom 30-ih godina XX veka pa do početka II svetskog rata počinje proizvodnja heksogena u ogromnim razmerama. Po obimu proizvodnje jedino se TNT proizvodio u većim količinama. Heksogen je skoro u potpunosti zamenio tetril i delimično pentrit uz tendenciju da premaši uveliko proizvodnju TNT.

**Oktogen** ili HMX je prvi put izolovan iz produkata nitrolize urotropina prilikom proizvodnje heksogena 1942 godine u SAD. Otkrićem manje osetljive beta-forme kristala HMX počelo se sa istraživanjima u cilju pronalaženja najekonomičnijeg metoda sinteze HMX u zadovoljavajućem prinosu. Proizvodnja u industrijskim razmerama počinje početkom 50-ih godina XX veka. HMX ima veću gustinu od heksogena i brzinu detonacije od 9100m/s što ga čini najmoćnijim komercijalno proizvođenim eksplozivom na svetu, izuzev CL-20. Upotrebljava se u iste svrhe kao i heksogen od koga je znatno skuplji. U flegmatizovanom stanju se koristi za različita punjenja protivavionskih i protivoklopnih projektila, zatim u smesama sa TNT (oktol) kao i u proizvodnji tvrdih raketnih goriva (u količini i do 25%).

**TATB** ili 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen je prvi put dobijen još 1888 godine (C. L. Jacson & J. F. Wing). Početkom 50-ih godina XX veka u SAD-u počinje da se koristi kao termostabilni eksploziv sa visokom temperaturom topljenja ( $350^{\circ}\text{C}$ ). Zagrevanjem na  $250^{\circ}\text{C}$  kroz duži period ostaje stabilan i ne podleže vidljivim promenama. Manje je moćan od heksogena, brzina detonacije mu iznosi 7350 m/s, ali je znatno moćniji od TNT-a. Izuzetno je malo osetljiv na mehaničke impulse i samim tim veoma je bezbedan za