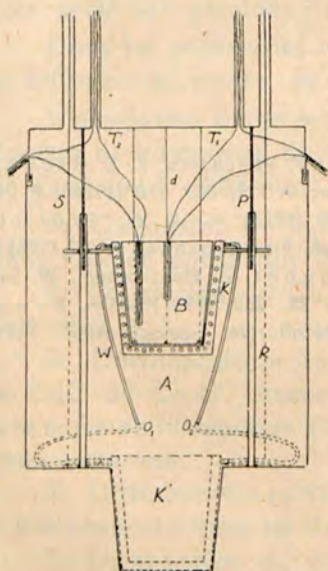


Badania kalorymetryczne przemian, zachodzących w prochach nitrocelulozowych.

Etude calorimétrique des transformations thermiques dans les poudres à nitrocellulose.

(Otrzymano 1. VII. 1937).

Technika pomiarów kalorymetrycznych tak się obecnie rozwinięła, że nic nie stoi na przeszkodzie, aby mierzyć bardzo nikłe efekty ciepłe, wydzielane w przemianach długotrwałych. Wobec tego staje się możliwe zbadanie, czy rozpatrywany układ może być uważany za termicznie bierny, czy też zachodzą w nim przemiany, którym towarzyszy wydzielanie lub pochłanianie ciepła. Trzeba dodać, że stwierdzenie termicznej bierności lub aktywności układu posiada w wielu przypadkach poważne znaczenie. Dotyczy to zarówno zagadnień teoretycznych, jak też praktycznych. W tym znaczeniu w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej prowadzone są od kilku lat badania, w których obiektami są różne substancje, jak to minerały radioaktywne, zahartowane i niezahartowane metale i ich stopy itp. Między innymi postanowiliśmy zbadać zachowanie się prochów bezdymnych starych, świeżo przygotowanych oraz doprowadzonych przez uprzednie ogrzanie do stanu rozkładu, aby określić, jakie zjawiska ciepłe zachodzą w tych układach, gdy je pozostawimy w zamkniętej przestrzeni przez czas dłuższy w temperaturze, różniącej się mało od temperatury pokojowej. W tym celu zastosowaliśmy kalorymetr¹⁾ i metodę, opracowaną niedawno przez jednego z nas²⁾.



Rys. 1.

Kalorymetr (rys. 1) składa się z naczynia zamkniętego B, zawieszonego w przestrzeni A, otoczonej ze wszystkich stron kąpielą o stałej temperaturze t_0 . Kąpielą tą jest termostat, zaopatrzony w mieszadło powietrzne, ogrzewacze elektryczne i termoregulator, umożliwiający utrzymywanie stałej temperatury z dokładnością do $\pm 0,001^\circ$ 3).

Termoogniwa T_1 i T_2 umożliwiają bezpośrednie porównywanie temperatury obiektu B z temperaturą termostatu t_0 . Ponieważ częstokroć zachodzi potrzeba obniżenia lub podwyższenia temperatury badanego obiektu B, u dołu kalorymetr posiada gniazdo K' , w którym zazwyczaj spoczywa ruchome naczynie K' , zaopatrzone w podwójne ścianki i węzownicę, mieszczącą się między nimi. Ścianki wewnętrzne naczynia K' dopasowane są do ścianek naczynia B, zawierającego badany obiekt. Przepuszczając wodę z termostatu przez węzownicę,

możemy zrównać temperatury obiektu i termostatu. Po osiągnięciu tego opuszczamy naczynie K' do dolnego gniazda.

Urządzenie, o którym mowa, skonstruowano w tym celu, aby podczas pomiaru nie zmieniać położenia kalorymetru właściwego B oraz drutów, łączących ze sobą kontakty termopar konstantanowo-miedzianych. Doświadczenie bowiem przekonało nas, że zmiany położenia drutów związane bywają często z pojawieniem się prądów w obwodzie termopar. Prądy te zanikają zazwyczaj powoli, dość zatem, aby powstały w czasie wykonywania pomiaru, a całkowicie uniemożliwiają dalsze jego prowadzenie.

Na rys. 2 podane są szczegóły konstrukcji właściwego kalorymetru B , zrobionego zazwyczaj z cienkiej blachy miedzianej lub mosiężnej. W szczelnie zamkniętym kalorymetrze umieszczamy obiekt badany. W danym przypadku były to prochy.

Kalorymetryczna metoda pomiaru polega na badaniu prędkości oziębiania się lub ogrzewania kalorymetru B , uprzednio ogrzanego lub oziębionego o jakie $0,2^{\circ}$ powyżej lub poniżej temperatury t_0 termostatu.

W zasadzie sprowadza się to do wykreślenia krzywych oziębiania się t_2, t_0 lub ogrzewania się t_1, t_0 obiektu w czasie.

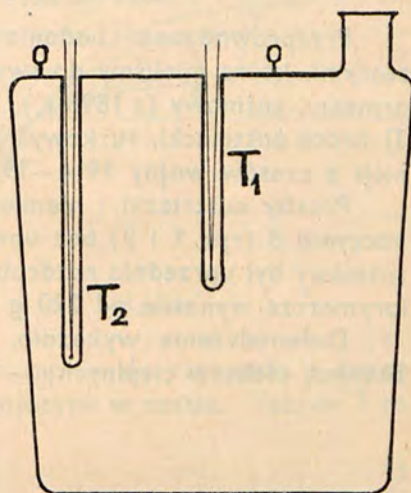
Rys. 3 przedstawia typowy przypadek przebiegu zjawisk, gdy obiekt rozpatrywany, jako doskonały przewodnik ciepła,

podlega przemianie, związanej z jednostajnym wydzielaniem się pewnej ilości ciepła. Oczywiście zarówno w przypadku uprzedniego ogrzania lub oziębiania układu, zdąża on do termicznej równowagi, w której ilość wytwarzanego ciepła odpowiadać będzie ilości ciepła, udzielanego termostatowi dzięki promieniowaniu.

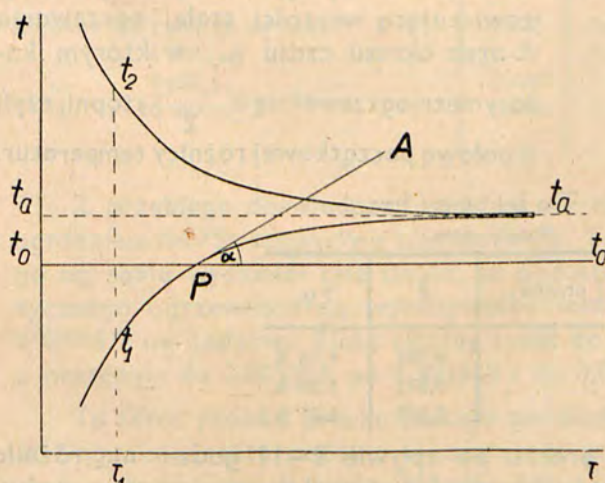
Po osiągnięciu tej równowagi cieplnej obiekt będzie posiadał temperaturę t_0 większą o $\Delta t = t_a - t_0$, od temperatury termostatu t_0 . Wartość Δt związana jest ze stałą oziębiania układu następującą zależnością.

$$a = B \cdot \Delta t \quad \dots (1).$$

gdzie $a = \text{tg } \angle A P t_0 = \text{tga}$ odpowiada prędkości, z jakąby się musiał ogrzewać obiekt wraz z naczyniem



Rys. 2.



Rys. 3.

wówczas, gdyby samorzutny proces ogrzewania się przebiegał adiabatycznie.

Jeśli istnieje przypuszczenie, że efekt cieplny będzie dodatni, dogodniej jest ograniczyć się do badania przebiegu dolnej krzywej ogrzewania t_1Pt_0 . W dalszym też ciągu pracy podawane będą tylko krzywe ogrzewania.

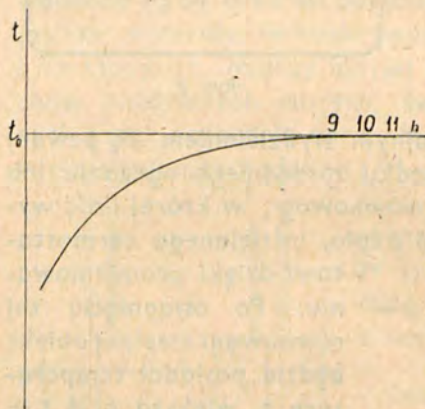
Badania prochów strzelniczych starych.

Przeprowadzono badania z trzema prochami nitrocelulozowymi starymi, które mieliśmy do swej dyspozycji, mianowicie: 1) proch rosyjski armatni, taśmowy (z 1896 r.), 2) proch niemiecki płytkowy, armatni oraz 3) proch austriacki, rurkowy. Wszystkie trzy ze starej rozbrojonej amunicji z czasów wojny 1914—1918 r.

Prochy austriacki i niemiecki były umieszczone w kalorymetrycznym naczyniu B (rys. 1 i 2) bez uprzedniego rozdrabniania; — proch rosyjski, taśmowy był uprzednio rozdrobniony. Ilość prochu, mieszczącego się w kalorymetrze wynosiła od 220 g do 240 g.

Doświadczenie wykazało, że wszystkie trzy prochy nie ujawniają żadnych efektów cieplnych; — zachowują się zatem jak ciała termicznie bierne. Istotnie, krzywe ogrzewania przebiegały w jednakowy sposób (rys. 4), tak, że po upływie 9, 10 lub 11 godzin, w zależności od stałej B (równ. (1)) oraz od początkowej temperatury t_1 , temperatura prochu praktycznie równała się, w granicach błędu odczytu $\pm 0,001^\circ$, temperaturze termostatu t_0 .

Dla zorientowania się w przebiegu doświadczenia przytaczamy niżej tablicę, zawierającą wartości stałej ogrzewania B oraz okresu czasu $\tau_{1/2}$, w którym kalorymetr ogrzewał się o $\frac{t_1 - t_0}{2}$ stopni, czyli o połowę początkowej różnicy temperatur.



Rys. 4.

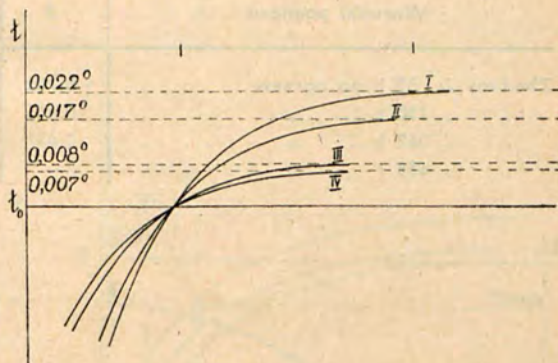
Tablica 1.

Prochy stare.

Rodzaj prochu	B	$\tau_{1/2}$
Niemiecki	0,584	1,18 h
Rosyjski	0,575	1,20 h
Austriacki	0,570	1,21 h

Ponieważ temperatura prochu po upływie 9—11 godzin nie różniła się od temperatury termostatu, efekt cieplny równał się zeru, a zatem w równaniu (1): $a = 0$ i $\Delta t = 0$ (rys. 3).

Następnie proch austriacki poddany został ogrzewaniu w ciągu kilkunastu dni w temperaturze 75° ; po czym umieszczono go w kalorymetrycznej mosiężnicy i badano dwukrotnie: natychmiast po ukończeniu ogrzewania i po upływie czterech dni od ukończenia ogrzewania. W dalszym ciągu pomiarów proch przełożono do naczynia ze szkła pyreksowego. W doświadczeniach tych chodziło o wykazanie, czy wydzielanie się ciepła nie jest wynikiem reakcji wtórnych pomiędzy ściankami naczynia a wydzielającymi się tlenkami azotu. Jak wskazuje rys. 5, przedstawiający szereg kolejno zbadanych krzywych ogrzewania się obiektu badanego, we wszystkich przypadkach mamy do czynienia z dodatkowymi efektami cieplnymi, stopniowo zanikającymi w czasie. Tablica 2 zawiera szczegóły tych pomiarów.



Rys. 5.

Tablica 2.

Proch austriacki, uprzednio ogrzewany przez kilkanaście dni w 75° .

Warunki pomiaru	B	$\tau_{1/2}$	Δt	α°/h	krzywa
Zbadany w 2 dni po ogrzew.	0,670	1,03 h	0,022	0,0147	I
„ „ 4 dni „ „	0,657	1,05 h	0,017	0,0112	II
„ „ 9 dni „ „	0,670	1,03 h	0,008	0,0053	III
„ „ 13 dni „ „	0,670	1,03 h	0,007	0,0047	IV

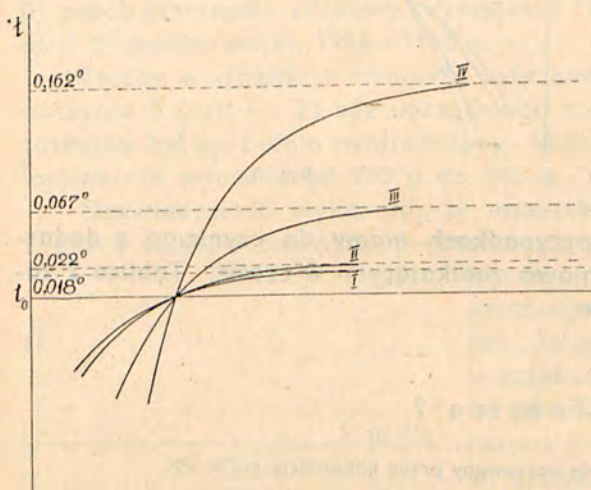
Z przebiegu doświadczeń widzimy, że rozkład prochu, spowodowany ogrzaniem do 75° , stopniowo zmniejsza się. Tak więc badany proch wkrótce po ogrzaniu wydzielał tyle ciepła, że pozostawiony w warunkach adiabatyicznego ogrzewania się wykazywałby samorzutny wzrost temperatury o $0,0147^{\circ}$ na godzinę. Efekt cieplny spadł do $0,0112^{\circ}/h$ po czterech dniach, a następnie do $0,0053^{\circ}/h$ po 9 dniach i do $0,0047^{\circ}/h$ po 13 dniach.

Ta sama próbka prochu została poddana dalszemu ogrzewaniu w 75° w ciągu kilkunastu godzin; — następnie próbkę umieszczono w kalorymetrycznej z jenajskiego szkła. Wyniki doświadczeń podane są w tablicy 3. Przebieg zaś krzywych przedstawiony jest na rys. 6.

Tablica 3.

Proch stary austriacki po powtórным ogrzewaniu w 75° w ciągu kilkunastu godzin.

Warunki pomiaru	B	$\tau_{1/2}$	Δt	a°/h	krzywa
Zbadany w 35 h po ogrzew.	0,742	0,93	0,018	0,0123	I
„ „ 150 h „ „	0,645	1,07	0,022	0,0142	II
„ „ 342 h „ „	0,657	1,05	0,067	0,0440	III
„ „ 458 h „ „	—	—	0,162	0,1000	IV



Rys. 6.

Z pomiarów tych wynikało, że w badanej próbce prochu po ogrzaniu rozpoczął się samorzutny proces rozkładu ze wzrastającym stosunkowo szybko efektem cieplnym. Doświadczenie trzeba było przerwać w obawie przed samorzutnym wybuchem. Po wyładowaniu prochu z kalorymetru można było stwierdzić wydzielanie się tlenków azotu i wody.

Należy też zaznaczyć, że liczby przytoczone w tablicy 3 dla wartości B , $\tau_{1/2}$ i Δt ,

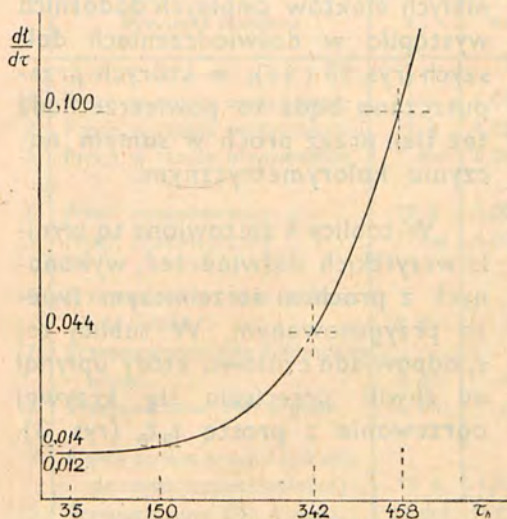
oznaczone były ze stosunkowo małą dokładnością, ze względu na zbyt wielkie efekty cieplne, towarzyszące zjawisku rozkładu badanego materiału. Krzywe, przedstawione na rys. 7 dają pojęcie o prędkości wzrastania efektów cieplnych, towarzyszących procesowi wzmagającego się wciąż rozkładu prochu.

Badanie własności świeżo przyrządzonego prochu karabinowego.

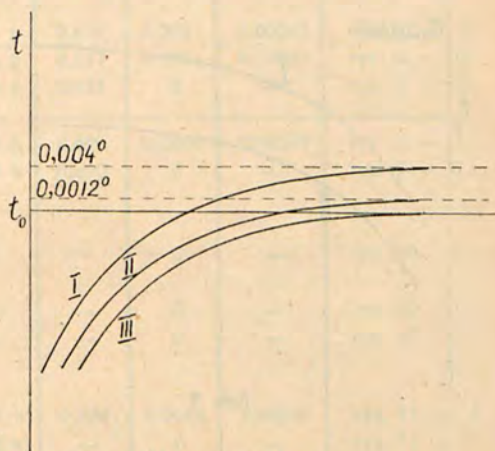
Chcąc uzupełnić obserwacje, dokonane nad prochami starymi, wykonaliśmy kilka doświadczeń ze świeżym nie moczonym prochem karabinowym, zawierającym jeszcze znaczne ilości rozpuszczalnika, wynoszące około 15%.

Krzywe przebiegu ogrzewania się (rys. 8) wykazują, że w prochu tym zrazu zachodzą przemiany, związane z bardzo nikłymi efektami dodatnimi rzędu 10^{-4} — 10^{-5} kalorii przez gram na godzinę. Jednakże już po 7 dniach od chwili umieszczenia w szczelnie zamkniętym naczyniu kalorymetrycz-

nym proch przestał wydzielać ciepło (rys. 8, krzywa III). Doświadczenia te mogły nasuwać przypuszczenie, że zanotowane na początku efekty cieplne uzależnione są od jakichś przemian, związanych z reakcją, zachodzącą na



Rys. 7.



Rys. 8.

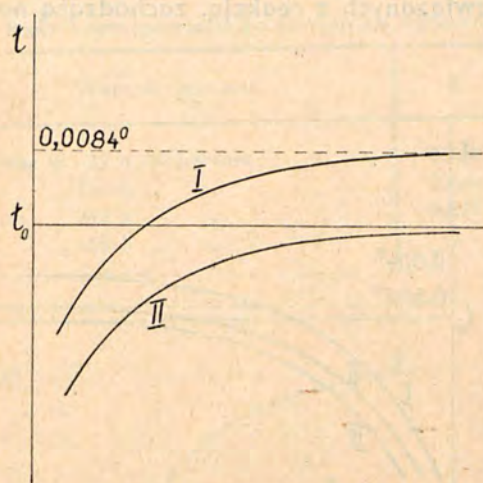
powierzchni prochu z tlenem, zawartym w zamkniętej przestrzeni kalorymetru. Gdyby przypuszczenie to było słuszne, wówczas z wyczerpaniem się tlenu zaniknąć by musiało zjawisko wydzielania ciepła. Doświadczenie potwierdziło to przypuszczenie. Wystarczyło bowiem usunąć proch z kalorymetru, poddać go przewietrzeniu, wsypać ponownie do naczynia kalorymetrycznego, aby zanotować występowanie dodatniego efektu cieplnego (rys. 9, krzywa 1).

Skłonni jesteśmy uważać, że przyczyną występowania w prochu takich nikłych dodatnich efektów cieplnych są procesy utlenienia, w których udział bierze z jednej strony tlen powietrza, z drugiej — rozpuszczalnik pozostały w prochu i stabilizator (dwufenyloamina).

Jak wiadomo dwufenyloamina zawarta w prochu łatwo ulega utlenieniu⁴) pod wpływem tlenu powietrza; szczególnie zaś łatwo w obecności rozpuszczalnika, który w wielu przypadkach może być przenośnikiem tlenu⁵). Nie jest wykluczone, że tym właśnie procesom należy przypisać występowanie zauważonych efektów cieplnych.

Ostatni pomiar powtórzono po 7 dniach od chwili załadowania prochu i stwierdzono, że krzywa ogrzewania nie tylko że nie przecięła linii $t_0 t_0$ (rys. 9 krzywa II), odpowiadającej poziomowi temperatury w termostacie, ale jej nie osiągnęła w tym czasie, w jakim normalnie powinna się była praktycznie z nią złąć. Znaczyłoby to, że w układzie kalorymetrycznym zachodzi jakiś proces o bardzo nikłym efekcie cieplnym ujemnym

rzędu 10^{-6} kalorii przez gram na godzinę, opóźniający wyrównanie się temperatury kalorymetru z temperaturą termostatu.



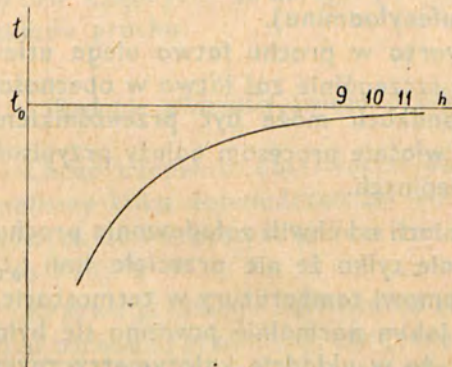
Rys. 9.

Przeciwnie, zjawisko bardzo nikłych efektów cieplnych dodatnich wystąpiło w doświadczeniach dalszych (rys. 10 i 11), w których przepuszczano bądź to powietrze bądź też tlen przez proch w samym naczyniu kalorymetrycznym.

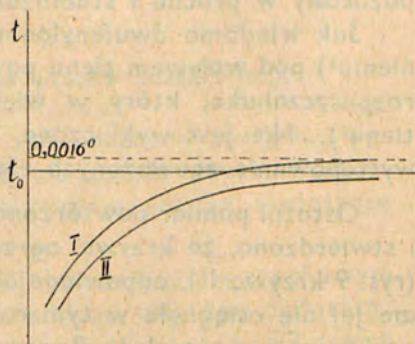
W tablicy 4 zestawione są wyniki wszystkich doświadczeń, wykonanych z prochem strzelniczym świeżo przygotowanym. W tablicy tej τ_1 odpowiada czasowi, który upłynął od chwili przecięcia się krzywej ogrzewania z prostą t_0 (rys. 3).

Uwagi ogólne o znaczeniu opisanych pomiarów.

Doświadczenia te przekonały nas, iż metoda pomiarów kalorymetrycznych nie może być przydatna technologii materiałów wybuchowych. Technologia ta zna doskonałe metody badania własności prochów, dające w czasie krótkim odpowiedzi na pytania, dotyczące się ich stałości. Inaczej rzecz się przedstawia, jeżeli chodzi o zagadnienie, dotyczące metodyki pomiarów bardzo nikłych efektów cieplnych. W tym znaczeniu doświadczenia wykazały, że z termiczną biernością układu spotkać się można nawet w dziedzinie tak złożonych związków organicznych, jakimi są prochy bezdymne. Przemiany, związane z reakcją tlenu z ośrodkami najbardziej wrażliwymi na działanie tego gazu, dobiegają najwidoczniej do końca w czasie stosunkowo krótkim, i po osiągnięciu równowagi układ nie wyka-



Rys. 10.



Rys. 11.

Tablica 4.

Proch świeży o dużej zawartości rozpuszczalnika.

L. p.	Warunki pomiaru	τ_1	$\tau_{1/2}$	B	Δt	a	Nr Nr rys. i wykresów
1	Proch w stanie otrzymanym	24 h	1,05 h	0,657	0,004	0,00263	rys. 8 — I
2	Proch w stanie otrzymanym	72 h	1,05 h	0,657	0,0012	0,00085	rys. 8 — II
3	Proch w stanie otrzymanym	7 dni	0,06 h	0,651	0	—	rys. 8 — III
4	Proch przewietrzony	12 h	1,00 h	0,690	0,0084	0,00579	rys. 9 — I
5	Proch przewietrzony	7 dni	1,00 h	0,690	0	—	rys. 9 — II
6	Przepuszczano pow. kilkanaście minut	2 dni	—	—	0	—	rys. 10
7	Przepuszczano tlen kilkanaście minut	9 dni	—	—	0	—	rys. 10
8	Przepuszczano tlen 6 godz.	16 dni	—	—	0	—	rys. 10
9	Nowa porcja prochu (po stracie części rozpuszczalnika)	18 h	1,03 h	0,670	0,0016	0,00107	rys. 11 — I
10	Przepuszczano tlen 4 godz.	24 dni	(1,05 h)	—	0	—	rys. 11 — II

zuje dostrzegalnych zmian nawet wówczas, gdy zużyte powietrze zostaje zastąpione świeżym, lub nawet jest zamienione na czysty tlen.

Jakże inaczej przebiegają zjawiska wówczas, gdy w masywnym bloku metalowym mamy do czynienia z zahartowywaniem lub innym odkształceniem wewnętrznej budowy. W tych przypadkach z reguły występują wyraźne efekty cieplne, których wielkość daje się bez trudu zmierzyć za pomocą metody, jaką w danym przypadku stosowaliśmy bez wyraźnych wyników dodatnich. Dopiero proch, uprzednio ogrzewany w 75°, ujawniał dość szybki rozkład samorzutny, związany ze stosunkowo bardzo znacznymi efektami cieplnymi dodatnimi.

Doświadczenia, wykonane przez nas, mają również pewne znaczenie, jeżeli będziemy rozpatrywali je pod kątem widzenia teorii wybuchu.

Jak wiadomo, współczesne poglądy na istotę reakcji wybuchowych, oparte na teorii reakcyj łańcuchowych, rozwinięte ostatnio szczególnie przez M u r a o u r a⁶⁾, wskazują na niesłuszność dawnego poglądu, według którego substancje lub mieszaniny wybuchowe tworzą układ nietrwały, który już w temperaturze pokojowej, nie pobudzany z zewnątrz, ulega powolnemu rozkładowi; według dawnego poglądu rozkład ten pod wpływem bodźców zewnętrznych (ogrzanie do pewnej temperatury, uderzenie, tarcie lub fala ciśnieniowa) przebiega z ogromną szybkością.

Według poglądów współczesnych układy o własnościach wybuchowych, znajdujące się w spokoju lub nie podlegające działaniu z zewnątrz bodźców, albo zupełnie nie ulegają rozkładowi, albo rozkład ten przebiega w nich w innym kierunku, niż w przypadku wybuchu.

Układy takie należą do układów względnie trwałych, w których reakcję wybuchową, egzotermiczną, przebiegającą z ogromną szybkością, można wywołać doprowadzeniem z zewnątrz pewnej, nieraz bardzo nieznacznej ilości energii.

Wyda się, że reakcja rozkładu prochu jest reakcją łańcuchową; doprowadzona z zewnątrz energia cieplna lub mechaniczna wywołuje tworzenie się łańcuchów silnie rozgałęzionych, które mogą ostatecznie spowodować reakcję wybuchową.

Doświadczenia, opisane w pracy niniejszej, zdają się potwierdzać ten pogląd na układy o własnościach wybuchowych. Istotnie, proch bezdymny, utworzony w głównej swej części z nitrocelulozy, nie wykazuje istnienia w zwykłych warunkach przechowywania reakcji egzotermicznych, które by można było uchwycić najbardziej dokładnymi znanymi dotychczas metodami. Pod wpływem jednak długotrwałego ogrzewania w 75°, a zatem skutkiem doprowadzenia z zewnątrz pewnej ilości ciepła, proch zaczyna ulegać rozkładowi egzotermicznemu, który posiada cechy reakcji łańcuchowej.

Streszczenie.

1. Zbadano zachowanie się starych nitrocelulozowych prochów armatnich w kalorymetrze, przygotowanym do pomiarów bardzo nikłych efektów cieplnych, wydzielanych w długotrwałych przemianach. Stwierdzono, że prochy te praktycznie nie wydzielają ciepła.

2. Stwierdzono, że po pierwszym ogrzaniu w 75° aż do ukazania się tlenków azotu, jeden z prochów ujawniał istnienie efektów cieplnych dodatnich, które stopniowo zanikały. Po powtórnym zaś ogrzaniu w 75° proces rozkładu z wydzielaniem się ciepła nie ustawał, lecz przeciwnie coraz bardziej wzmagał się z biegiem czasu.

3. Świeżo przygotowany nitrocelulozowy proch karabinowy, zawierający około 15% rozpuszczalnika wykazywał bardzo nikły efekt cieplny dodatni, który zanikał z czasem. Po przewietrzeniu prochu efekt cieplny pojawiał się ponownie. Dalsze jednak przewietrzanie lub przepłukiwanie powietrzem, a nawet tlenem doprowadzało do zaniku efektu cieplnego. Stwierdzono przy tym istnienie pewnych zaburzeń, które opóźniały praktyczne wyrównanie się temperatur w całym układzie kalorymetrycznym.

Zakład Chemii Fizycznej

i Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej.

Summary.

1. The behaviour of old nitrocellulose powders has been investigated in a calorimeter devised for measuring very small heat effects evolved in long lasting processes.

2. It has been found that one gun powder after previous heating up to 75° C, has shown heat effects which slowly disappeared. After a second heating to 75° C. however the process of decomposition proceeded with increasing velocity.

3. Freshly prepared nitrocellulose powder containing about 15% of solvent showed very small heat effects, which disappeared after some time. The effect reappeared in powders exposed to the action of air. Further contact with air or even with oxygen caused the vanishing of the heat effect. Disturbances causing a time lag in equalising the temperature in the calorimetric system have been observed in this case.

Institute of Physical Chemistry
and Institute of Technology of Explosives
Warsaw Polytechnic High School.

PRZYPISY.

- 1) W. Świętosławski i J. Czochralski, Wiad. Inst. Met. 2, 59 (1936); 2) W. Świętosławski i J. Salcewicz, Roczniki Chem. 16, 621 (1934); 3) W. Świętosławski i J. Pomorski, Ann. Acad. Sc. Tech. Varsovie IV, 168, (1937); 4) Marquayrol i H. Muraour, Bull. (4), 15, 186 (1914); Mém. poudres 21, 259 (1924); 5) Marquayrol i P. Loriette, Mém. poudres 21, 277 (1924); 6) H. Muraour, Bull. (4), 39, 1711 (1926); 41, 620 (1927); 51, 1152 (1932); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. 30, 1, (1935).
-