Aminy to związki organiczne zawierające grupę RNH_2 - aminy pierwszorzędowe, R_2NH - aminy drugorzędowe i R

3

N - aminy trzeciorzędowe. Są to związki posiadające charakter zasadowy ze względu na wolną parę elektronową przy atomie azotu, a wskutek tego mogą tworzyć sole. Szczególnie interesujące są sole kwasu azotowego HNO

3

i nadchlorowego HClO

4

, ponieważ zawierają dużo tlenu, a wskutek tego mają właściwości wybuchowe. HClO

4

niestety jest drogi, przez co może wielu zniechęcić do eksperymentowania z nadchloranami amin, ale na szczęście coraz bardziej tanieje.

Jeżeli mamy jakąś aminę, która ma duży stosunek grup aminowych do atomów węgla to możemy zrobić z niej sól kwasu azotowego lub nadchlorowego, które mają dużą siłę. Na dodatek są bardzo proste w produkcji - zwykła reakcja zobojętniania, wlewamy roztwór aminy do roztworu kwasu w stechiometrycznych proporcjach, następnie krystalizujemy otrzymaną sól i tyle :). Sole kwasu azotowego są tanie, ale dużo słabsze, a także trudniejsze do pobudzenia od nadchloranów. Reakcje tworzenia przebiegają analogicznie jak dla amoniaku, czyli np.

$R\text{-}NH_2 + HNO3 \rightarrow RNH_3^+ NO3^-$

BHP

Na wstępie muszę tu wyjaśnić bardzo ważną rzecz. Był sobie kiedyś taki profesor we Wrocławiu, który suszył dinadchloran etylenodiaminy ... No i już więcej o nim nie słyszano, "rozproszył" się. Nadchlorany w których bilans tlenowy zbliża się do zera są bardzo niestabilne i niebezpieczne, mogą wybuchnąć samoistnie! Zerowy BT w tym wypadku nie jest wcale najlepszy, jest niebezpieczny! Nie rób nigdy tetranadchloranu Z1! Jeżeli nie masz pojęcia o chemii i lubisz wrzucać wszystko do jednego kotła to proszę cię abyś nie czytał tego artykułu dalej. Miej trochę wyobraźni i uważaj co robisz!

A teraz wyjaśnię z czego wynika ta niestabilność. Nadchlorany mają mniej ujemne ciepło tworzenia niż azotany. Znaczy to że mają więcej energii oraz są bardziej nietrwałe termodynamicznie. Np. HN_3 (azotowodór) ma bardzo dużo energii, jego ciepło tworzenia jest dodatnie i wynosi ponad +263 kJ/mol co odpowiada +1,45 kcal/g. Jest to ogromne ciepło tworzenia, a azotowodór i jego sole - azydki, jak wszyscy wiemy, są bardzo nietrwałe i łatwo wybuchają. Podaję tu tabelę ciepeł tworzenia KNO

3

, KClO

3

i KClO

4

i energię wydzielaną podczas spalania mieszanek o BT = 0 z pyłem aluminiowym.

Ciepło tworzenia w kJ/mol	
Ciepło tworzenia w kcal/g	

Ciepło spalania mieszanki o Bt=0 z Al. w kcal/g	
KNO3	
-494	
-1,16	
+1,76	
KClO3	
-391	
-0,76	
+2,3	
KClO4	
-431	
-0,74	
+3,51	

Widać tu że chlorany mają bardziej dodatnie ciepło tworzenia niż nadchlorany, a przez to są mniej stabilne, czyli łatwiej się rozpadają. Dlatego chlorany nie znalazły zastosowania. Poza tym trudno je otrzymać, nie da się uzyskać kwasu chlorowego $HClO_3$ gdyż od razu się rozkłada z wydzieleniem wybuchowego ClO_2. Trzeba zastosować bardziej skomplikowaną metodę otrzymywania z chloranu baru i siarczanu aminy - strąca się nierozpuszczalny siarczan baru a powstaje chloran aminy.

Mamy kolejny wniosek: z $KClO_4$ z Al wydziela się prawie 1,5 razy więcej energii niż z $KClO_3$ + Al. Wynika to z tego że nadchlorany są mocniejsze w mieszankach, związkach i MW, ponieważ mają więcej tlenu - uzyskuje się większą gęstość energii. Ponadto są bardziej stabilne, dlatego nie warto bawić się chloranami amin.

Teraz porównanie do azotanów. Nadchlorany mają prawie dwa razy większe ciepło tworzenia niż azotany, przez co są od nich dużo mniej stabilne. Ale przy tym wydzielają więcej energii podczas wybuchu. Dodatkowo wolne atomy Cl powstające podczas wybuchu są silnymi

utleniaczami.
Niech nie korci cię chęć produkcji estrów kwasu nadchlorowego i chlorowego. Sole amin są bezpieczne, ponieważ utleniacz (ClO_4^-) występuje w postaci stabilnego jonu o rozproszonym ładunku. Reszta cząsteczki nie ma kontaktu z jonem utleniacza. Prosty nadchloran taki jak C
2
H
5
ClO
4
to śmierć. Tu nie ma żadnej bariery pomiędzy łańcuchem węglowym a utleniaczem i taki układ natychmiast eksploduje. Nie kombinuj z robieniem pochodnych wyższych alkoholi bo to i tak nic nie da, w tym wypadku nie chodzi o bilans, lecz o niestabilność takiego układu. Podobnie jest z nadchloranami diazoniowymi.
Podsumujmy najważniejsze wnioski: **nie rób nadchloranów z Bt bliskim 0, nie rób w ogóle chloranów amin i estrów HClO4.**

Charakterystyka

Po pierwsze muszę podać system tworzenia skrótów bo w przypadku bardziej złożonych związków pisanie całej nazwy staje się kłopotliwe. Tak jak mamy AN - Ammonium nitrate i AP - Ammonium perchlorate, piszemy również skróty innych soli np. ENN_2 to diazotan etylenodiaminy, UroP2 - dinadchloran urotropiny, Z1N
3
P nadchloran triazotan Z1 itd. Aminy mają bardzo nieprzyjemny zapach ich sole z resztą też ;), konkretnie psującej się ryby.

Jeszcze jedna uwaga odnośnie produkcji. To co robimy to klasyczne reakcje zobojętniania - są one silnie egzotermiczne, dlatego do produkcji każdej soli potrzebna jest łaźnia chłodząca i termometr (chociaż czasem wystarczy kontrolować temperaturę zlewki za pomocą dłoni). Bardzo ważne jest bardzo silne mieszanie podczas dodawania kwasów, aby nie doprowadzić do miejscowego przegrzania. Wszystkie te reakcje zachodzą w stosunku ilościowym, czyli wszystko w ilościach stechiometrycznych i otrzymujemy tyle samo ile włożyliśmy. W przepisach podaję wyliczone ilości molowe dla leni, zawsze można wziąć proporcjonalnie mniej lub więcej. Nie zmieniaj wyliczonych ilości nieproporcjonalnie, wiele ryzykujesz! Dodam tylko takie spostrzeżenie - nawet niewielki dodatek reszt $HClO_4$ powoduje ogromne zwiększenie łatwości detonacji, mimo niezbyt dużego przyrostu energii. Wszystkie nadchlorany bardzo łatwo detonują i to jest ich wielki plus, bo możemy wykorzystać całą ich siłę. Dodatek HNO_3 do aminy powoduje zwiększenie stabilności, dlatego robimy tylko związki mieszane w przypadku poliamin.

Nadchloran pirydyny PirP

Jeżeli chodzi o produkcję jest to najprostszy nadchloran. Pirydyna potrzebna do syntezy jest dość droga i potwornie śmierdzi, gorzej niż kwas masłowy. Oprócz tego jest trująca. Pirydyna jest to zasada heterocykliczna, benzen podstawiony w pierścieniu jednym atomem azotu. Siła porównywalna do TNT.

Odmierzamy 80 ml pirydyny. Dodajemy do niej powoli, ciągle mieszając 110 ml 60% lub 85ml 70% roztworu kwasu nadchlorowego utrzymując temperaturę poniżej 30°C. W ten sposób zminimalizujemy niszczycielski smród pirydyny. Podczas dodawania od razu wytrąca się PirP. Chłodzimy roztwór w zamrażarce i odsączamy osad, możemy również odparować roztwór. Dodanie wody zacznie zmiejsza wydajność. Otrzymujemy ok. 180 g produktu.

Pochodne Z1

Co to jest Z1? Jest to alifatyczna czterozasadowa amina $H_2N(C_2H_4NH)_2C_2H_4NH_2$ o zapachu mysich gniazd, stosowana jako utwardzacz do żywic epoksydowych. Można ją kupić w małych ilościach w sklepach z farbami, w większych w dobrych hurtowniach chemicznych. Z1 ma kilka ciekawych właściwości. Tworzy bardzo silnie zabarwione kompleksy chelatowe z metalami przejściowymi. Jeżeli w szkole robiłeś niedawno jakieś doświadczenia z solami Cu, Ni, Fe, Co itd. to spodziewaj się że mimo porządnego, kilkukrotnego mycia aparatury, wlanie do niej Z1 spowoduje powstanie zabarwienia. Kompleksy są dużo silniej zabarwione niż te z amoniakiem. Po dodaniu do Z1 formaliny natychmiast tworzy się galareta, zachodzi proces analogiczny do kondensacji formaldehydu z mocznikiem. Z1 może tworzyć cztery interesujące nas sole.

Tetraazotan Z1, $Z1N_4$ $C_6H_{18}N_4 \cdot 4\ HNO_3$

Substancja koloru od białego do lekko pomarańczowego. Detonuje dość trudno. Siła zbliżona do dinitrobenzenu. Topi się w miarę łatwo, poniżej 100°C. Podczas suszenia wydziela zapach wymiocin.
Odmierzamy 145 ml Z1. Mieszamy pół na pół z wodą. Dodajemy powoli, kroplami 280 ml stężonego kwasu azotowego, utrzymując temperaturę poniżej 40°C. Silnie mieszamy aby nie przegrzać miejscowo. Pod koniec dodawania zaczną się wytrącać azotany Z1. Po dodaniu całości wylewamy roztwór do płaskiego naczynia i suszymy w ciepłym, odludnym miejscu (śmierdzi). Otrzymujemy 390 g $Z1N_4$.

Triazotan nadchloran Z1 $Z1N_3P$, $C_6H_{18}N_4 \cdot 3\ HNO_3 \cdot HClO_4$

Substancja trudno zapalna. Kolor identyczny jak $Z1N_4$, detonuje bardzo łatwo w przeciwieństwie do poprzednika, siła trochę większa. Jest niewrażliwy na uderzenie. Topi się trudno (powyżej 100°C) z widocznym rozkładem. Wydajność związku względem kwasu nadchlorowego jest bardzo dobra. Podczas suszenia wydziela zapach pieprzu.
Odmierzamy 145ml Z1, mieszamy pół na pół z wodą. Mieszamy ze sobą 210 ml stężonego HNO_3 i 110 ml 60% lub 85 ml 70% $HClO_4$. Obydwa roztwory chłodzimy. Następnie dodajemy powoli, kroplami, silnie mieszając kwasy do Z1, utrzymując temperaturę poniżej 40°C. Po dodaniu całości wylewamy roztwór do płaskiego naczynia i zostawiamy do odparowania. Otrzymujemy 430 g Z1N
3
P.

Diazotan dinadchloran Z1 $Z1N_2P_2$, $C_6H_{18}N_4 \cdot 2\ HNO_3 \cdot 2\ HClO_4$

Krystaliczna substancja łatwo zapalna, spala się szybkim jasnym płomieniem. Jest niewrażliwa, siła nieco większa od TNT. Bardzo łatwo się pobudza. Nie polecam topienia, gdyż może się zapalić i wybuchnąć.
Odmierzamy 145ml Z1, mieszamy pół na pół z wodą. Mieszamy ze sobą 140 ml stężonego kwasu azotowego i 220 ml 60% lub 170 ml 70% kwasu nadchlorowego. Obydwa roztwory chłodzimy. Następnie dodajemy powoli, kroplami, silnie mieszając kwasy do Z1, Utrzymując temperaturę poniżej 40°C. Po dodaniu całości wylewamy roztwór do płaskiego naczynia i pozostawiamy do odparowania. Otrzymujemy 470 g $Z1N_2P_2$.

Azotan trinadchloran Z1 $Z1NP_3$, $C_6H_{18}N_4 \cdot HNO_3 \cdot 3\ HClO_4$

Jest to związek tajemniczy i wrażliwy na uderzenie. Nie zalecane jest wytwarzanie go w większych ilościach, gdyż może wybuchnąć. Jest bardzo łatwo zapalny, spala się bardzo szybko, prawie natychmiast, wolniej niż NC, z dużym jasnym czerwonym płomieniem. Ma siłę tetrylu. Nie można go topić, trzeba bardzo uważać!
Odmierzamy 15 ml Z1, mieszamy pół na pół z wodą. Mieszamy ze sobą 8 ml stężonego kwasu azotowego i 30 ml 60% lub 23 ml 70% kwasu nadchlorowego. Obydwa roztwory chłodzimy. Następnie dodajemy powoli, kroplami, silnie mieszając kwasy do Z1, utrzymując temperaturę poniżej 30°C. Po dodaniu całości wylewamy do płaskiego naczynia i odstawiamy do "zastygnięcia" na półpłynną masę. Dzielimy na porcje po 10g i suszymy w spokojnym (tam gdzie nikt nie będzie się tym interesował) miejscu. Związek jest nie do końca zbadany i niepewny, dlatego nie zalecane jest przekraczanie ilości podanych w przepisie. Nie zmieniaj proporcji! Może powstać $Z1P_4$ i dojść do samodetonacji!

Uwagi do Z1
Niech nie kusi cię produkcja tetranadchloranu Z1! Jest to związek bardzo wrażliwy i z dużym prawdopodobieństwem może wybuchnąć samoistnie!! Należy unikać jego niepożądanego tworzenia się. Nie zmieniaj proporcji w przepisach na chybił trafił, najlepiej jeszcze raz samemu je przelicz. Reakcje zachodzą w stosunkach stechiometrycznych. Zawsze lepiej jest dać trochę mniej kwasu nadchlorowego niż potem ryzykować. Nadmiar kwasu azotowego w stosunku do kwasu nadchlorowego (nie w stosunku do aminy!) przy otrzymywaniu soli poliamin zwiększa bezpieczeństwo.

Końcowe uwagi do całości artykułu

Artykuł jest dosłownym tłumaczeniem i zespoleniem tekstów z zagranicznych forów + kilka moich uwag. Jeszcze raz przestrzegam, uważajcie z nadchloranami! Przez cały ten artykuł mówię o bezpieczeństwie, więc proszę weź sobie to do serca i nie rób nic bezmyślnie i na żywioł. Dodatkowe informacje o nadchloranach znajdziecie na forum HNIW'a i naszym. Polecam także "Chemię i technologię MW" Urbańskiego, koniec tomu II. Nie podałem tu żadnych konkretnych danych w stylu prędkości detonacji czy próby Trauzla, ponieważ brak ich w literaturze, a w warunkach amatorskich trudne ją zmierzyć. Moce soli podane w artykule wynikają z obliczeń i przypuszczeń, nie domagajcie się jakichś konkretnych danych gdyż one nie istnieją. Nie wiem, jak otrzymać te związki z KClO4 i NH4ClO4. Uważajcie na kwas nadchlorowy, jest bardzo

żrący i powoduje poważne oparzenia, jeśli spadnie Ci kropla na rękę to będzie wyglądała jakby kot ją podrapał :/.

Artykuł napisał
The Chemik