



Doctoral Thesis

Studies on nitration of starch; stabilization and explosive properties of starch nitrates

Author(s):

Shalash, Zakaria Abdel-Rahman

Publication Date:

1955

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088955> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. No. 2575

**Studies on Nitration of Starch
Stabilization and Explosive Properties
of Starch Nitrates**

THESIS

presented to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zurich

for the Degree of
Doctor of Technical Science

by
ZAKARIA ABDEL-RAHMAN SHALASH
B. Sc. Tech. (Hons.), M. Sc. Tech.
Citizen of Egypt

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Hopff and Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zurich
1955

ZUSAMMENFASSUNG

Der 1. Teil der Arbeit gibt eine Zusammenstellung der Literatur über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Stärke in Amylose und Amylopektin angewendeten Methoden. Die Heisswasser-Fraktionierung von aegyptischer Reisstärke liefert 64% Amylopektin und 28% Amylose.

Der 2. Teil der Arbeit behandelt die Nitrierung von Stärke. Nach einer Uebersicht über die bisherigen Arbeiten wird eine detaillierte Beschreibung des Dupont'schen Nitrometers und die mathematischen Beziehungen des Stärkenitrierungsprozesses gegeben. Die Veresterung von Amylose mit Salpetersäure in Essigsäureanhydrid wurde eingehend studiert, um die optimalen Versuchsbedingungen zu ermitteln. Sie liegen bei einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure. Abweichungen von den optimalen Verhältnissen führen zu Produkten mit geringem Stickstoffgehalt. Das optimal zusammengesetzte Gemisch aus Salpetersäure und Essigsäureanhydrid bewirkt eine starke Quellung der Amylose unter Erwärmung und Viskositätserhöhung. Temperaturerhöhung gibt nur eine geringe Erhöhung des Stickstoffgehaltes, der bei dem optimalen Verhältnis wesentlich deutlicher wird.

Der Veresterungsgrad nimmt mit der Zeit bis zu einem Gleichgewicht zu. Bei weiterer Behandlung nimmt der Stickstoffgehalt wieder stetig ab. Für die Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, dass Stickstoff-Pentoxyd das wirksame Agens der Reaktion darstellt, insofern als es mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetylnitrat reagiert. Ein Ueberschuss von Salpetersäure führt zur Bildung von Tetranitromethan unter Zerstörung des Acetylnitrats.

Eine eingehende Untersuchung der Nitrierung von Amylopektin mit Salpetersäure in Gegenwart von Pyridin ergab eine homogene Phase mit starker Reaktionsbeschleunigung, doch liegt das Veresterungs-Gleichgewicht bei einem niedrigen Veresterungsgrad. Temperaturerhöhung und Verminderung der Amylopektinkonzentration bedingen eine Erhöhung des Veresterungsgrades. Es wird angenommen, dass das Pyridin die Bildung von Nitronium-Ionen aus Salpetersäure hemmt. Niedrige Salpetersäure-Konzentrationen sind in Gegenwart von Pyridin verhältnismässig inaktiv; sie vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit und geben unvollständige Veresterungen. Höhere Temperaturen begünstigen die Veresterung in Gegenwart von Pyridin.

Der 3. Teil der Arbeit behandelt die Stabilisierung der Nitrostärke und die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Stabilisierungsgrades. Die Stabilisierung wurde in saurem und alkalischem Medium näher untersucht. Die Säure- und Alkalibehandlung führt zu einer Verminderung des Stickstoffgehaltes unter teilweiser Verseifung und Bildung von Tetranitromethan. Als beste Stabilisierungsmethode wurde Kochen mit sehr verdünnter Ammoniaklösung erkannt. Dabei wird das sehr instabile Tetranitromethan entfernt und andere instabile Verunreinigungen des Stärkenitrates zerstört. Die alkalische Stabilisierung ist der sauren überlegen.

Amylosenitrat ist viel stabiler als Amylopektinnitrat und das Nitrat von natürlicher Stärke. Die Ursache dafür wird in der kristallinen Struktur der Amylose gesehen. Die verzweigten Moleküle des Amylopektinnitrates erschweren die Entfernung der Verunreinigungen. Kurze Behandlung in Essigsäureanhydrid-Salpetersäure erhöht die Stabilität beträchtlich. Gegenüber der Nitrierung von Stärke mit Nitriersäure hat die Veresterung von Stärke mit Essigsäureanhydrid-Salpetersäure den Vorteil, dass keine Schwefelsäureester gebildet werden und das leicht entfernbare flüchtige Tetranitromethan als Nebenprodukt entsteht.

Durch Fraktionierung von Stärkenitrat, Amylosenitrat und Amylopektinnitrat aus alkoholischer Lösung erhält man stabilere Produkte, indem auch hier das Tetranitromethan entfernt wird.

Der 4. Teil der Arbeit behandelt die explosiven Eigenschaften der Stärkenitrate. Nach einem Ueberblick über die Literatur wird über die eigenen Versuche berichtet. Dabei hat sich folgendes ergeben: Die Schlagempfindlichkeit von Amylose- und Amylopektinnitrat ist etwas besser als bei Hexogen, aber geringer als bei Trinitrotoluol. Die Reib- und Detonationsempfindlichkeit genügt den praktischen Anforderungen. Die Explosionswirkung von Amylose- und Amylopektinnitrat ist gleich wie bei Hexogen und deutlich höher als bei Trinitrotoluol. Die Brisanz der Stärkenitrate liegt zwischen Hexogen und Trinitrotoluol.