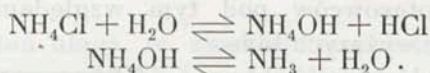


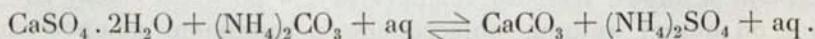
Sole amonowe słabych kwasów ulegają widocznemu rozkładowi już w zwykłej temperaturze, co daje się poznać po tem, że wydzielają one zapach amonjaku. Węglan amonu,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , przechowywany w otwartych naczyniach, ulatnia się całkowicie, rozkładając się na wodę, amonjak i dwutlenek węgla.

Wodne roztwory soli amonowych ulegają również częściowemu rozkładowi, zwłaszcza podczas gotowania. Tłumaczy się to tem, że w wyższych temperaturach ulegają one w znacznym stopniu hydrolizie. Wskutek tego powstaje wolny wodorotlenek amonowy, który rozkłada się samorzutnie na amonjak i wodę, np.:



C. Najważniejszą z soli amonowych jest niewątpliwie *siarczan amonu*,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , otrzymywany technicznie w wielkich ilościach w gazowniach oraz koksowniach przez pochłanianie amonjaku, oddestylowanego z wód pogazowych lub otrzymanego syntetycznie, w surowym kwasie siarkowym. Jest to sól bezbarwna, krystalizuje w słupach rombów, topi się w temperaturze  $140^\circ$  i bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie. W temperaturze pokojowej 1 część soli rozpuszcza się w 2 częściach wody, a w temperaturze  $100^\circ$  w 1 części wody. Światowa produkcja siarczanu amonowego wynosiła w r. 1912 przeszło 1 300 000 tonn, a w ostatnich latach przewyższyła 1 500 000 tonn. Głównymi producentami były Niemcy (490 000 tonn), dalej Anglja (440 000 tonn) oraz Stany Zjednoczone (327 000 tonn). Sól ta znalazła zastosowanie praktyczne przeważnie w rolnictwie, jako nawóz azotowy. Działa ona wprawdzie mniej intensywnie od saletry amonowej, ale zato w ciągu dłuższego okresu czasu.

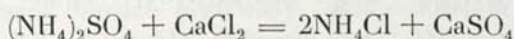
W ostatnich czasach poczęto otrzymywać (Badeńska Fabryka Aniliny i Sody, Mościcki) siarczan amonu, działając na sproszkowany gips nasyconym wodnym roztworem węglanu amonowego. Reakcja ta przebiega w myśl równania:



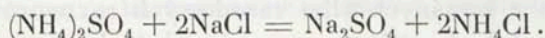
Przebieg jej polega na tem, że węglan wapniowy jest nieco trudniej rozpuszczalny w wodzie od gipsu.

D. Z innych soli amonowych, mających nieco szersze zastosowanie praktyczne, zasługuje na uwagę *chlorek amonu*,

$\text{NH}_4\text{Cl}$ , zwany w mowie potocznej salmiakiem. Występuje on w przyrodzie w gazach wulkanicznych oraz w wykwitach solnych. Znany jest oddawna: Geber wspomina o nim w VIII stuleciu. Do XVIII-go stulecia był sprowadzany przeważnie z Egiptu. Obecnie otrzymuje się go technicznie przez pochłanianie amonjaku w roztworze chlorowodoru, albo też z siarczanu amonu przez podwójną wymianę na drodze mokrej:

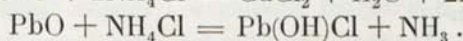
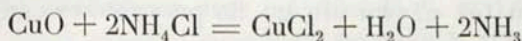


lub na drodze suchej, przez sublimację:



Z roztworów wykryształizowuje on w stanie bezwodnym pod postacią sześciianów układu regularnego, izomorficznych z sześcianami chlorku potasu. W wodzie łatwo się rozpuszcza; rozpuszczalność jego wzrasta szybko wraz z temperaturą: 100 cz.  $\text{H}_2\text{O}$  rozpuszcza w 0° 29 g, a w 100° 77,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ogrzewany w otwartych naczyniach sublimuje całkowicie w 280°, nie topiąc się w tej temperaturze, prężność jego sublimacji bowiem = 1 atm. Podczas sublimacji ulega całkowicie rozkładowi na amonjak i chlorowodór. To zjawisko jego dysocjacji termicznej, odkryte w r. 1861 przez Thana i Pebala, odegrało w owym czasie ważną rolę w ukształtowaniu się teorii cząsteczkowej. Ciekawy jest fakt, stwierdzony badaniami doświadczalnemi Bakera (1894), że suchy salmiak, pozbawiony śladów wilgoci, nie ulega dysocjacji termicznej nawet w temperaturze 300°.

Względem tlenków metali salmiak zachowuje się w wyższej temperaturze tak, jak mieszanina amonjaku z chlorowodorem, reagując z niemi w sposób następujący:



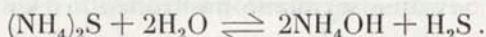
Dzięki tej własności salmiak znajduje zastosowanie podczas lutowania metali do usuwania powłoki tlenków, pokrywającej zazwyczaj ich powierzchnię i utrudniającej ich spawanie.

*E. Inne sole chlorowcowe amonu*, jak *bromek*,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , oraz *jodek*,  $\text{NH}_4\text{J}$  — zachowują się podobnie do salmiaku. Są one izomorficzne z odpowiedniami solami potasu. *Fluorek amonu* jest ciekawy z tego względu, że wodne jego roztwory nagry-



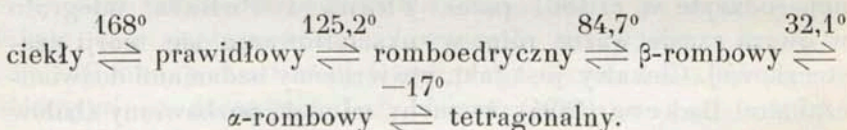
zają szkło nieco słabiej od wolnego fluorowodoru. Wchodzi on w skład atramentów, używanych do pisanja na szkle.

F. *Siarczek amonu*,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  jest to biała masa krystaliczna, która już w zwykłej temperaturze rozpada się na wolny amonjak i siarkowodór. W wodnych roztworach jest on niemal całkowicie shydrolizowany według równania:

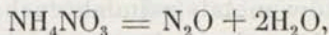


Roztwory siarczku i dwusiarczku amonu stosuje się w analizie jakościowej jako odczynniki grupowe do oddzielania metali ciężkich z kwaśnych albo zasadowych roztworów ich soli.

G. Z pozostałych soli amonowych należy jeszcze wspomnieć o *azotanie amonu*,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , który znany był już alchemikom pod nazwą *nitrum fumans*. Sól ta jest ciekawa z tego względu, że występuje w pięciu odmianach polimorficznych. Stopiony azotan krzepnie w  $168^\circ$ , krystalizując w odmianie prawidłowej, która w temperaturze  $125,2^\circ$  przechodzi w odmianę romboedryczną, ta zaś w  $84,7^\circ$  zamienia się na odmianę  $\beta$ -rombową, która w  $32,1^\circ$  przechodzi w odmianę  $\alpha$ -rombową, jedyną trwałą w zwykłej temperaturze, wreszcie odmiana  $\alpha$ -rombowa przechodzi w temperaturze  $-17^\circ$  w odmianę tetragonalną:



W temperaturze  $185^\circ$  azotan amonowy rozkłada się powoli według równania:

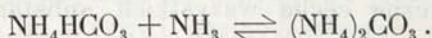


ogrzany zaś powyżej  $240^\circ$  ulega rozkładowi w sposób wybuchowy. Dlatego też używa się go do przygotowywania mieszanin wybuchowych.

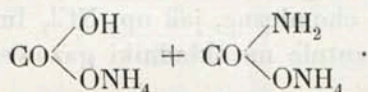
Jeśli nad stałym azotanem amonu przepuszczać będziemy w temperaturze  $0^\circ$  gazowy amonjak, zostanie on wchłonięty przez tą sól w tak dużych ilościach, że przejdzie w stan ciekły, tworząc t. zw. płyn *Diversa*, stosowany w praktyce laboratoryjnej do otrzymywania suchego amonjaku.

H. Wreszcie należy jeszcze wspomnieć o *węglanie amonu*,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . *Dwuwęglan amonu*,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  otrzymuje się zazwyczaj przez wysycanie stężonych wodnych roztworów amonjaku

dwutlenkiem węgla. Z roztworów tych wytrąca się on, jako biały proszek krystaliczny, dość trwały w zwykłej temperaturze, lecz łatwo rozkładający się w temperaturach nieco wyższych. Przez działanie amonjakiem na dwuwęglan otrzymuje się węglan normalny:



Jest to związek bardzo nietrwały, ulega bowiem częściowemu rozkładowi już w zwykłej temperaturze. Węglan amonu, znajdujący się w handlu, jest w rzeczywistości mieszaniną dwuwęglanu amonu z karbaminianem amonu, mianowicie:



Ten węglan handlowy, zwany potocznie »solą rogu jeleniego«, stosuje się do wypieku ciast zamiast drożdży, wywołuje on bowiem rośnięcie ciasta podczas jego wypieku. Zastosowanie to polega na tem, że podczas wypieku ciasta węglan amonu dysocjuje na gazowy dwutlenek węgla oraz amonjak, które rozdymają masę ciasta.

## 8. SUBSTANCJE WYBUCHOWE.

*A. Uwagi ogólne.* Omawiając azotan potasu oraz chloran i nadchloran potasu, wspomnieliśmy, że sole te stosuje się na wielką skalę do wyrobu mieszanin wybuchowych. Omawialiśmy już wybuchowe mieszaniny gazów i zaznaczaliśmy niejednokrotnie charakter wybuchowy wielu związków nieorganicznych.

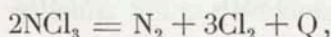
Substancje wybuchowe stały się obecnie potężnymi narzędziami nie tylko walki orężnej, ale również i pokojowej pracy kulturalnej, zwłaszcza prac inżynierskich, wykonywanych przy budowie dróg, tuneli i urządzeń fortowych, wreszcie prac melioracyjnych, mających na celu spulchnienie ziemi ornej, a także prac górniczych, mających na celu wydobywanie węgla lub cennych minerałów z głębin skorupy ziemskiej. Światowa produkcja materiałów wybuchowych wynosiła w r. 1919 prawie 400 000 tonn rocznie, z czego większość była używana do robót inżynierskich oraz górniczych. Podczas Wielkiej Wojny zaś zużyto około 2 000 000 tonn materiałów wybuchowych. Zużycie materiałów wybuchowych do inżynierskich robót ziemnych



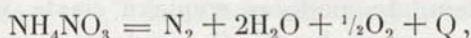
ilustrować może fakt, że podczas budowy tunelu Simplońskiego zużyto 1400 tonn samego dynamitu.

Uwzględniając to, należy nieco dokładniej omówić czynniki, warunkujące wybuchowość związków chemicznych oraz ich mieszanin.

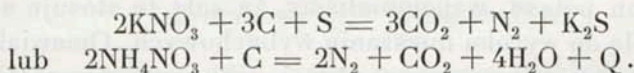
Charakterystyczną cechą wszystkich substancyj wybuchowych jest to, że mogą one wytwarzać w sposób nagły wielkie ciśnienia. Reakcje chemiczne, wywołujące wybuch, muszą przeto przebiegać samorzutnie, w tempie bardzo szybkim, muszą wytwarzać wielkie ilości ciepła oraz wielkie objętości produktów gazowych. Wybuchowe mogą być przeto tylko endotermiczne związki chemiczne, jak np.  $\text{NCl}_3$  lub  $\text{NJ}_3$ , które rozkładają się samorzutnie na składniki gazowe:



a także bardziej złożone związki tlenowe, jak np.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , które ulegają wewnętrznemu spalaniu:



połączonemu z wydzielaniem dużych ilości ciepła oraz produktów gazowych. Wreszcie wybuchowemi mogą być mieszaniny substancyj palnych z takimi związkami tlenowymi, które z łatwością oddają tlen, wytwarzając gazowe produkty spalania, jak np. proch:



Wielkie ilości ciepła, wydzielające się podczas wybuchu, ogrzewają gazowe produkty rozkładu lub spalania do wysokiej temperatury, wywołując w nich przez to wielką prężność, mogącą przewyciężyć duże opory.

To »ciśnienie wybuchu« daje się w przybliżeniu obliczyć przy pomocy praw Boyle-Mariotte'a oraz Gay-Lussaca z równania:

$$p \cdot v = n \cdot RT,$$

w którym  $p$  oznacza ciśnienie, powstające wskutek wybuchu,  $v$  — objętość, w której wybuch się odbywa,  $n$  — ilość gramocząsteczek gazów, powstających wskutek wybuchu,  $R$  — stałą gazową (0,082 litr/atmosfer) i  $T$  — temperaturę bezwzględną gazów w chwili wybuchu.

⊗ Z równania powyższego wynika, że

$$p = \frac{n \cdot RT}{v}$$

czyli: ciśnienie, powstające w danym układzie w chwili wybuchu, będzie tem większe, im mniejsza jest pierwotna objętość układu  $v$ , im więcej gramocząsteczek gazów ( $n$ ) powstaje wskutek reakcji wybuchowej oraz im wyższa temperatura  $T$  zostanie osiągnięta w chwili wybuchu. Ta ostatnia jest oczywiście zależna od ciepła, wydzielanego przez reakcję ( $Q$ ), i może być obliczona ze wzoru:

$$T = \frac{Q}{\Sigma nc} + T_o,$$

w którym  $Q$  oznacza ciepło reakcji wybuchowej,  $\Sigma nc$  — sumę pojemności cieplnych produktów wybuchu i  $T_o$  — początkową temperaturę układu przed wybuchem. ⊗

⊗ Pierwotna objętość układu  $v$  będzie najmniejsza wtedy, jeżeli mieszanina wybuchowa znajduje się w stanie ciekłym lub stałym. Dlatego gazowe mieszaniny wybuchowe wywierają naogół nieznaczne ciśnienia, które dochodzą najwyżej do 20 atmosfer, np.:

mieszanina	$2H_2 + O_2$	powoduje ciśnienie wybuchowe	9,6 atm.
"	$2CO + O_2$	"	" 9,4 "
"	$CH_4 + 2O_2$	"	" 13,6 "

W stałych i ciekłych substancjach wybuchowych natomiast objętość układu bywa znacznie mniejsza, a ciśnienia wybuchowe bywają znacznie większe, jak to wynika z tabelki 29 (str. 118).

⊗ Ciśnienia wybuchowe, oznaczone doświadczalnie, są znacznie mniejsze od ciśnień, obliczonych podług wzoru, podanego na str. 116. Pochodzi to stąd, że jakkolwiek sam wybuch trwa niezmiernie krótko (zwykle około 0,001 sek.), jednak część ciepła zostaje w trakcie wybuchu udzielona otoczeniu a także rozprasza się wskutek promieniowania. Dlatego temperatura rzeczywista, osiągnąta w chwili wybuchu, bywa zawsze niższa, niż wynika ze wzoru. ⊗

⊗ Pozatem należy przy stosowaniu powyższego wzoru uwzględnić zmienność ciepła właściwego gazów, wywołaną przez znaczne podwyższenie temperatury. Ponieważ



TABLICA 29.

Szybkości fali wybuchowej i ciśnienia wybuchowe substancyj ciekłych i stałych.

Substancja wybuchowa	Skład	Szybkość fali wybuchowej w m/sek.	Ciśnienie wybuchu na 1 kg substancji w 1 litrze w kg/cm <sup>2</sup>
Proch . . .	75%KNO <sub>3</sub> +13%C + 12%S	—	2 884
Nitrogliceryna .	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8 500	9 282
Nitroceluloza .	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> O <sub>9</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>11</sub>	5 400	9 594
Kwas pikrynowy .	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH)(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	7 200	9 781
Rtęć piorunująca	Hg(CNO) <sub>2</sub>	3 920	4 450
Azotan amonu .	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	—	5 196 ☒

większość metod, stosowanych do doświadczalnego oznaczania ciepła właściwych gazów, dotyczy temperatur niskich, przeto w rzeczywistości metoda wybuchowa stosuje się w odwrotnym kierunku: mianowicie do pośredniego oznaczania ciepła właściwych gazów w bardzo wysokich temperaturach. ☒

*B. Proste wybuchowe związki chemiczne.* Z tego, co dotychczas powiedziano, wynika, że własności wybuchowe mogą posiadać tylko związki endotermiczne, których przemiana lub rozkład zachodzi samorzutnie i w tempie przyspieszonym.

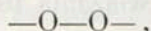
Z omówionych poprzednio prostych związków chemicznych warunkowi temu czynią zadość substancje następujące:

O + Cl <sub>2</sub> = Cl <sub>2</sub> O — 18,0 Kal.	2C + H <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — 54,0 Kal.
O + (H <sub>2</sub> O) <sub>aq</sub> = (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>aq</sub> — 23,1 Kal.	2C + 2Ag = C <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> — 87,1 Kal.
N <sub>2</sub> + O = N <sub>2</sub> O — 20,6 Kal.	C + 2S = CS <sub>2</sub> — 26,0 Kal.
N + O = NO — 21,6 Kal.	2C + N <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> — 71,0 Kal.
N <sub>2</sub> + 3O = N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 21,4 Kal.	C + N + H = HCN — 27,5 Kal.
N + S = NS — 32,0 Kal.	C + N + Cl = ClCN — 35,2 Kal.
N + Se = NSe — 42,3 Kal.	Se + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> Se — 19,4 Kal.
N + 3Cl = NCl <sub>3</sub> — 39,0 Kal.	Te + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> Te — 34,9 Kal.
3N + H = N <sub>3</sub> H — 62,0 Kal.	As + 3H = H <sub>3</sub> As — 36,7 Kal.
3N + Hg = N <sub>3</sub> Hg — 144,6 Kal.	Sb + 3H = H <sub>3</sub> Sb — 34,0 Kal.
2N <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> = N <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> — 19,0 Kal.	C + N + J = CNJ — 39,2 Kal.

Rozkład wybuchowy przytoczonych powyżej związków może być wywołany przez rozmaite czynniki. Np. ciekły NCl<sub>3</sub>, N<sub>3</sub>H

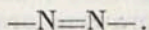
lub  $C_2H_2$  wybuchają już od uderzenia. Wybuch gazowego  $H_3As$ ,  $C_2H_2$  lub  $C_2N_2$  można wywołać zapomocą fali wybuchowej, jaką tworzy np. eksplozja rtęci piorunującej. Inne związki, jak np.  $Cl_2O$  lub  $H_2O_2$  wybuchają po szybkim ogrzaniu, inne znów, jak np.  $N_2O$ —wskutek nagłego sprężenia. Jednem słowem wszystkie te związki endotermiczne mogą się rozkładać w sposób wybuchowy, jeśli tylko w jakikolwiek sposób zapoczątkować ich rozkład.

Przeglądając uważnie przytoczony wyżej szereg związków endotermicznych, nietrudno zdać sobie sprawę z tego, które wiązania atomowe są najmniej trwałe, a więc warunkują charakter wybuchowy tych związków. Otóż szczególnie nietrwałe okazują się wzajemne wiązania dwóch atomów tego samego pierwiastka wielowartościowego. Tak np. nietrwałe jest wiązanie »nadtlenowe«:

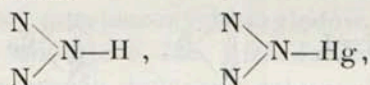


występujące w nadtlenku wodoru  $H-O-O-H$ , nadtlenkach metali  $Na-O-O-Na$  oraz wielu nadtlenkach organicznych ogólnego typu  $R-O-O-R$ , które rozkładają się w sposób bardzo gwałtowny.

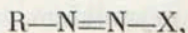
Równie nietrwałe jest podwójne wiązanie atomów azotu, zwane wiązaniem »dwuazowem«:



Wiązania kilku atomów azotu występują w kwasie azotowodorowym i jego solach:

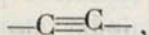


wiązania zaś podwójne występują w organicznych związkach dwuazowych ogólnego typu:

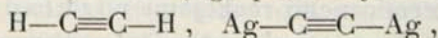


np. w  $C_6H_5-N=N-NO_3$ .

Wysocze nietrwałe jest wreszcie potrójne wiązanie atomów węgla, zwane wiązaniem »acetylenowem«:



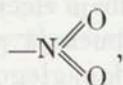
występujące w acetylenie i jego pochodnych metalicznych:



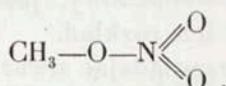
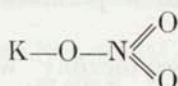
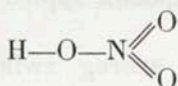
oraz w innych węglowodorach szeregu acetylenowego.



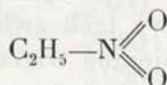
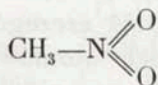
Z innych kategorii wiązań atomowych, nietrwałe są wiązania tlenowe niektórych metaloidów, np. układ atomowy:



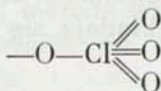
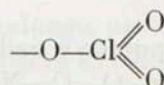
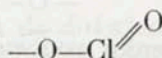
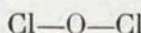
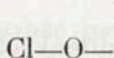
występujący w kwasie azotowym i azotanach:



oraz w nitro związkach organicznych, np.:

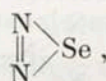
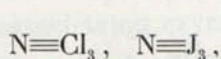


Dalej należy wymienić wiązania tlenowe chloru:



występujące w tlenku chloru, kwasie podchlorawym, chlorawym, chlorowym, nadchlorowym oraz w solach tych kwasów.

Nietrwałe są również wiązania atomów azotu z atomami wielu metaloidów, np. z atomami chlorowców, tlenowców, węgla i t. p.:



*C. Wybuchowe mieszaniny pierwiastków i związków chemicznych.* W układach, składających się z pojedynczych związków chemicznych, czynnikiem, wywołującym wybuchowość, jest przymuszony układ wiązań atomowych w cząsteczkach tych związków. W układach natomiast, zawierających mieszaniny pierwiastków lub związków chemicznych, przyczyną wybuchowości jest możliwość powstawania nowych, bardziej trwałych wiązań pomiędzy atomami.

W pierwszym przypadku mieliśmy do czynienia prawie wyłącznie z egzotermicznymi reakcjami rozkładu, w mieszaninach wybuchowych występują natomiast zarówno egzotermiczne reakcje syntezy, jak i egzotermiczne reakcje podwójnej

wymiany. W mieszaninach gazowych są to przeważnie reakcje spalania, np.:

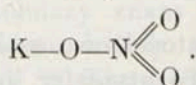
TABLICA 30.

Ciśnienia wybuchowe mieszanin gazowych.

Reakcja	Czas w $\frac{1}{1000}$ sek.	$p$ obl.	$p$ obserw.
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 138 \text{ Kal}$ . .	1,4	20	9,8
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + 44 \text{ Kal}$ . .	—	18	—
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 68,2 \text{ Kal}$ . .	12,8	—	10,7
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 103,5 \text{ Kal}$	—	34	13,6
$\text{C}_2\text{H}_2 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 316 \text{ Kal}$	—	45	13,7
$\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 265 \text{ Kal}$	1,55	—	20,9

Przykłady te dowodzą, że przez spalanie takich związków endotermicznych, jak np.  $\text{C}_2\text{H}_2$  lub  $\text{C}_2\text{N}_2$ , można znakomicie zwiększyć efekt cieplny reakcji wybuchowej. Mimo to jednak, wobec znacznej początkowej objętości układu, ciśnienia, wywiązujące się podczas wybuchu, nie przekraczają kilkudziesięciu atmosfer. Z tego względu gazowe mieszaniny wybuchowe nie posiadają żadnego znaczenia, jako substancje kruszące. Znalazły one natomiast szerokie zastosowanie w motorach spalinowych, przetwarzających energię chemiczną na pracę mechaniczną.

*D. Mieszaniny wybuchowe stosowane w praktyce. a) Prochy strzelnicze.* Z wyżej przytoczonych względów, w praktyce, jako prochy strzelnicze miotające lub rozsadnicze (kruszące), znalazły zastosowanie prawie wyłącznie mieszaniny stałe substancji wybuchowych. Taką stałą mieszaniną wybuchową, najdawniej stosowaną w praktyce, jest czarny proch strzelniczy, otrzymywany przez zmieszanie saletry potasowej z węglem oraz z siarką (por. str. 98). Wybuchowość tej mieszaniny polega na tem, że w azotanie potasu atomy tlenu są związane z atomem azotu w sposób przymuszony:

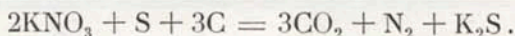


Wiązanie takie może łatwo ulec rozerwaniu, zwłaszcza jeśli atomy tlenu uzyskują możliwość połączenia się z substancją tak łatwopalną jak węgiel, którego spalaniu towarzyszy wydziele-

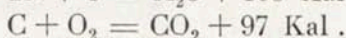
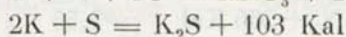
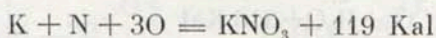


nie znacznych ilości ciepła. Siarkę dodaje się w celu związania potasu pod postacią nietopnego siarczku potasu. Przytem również wydzielają się znaczne ilości ciepła.

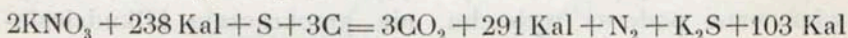
Proces wewnętrznego spalania zwykłego prochu strzelniczego, można wyrazić w przybliżeniu następującem równaniem stechiometrycznem:



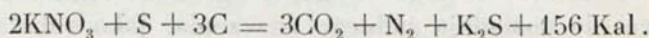
Równanie to pozwala nam obliczyć (w przybliżeniu) efekt cieplny tej reakcji ze znanych ciepł tworzenia się odpowiednich związków chemicznych, mianowicie:



Przez pomnożenie pierwszego równania przez 2 i trzeciego przez 3 i przez odjęcie pierwszego równania od sumy dwóch ostatnich, otrzymamy przeto:



czyli



Na 1 kg prochu strzelniczego uczyniłoby to przeto około 577 Kal oraz 330 litrów produktów gazowych. A że gęstość naboju prochu wynosi około 1,0, przeto podczas wybuchu 1 kg prochu w objętości 1 litra ciśnienie wybuchowe wyniosłoby:

$$p = \frac{4 \cdot 0,082 \cdot T}{0,270}$$

Przypuszczając, że maksymalna temperatura produktów spalania równa się 2500°, otrzymalibyśmy według przytoczonego poprzednio przybliżonego wzoru na ciśnienie:

$$p = \frac{4 \cdot 0,082 \cdot 2500}{0,270} = 3037 \text{ atmosfer,}$$

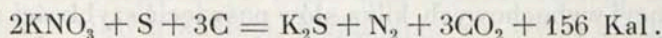
podczas gdy w rzeczywistości owo maksymalne ciśnienie wybuchowe dochodzi do 2884 atmosfer (por. str. 118). Niezgodność otrzymanego wyniku z danymi pomiarowemi tłumaczy się przybliżonym charakterem naszych uproszczonych obliczeń, w których świadomie pominięto wiele czynników istotnych.

Zwykły proch strzelniczy, przygotowywany z azotanu potasu, posiada dość różny skład procentowy, zależnie od celów, do jakich ma służyć. Główne typy czarnego prochu saletrzanego posiadają w przybliżeniu następujący skład procentowy:

TABLICA 31.  
Skład pewnych gatunków prochu.

	KNO <sub>3</sub>	C	S
Proch wojskowy dawny . . .	75%	12,5%	12,5%
„ „ współczesny . .	75%	10,0%	15,0%
„ myśliwski . . . . .	78%	10,0%	12,0%
„ górniczy . . . . .	62%	20,0%	18,0%
2KNO <sub>3</sub> + S + 3C	74,8%	11,8%	13,4%

Skład prochów wojskowych odpowiada w przybliżeniu przytoczonemu wyżej stosunkowi stechiometrycznemu: 2KNO<sub>3</sub>:S:3C, i reakcja wybuchu odbywa się zgodnie z wyżej przytoczonym równaniem:



Wytwarza się przytem około 330 litrów produktów gazowych, oraz około 577 Kal ciepła na 1 kg prochu.

Prochy górnicze zawierają nieco więcej węgla i wytwarzają wskutek tego większe ilości produktów gazowych, lecz zato mniej ciepła. Wskutek tego działają one gwałtowniej niż prochy strzelnicze. Siarka ma na celu przede wszystkim zwiększenie szybkości procesu spalania, a tem samem spotęgowanie gwałtowności wybuchu.

*E. Historia substancji wybuchowych.* Odkrycie czarnego prochu strzelniczego przypisuje się zazwyczaj fryburskiemu mnichowi Bertoldowi Schwarzwowi, który miał go dokonać około r. 1313. Nowsze badania historyczne wykazały jednak, że czarny proch strzelniczy znany był znacznie wcześniej Chińczykom oraz Indusom, którzy stosowali go do różnych celów praktycznych. W w. XI-ym znajomość prochu strzelniczego przedostała się z Indyj do Bizancjum, a stamtąd do Europy zachodniej. Do celów wojskowych zaczęto stosować go w Europie dopiero w początkach XIV stulecia. Armaty, wy-



rzucające pociski przez wyzyskanie siły wybuchowej prochu, były użyte po raz pierwszy w bitwie Anglików z Francuzami pod Crecy w r. 1346. W wieku XVI-ym zaczęto przygotowywać prochy gruboziarniste, lepiej nadające się do celów balistycznych. Zaczęto je czasami używać do wyrobu bomb i granatów. Wreszcie w początkach wieku XVII-go zaczęto stosować proch do robót górniczych oraz do robót inżynierskich.

Wiek XIX przyniósł nowe, potężniejsze substancje wybuchowe. W r. 1846 bazyilejski profesor chemji Schönbein odkrył nitrocelulozę, czyli tak zwaną bawełnę strzelniczą, a jednocześnie prof. Sobrero z Turynu odkrył nitroglicerynę, zastosowaną w r. 1867 przez Alfreda Nobla do wyrobu dynamitu. Wreszcie w r. 1886 francuski inżynier Vieille zastosował nitroglicerynę do żelatynowania bawełny strzelniczej i otrzymał po raz pierwszy proch bezdymny, będący podstawą współczesnej techniki militarnej.

*F. Charakterystyka substancji wybuchowych.* Nie mając zamiaru wdawać się w szczegółowe omawianie substancji wybuchowych, stosowanych w praktyce, co należy do technologii chemicznej, pragniemy, uzupełniając charakterystykę substancji wybuchowych, kilka słów poświęcić szybkości reakcji wybuchowych oraz opisowi niektórych gatunków prochów, składających się z mieszanin związków nieorganicznych.

Substancje wybuchowe mogą ulegać rozkładowi albo wewnętrznemu spalaniu z różną szybkością, zależną od czynników zewnętrznych, w szczególności zaś od sposobu wywołania ich rozkładu, Pirotechnika rozróżnia trzy rodzaje spalania substancji wybuchowych:

1. Spalanie powolne, zwane deflagacją
2. Spalanie szybkie, „ eksplozją
3. Spalanie gwałtowne „ detonacją.

Rozróżniamy trzy zasadnicze rodzaje materiałów wybuchowych: materiały miotające, kruszące oraz inicjujące (spłonki, zapalniki).

Zwykły proch strzelniczy, zapalony na wolnym powietrzu, spala się bardzo szybko, bez huków. Szybkość tego spalania deflagacyjnego wynosi około 3,5 metr. na sekundę. Ten sam proch strzelniczy, umieszczony w naczyniu zamkniętym i zapalony, eksploduje, czyli spala się gwałtownie z hukiem. Szybkość

spalania eksplozyjnego prochu strzelniczego wynosi około 10 metr. na sekundę. Szybkości spalania eksplozyjnego innych substancyj wybuchowych wynoszą od 10 do 100 metrów na sekundę. Wreszcie ten sam proch strzelniczy, zawarty w zamkniętem naczyniu i zapalony zapomocą detonatora, czyli wstrząśnięty t. zw. falą wybuchową detonatora, ulega detonacji czyli niesłychanie gwałtownemu rozkładowi, połączonemu z wytworzeniem fali wybuchowej. Szybkość rozchodzenia się fali wybuchowej w przestrzeni wynosi od 1000 do 8000 metrów na sekundę.

Niektóre substancje wybuchowe, chemicznie jednorodne, jak np. rtęć piorunująca lub azotek ołowiu rozkładają się wyłącznie w sposób detonacyjny,—dlatego też nazywają się detonatorami i są używane do wyrobu spłonek (zapalników).

Różnicę pomiędzy spalaniem deflagracyjnem i detonacyjnem można zademonstrować na przykładzie prochu strzelniczego oraz azotku ołowiu. Jeśli na blaszce glinowej, grubości  $\frac{1}{2}$  mm zapalimy zapomocą palnika gazowego 4 g zwykłego prochu strzelniczego, spali się on bardzo szybko, nie wywierając większego działania mechanicznego na blachę. Natomiast 0,5 g azotku ołowiu, zapalone w tenże sam sposób, rozłoży się detonacyjnie z silnym hukiem, przebijając na wylot blachę glinową. W tym ostatnim przypadku szybkość rozprężenia się azotu, wydzielającego się z azotku ołowiu, jest tak wielka, że otaczające warstwy powietrza stanowią dlań zaporę niemal tak sztywną, jak blacha glinowa, na której leżał azotek.

*G. Prochy rozsadnicze.* Zadaniem prochów strzelniczych czyli balistycznych, jest zamiana energii chemicznej, wywiązywanej podczas ich spalania,—na energję kinetyczną wyrzuconego pocisku. Ażeby osiągnąć maksimum tej przemiany, należy spalać proch strzelniczy niezbyt gwałtownie, lecz stopniowo, udzielając stopniowo coraz większych szybkości pociskowi podczas jego ruchu w lufie karabinowej lub armatniej. Prochy balistyczne przygotowuje się zazwyczaj w ten sposób, ażeby, zapalone zapomocą detonatora—spalały się eksplozyjnie a nie detonacyjnie, przyczem czas spalania całego ładunku nie powinien trwać dłużej nad kilka tysięcznych sekundy.

Prochy rozsadnicze natomiast, stosowane w górnictwie oraz w robotach inżynierskich, mają za zadanie wywarcie możliwie największych gwałtownych ciśnień lokalnych w celu wy-



wołania jaknajwiększych działań mechanicznych. Przygotowuje się je przeto z mieszanin takich substancyj wybuchowych, które łatwo rozkładają się w sposób detonacyjny.

Ze związków mineralnych używa się do wyrobu prochów rozsadniczych mieszanin, w których skład wchodzi chloran i nadchloran potasu oraz azotan amonu. Mieszaniny  $\text{KClO}_3$  oraz  $\text{KClO}_4$  z substancjami palnymi, takimi, jak np. siarka, węgiel, węglowodory, oleje i t. p., zbliżają się najbardziej do zwykłych prochów strzelniczych. Ulegają one jednak znacznie łatwiej rozkładowi detonacyjnemu, aniżeli mieszaniny azotanu potasu, co wynika z bardziej endotermicznego charakteru tych związków oraz łatwości, z jaką oddają swój tlen substancjom palnym.

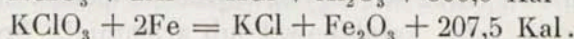
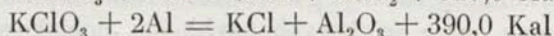
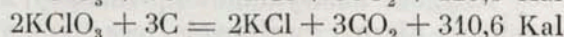
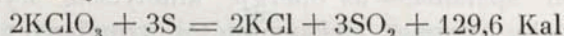
Prochy chloranowe działają silniej aniżeli azotanowe. Zapalają się też znacznie łatwiej i łatwo wybuchają od uderzenia.

1 kg mieszaniny wywiązuje:

$\text{KClO}_3 + \text{S}$	.	.	.	740 Kal	.	.	.	196	litr. gazów
$\text{KNO}_3 + \text{S}$	.	.	.	658	"	.	.	168	" "
$\text{KClO}_3 + \text{C}$	.	.	.	1092	"	.	.	232	" "
$\text{KNO}_3 + \text{C}$	.	.	.	786	"	.	.	245	" "
$\text{KClO}_3 + \text{S} + \text{C}$	.	.	.	963	"	.	.	225	" "
$\text{KNO}_3 + \text{S} + \text{C}$	.	.	.	805	"	.	.	111	" "

Z danych powyższych wynika, że mieszaniny chloranu potasu z substancjami palnymi wywiązują więcej ciepła, aniżeli mieszaniny azotanu potasu z temi samemi substancjami.

Ilości ciepła, wywiązywane podczas rozkładu detonacyjnego prochów chloranowych, są bardzo znaczne, jak wynika z następujących danych:

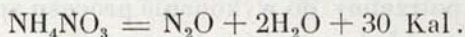


Prochy chloranowe są bardzo czułe na uderzenie i dlatego niebezpieczne w użyciu (używane są do wyrobu bomb, torped, pocisków wybuchowych). Wystarczy ucierać w moździerzku sól Bertholleta z węglem drzewnym, aby wywołać niebezpieczną detonację tej mieszaniny. Mieszanina  $2\text{KClO}_3 + 3\text{S}$ , uderzona młotkiem, detonuje gwałtownie. Detonuje od uderzenia również chloran potasu przepojony nitrobenzenem.

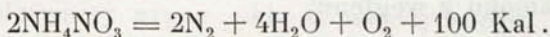
Chloran baru i strontu jest stosowany w pirotechnice do otrzymywania ogni sztucznych.

W górnictwie, zwłaszcza węglowem, znalazły szersze zastosowanie »prochy amonalowe«, czyli mieszaniny azotanu amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  z różnemi substancjami palnemi.

Sam azotan amonu jest związkiem nietrwałym, który przy ostrożnem ogrzewaniu rozkłada się na podtlenek azotu i wodę, wydzielając znaczne ilości ciepła:



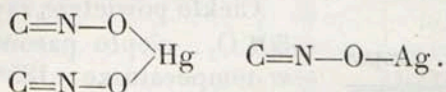
Ogrzewany bardzo szybko, rozkłada się wybuchowo według równania:



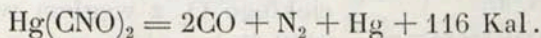
Wybucha również pod wpływem detonatorów.

Prochy amonalowe otrzymuje się przez zmieszanie węgla lub trudnolotnych węglowodorów naftowych z azotanem amonu (dynamon, roburyt i t. p.). Są one całkiem bezpieczne w użyciu, nie wybuchają bowiem od uderzenia. Szybkość ich detonacji wynosi od 3500 do 5000 metr/sek, a maksymalna temperatura produktów rozkładu jest tak niska, że nie wywołuje zapalenia gazów kopalnianych.

*H. Detonatory.* Ostatnią kategorię substancyj wybuchowych stanowią t. zw. detonatory, czyli substancje, służące do zapalania prochów oraz innych mieszanin wybuchowych. Najdawniej znanym detonatorem jest piorunian rtęci, otrzymany przez Howarda w r. 1799 przez działanie kwasu azotowego na rtęć i alkohol. Jest to sól kwasu piorunowego, którego budowa wyraża się wzorem  $\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{H}$ , a sole wzorami:



Piorunian rtęci rozkłada się pod wpływem uderzenia według równania:



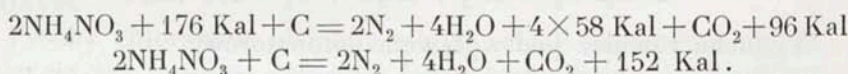
w sposób gwałtowny czyli detonacyjny. Detonuje on również wskutek ogrzania do temperatury  $185^\circ$ . Używa się go do napełniania kapiszonów, służących do wytwarzania fal wybuchowych i wywoływania detonacji innych substancyj wybuchowych. Sznury detonacyjne, wypełniane piorunianem rtęci, spalają



się z szybkością 5000 metr. na sek. Od niedawna zaczęto stosować jako detonatory: azotek ołowiu  $Pb(N_3)_2$ , sól kwasu azo-

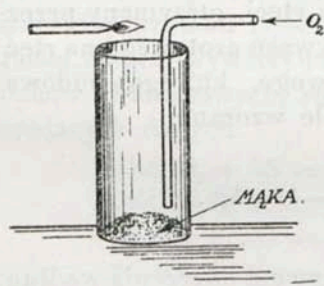
towodorowego  $H-N \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}$ , oraz azydek cyjanu  $N_9(CN)_3$ .

*I. Oksylikwit.* Z mieszanin wybuchowych, używanych w górnictwie, zasługują na uwagę mieszaniny ciekłego powietrza z substancjami łatwopalnymi. W zwykłych mieszaninach wybuchowych tlen, potrzebny do wykonania procesu spalania, otrzymujemy przez rozkład związków tlenowych, co wymaga pewnego nakładu energii. Tak np. podczas spalania mieszaniny azotanu amonu z węglem:



zużywa się 176 Kal na rozkład azotanu amonu, wskutek czego ostateczny efekt cieplny reakcji wynosi zaledwie 152 Kal, zamiast 328 Kal. Innymi słowy: ciepło reakcji wybuchowej równa się ciepłu tworzenia się produktów rozkładu, zmniejszonemu o ciepło powstawania związków, wchodzących w skład mieszaniny.

Straty energii cieplnej, zużywanej na rozbitcie cząsteczek związków tlenowych, unika się całkowicie przy zastosowaniu ciekłego powietrza, jako źródła tlenu. Po zapaleniu mieszaniny



Rys. 37.

Wybuch pyłu mącznego w powietrzu.

ciekłego powietrza ze sproszkowanym węglem lub naftą za pomocą detonatora, otrzymujemy dość silną eksplozję.

Ciekłe powietrze zawiera od 50 do 80%  $O_2$ , ciepło parowania 2 kg  $O_2$  w temperaturze  $-185^\circ$  wynosi 65 Kal, a ciepło spalania 1 kg C = 8000 Kal. Podczas wybuchu 1 kg mieszaniny ciekłego  $O_2$  z węglem wytwarza się 2140 Kal, a 1 kg mieszaniny nafty z ciekłym tlenem wydziela 2800 Kal,

podczas gdy przy wybuchu 1 kg nitrogliceryny wywiązuje się zaledwie 1480 Kal. Choć szybkość detonacji oksylikwitu jest nieznaczną, wystarcza ona jednak w górnictwie do kruszenia skał.

Wybuchowość mieszanin stałych substancji palnych z powietrzem można łatwo zademonstrować na gwałtownym spalaniu pyłu mącznego w powietrzu (rys. 37).

### III. MIEDZIOWCE.

#### 1. WŁASNOŚCI OGÓLNE.

Do rodziny miedziowców zaliczamy trzy metale ciężkie: miedź, Cu, srebro, Ag i złoto, Au. Należą one wraz z potasowcami do pierwszej grupy układu perjodycznego. Z potasowcami mają one tyle tylko wspólnego, że w większości związków występują jako pierwiastki jednowartościowe. Ponadto miedź występuje również jako dwuwartościowa, a złoto przeważnie jako trójwartościowe. Różnią się one natomiast wybitnie od potasowców tem, że są słabo elektrododatnie, wypierane z roztworów swych soli przez wodór, zatem w dużym stopniu szlachetne i że występują w przyrodzie przeważnie w stanie rodzimym. Miedziowce dobrze przewodzą ciepło i elektryczność, są miękkie, kowalne i trudnotopliwe. Ważniejsze własności fizyczne tych pierwiastków zestawiono w poniższej tablicy:

TABLICA 32.

Własności	Cu	Ag	Au
CieŜar atomowy . . . . .	63,57	107,880	197,2
Objętość atomowa $v_a$ . . . . .	7,07	10,29	10,11
Temperatura topnienia $t_t$ . . . . .	1083°	961°	1064°
Temperatura wrzenia $t_w$ . . . . .	2310°	2050°	2677°
Ciepło topnienia $Q_t$ . . . . .	2,65	2,66	3,60
Gęstość $d$ w temperaturze pokojowej . . . . .	8,93	10,50	19,26
Ciepło właściwe w kal/g w temp. pokojowej . . . . .	0,093	0,056	0,031
Ciepło atomowe . . . . .	5,78	6,00	6,15
Przewodnictwo właściwe w 18° . . . . .	$57,2 \cdot 10^4$	$61,4 \cdot 10^4$	$41,3 \cdot 10^4$
Przewodnictwo cieplne w kal/cm. sek. 1° . . . . .	0,8915	1,006	0,700
Potencjał normalny (względem jonów Me') . . . . .	+0,52	+0,80	+1,32
Twardość w skali Rydberga . . . . .	2,5-3	2,5-3	2,5-3

Ciepła powstawania ważniejszych połączeń miedziowców z chlorowcami i tlenowcami podane są poniżej.