

wiecz
IIJA
płow
ow.

73



C

Nr.

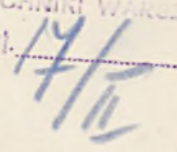
10273

Politechnika Warszawska

DR. INŻ. STANISŁAW MICEWICZ

WYKŁ. OFIC. SZK. INŻ.

m

KATEDRA KONSTRUKCJI DZIAŁ
POLITECHNIKI WARSZ. 

№ Inwent. 17/II

CHEMIA MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH

Z 43 RYSUNKAMI W TEKŚCIE I ATLASIE

WARSZAWA 1926

WOJSKOWY INSTYTUT NAUKOWO - WYDAWNICZY

DR. INŻ. STANISŁAW MICĘWICZ
WARSZAWA 1926

WSZELKIE PRAWA PRZEDRUKU I PRZEKŁADU ZASTRZEŻONE.

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej 1

~~C. 10273~~

CHEMIA MATERIAŁOW
WYBUCHOWYCH

Poleczone do użytku służbowego w szkołach wojskowych przez
szefa Szt. Gen. pismem O. III. Szt. Gen. L. 3420/Szk. 1926 r.



nr. 633

264-276-542

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ OGÓLNA

ROZDZIAŁ I

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 30 |
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 30 |

ROZDZIAŁ II

*Pamięci uczniów moich z Oficerskiej Szkoły
Inżynierji poległych śmiercią żołnierską w maju 1926 r.*

S. M.

ROZDZIAŁ IV

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 37 |
|---|----|

ROZDZIAŁ V

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 38 |
|---|----|

ROZDZIAŁ VI

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 39 |
|---|----|

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA

| | |
|--|----|
| I. Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 39 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 40 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 41 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 42 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 43 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 44 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 45 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 46 |
|---|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| II. Nitroceluloza i nitrogliceryna | 44 |
|------------------------------------|----|

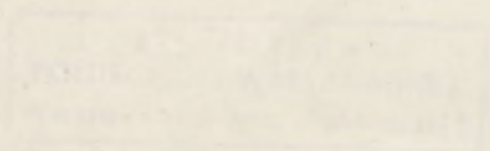
| | |
|---------------|----|
| Nitroceluloza | 44 |
|---------------|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 45 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 46 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 47 |
|---|----|

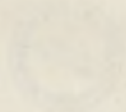
| | |
|---|----|
| Wzrost i rozwój wybuchu. Rodzaje i charakterystyka wybuchu. | 48 |
|---|----|



1920

Pamięciuczniów miedzy z Oficerskiej Szkoły
Inżynierii Politechniki Łódzkiej w maju 1920 r.

S. M.



1920

1920

SPIS RZECZY.

CZĘŚĆ OGÓLNA.

| | Str. |
|--|------|
| ROZDZIAŁ I. | |
| Definicja zjawiska wybuchu. Reakcja chemiczna podczas wybuchu. | |
| Podział materiałów wybuchowych. Pobudzenie do wybuchu . | 1 |
| ROZDZIAŁ II. | |
| Deflagracja i detonacja | 6 |
| ROZDZIAŁ III. | |
| Przemiany energetyczne podczas wybuchu. Ciepło podczas wybuchu Q_v i Q_p . Potencjał materiału wybuchowego | 14 |
| ROZDZIAŁ IV. | |
| Obliczanie stałych fizycznych rozkładu wybuchowego | 17 |
| ROZDZIAŁ V. | |
| Gazy podczas i po wybuchu | 28 |
| ROZDZIAŁ VI. | |
| Płomień podczas wybuchu. Działanie wybuchu na odległość | 31 |

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA.

| | |
|---|-----------|
| I. Wstęp. Nieorganiczne mieszaniny i związki wybuchowe . | 36 |
| Proch czarny | 42 |
| Surowce | 44 |
| Fabrykacja | 49 |
| Właściwości | 51 |
| Azotan amonu | 55 |
| Chloran potasu i mieszaniny chloranowe | 56 |
| Amonale | 60 |
| Ciekłe powietrze jako materiał wybuchowy | 62 |
| II. Nitroceluloza i nitrogliceryna | 64 |
| Nitroceluloza | 64 |
| Chemja nitrocelulozy | 67 |
| Fabrykacja nitrocelulozy, nitracja | 71 |
| „ „ stabilizacja | 80 |

| | Str. |
|--|------------|
| Prasowana bawełna strzelnicza | 84 |
| Próby stałości | 86 |
| Nitrogliceryna. Fabrykacja | 89 |
| Właściwości nitrogliceryny | 94 |
| III. Nitrozwiązki aromatyczne. Wstęp | 96 |
| Surowce | 97 |
| Kwas pikrynowy. Fabrykacja | 100 |
| Właściwości nitrogliceryny | 103 |
| Trójnitrotoluen. Fabrykacja | 105 |
| Właściwości | 108 |
| m-Dwunitrobenzen | 110 |
| Trójnitrobenzen | 111 |
| Trójnitroksylen | 112 |
| Trójnitroanizol | 112 |
| Trójnitro-m-krezol | 113 |
| Czteronitrometyloanilina | 115 |
| Czteronitroanilina | 115 |
| Nitronaftaleny. Jednonitronaftaleny | 115 |
| Dwunitronaftaleny | 116 |
| Trójnitronaftaleny | 116 |
| Czteronitronaftalen | 117 |
| Sześciornitrodwufenyloamina | 117 |
| IV. Dynamity i bezpieczne materiały wybuchowe | 118 |
| Dynamity. Dynamit okrzemkowy | 118 |
| Żelatyna wybuchowa i dynamity żelatynowane | 120 |
| Badanie dynamitu | 122 |
| Bezpieczne materiały wybuchowe. Wstęp | 123 |
| Fabrykacja i odmiany | 126 |
| V. Prochy bezdymne. Wstęp | 131 |
| Wytwarzanie prochu nitrocelulozowego | 134 |
| „ prochów nitroglicerynowych | 140 |
| Właściwości prochów bezdymnych | 144 |
| Odbiór partji prochu | 150 |
| Prochy różnych państw | 156 |
| VI. Zapały i lonty | 164 |
| Zapały | 164 |
| Rtęć piorunująca | 165 |
| Azotek ołowiu | 168 |
| Mieszanki dla detonatorów i zapalaczy | 169 |
| Lonty | 173 |
| Sznury detonujące | 176 |
| Zakończenie | 177 |

P R Z E D M O W A.

W książce niniejszej zebrałem materiał, który od kilku lat wykładam słuchaczom Oficerskiej Szkoły Inżynierji w Warszawie. Przeznaczenie więc pracy jest przede wszystkim pedagogiczne. Niestety, chcąc być dobrze rozumiany, nie mogę utrzymać wykładu na tak wysokim poziomie naukowo-teoretycznym, na jakim są postawione np. wydawnictwa analogicznych szkół wojskowych francuskich, których słuchacze, przeważnie po otrzymaniu świetnego przygotowania ogólnego w słynnej szkole politechnicznej, odrazu stają na poziomie naukowym wyższym niż u nas. Mam nadzieję jednakże, że jest to sprawa przejściowa.

Pisząc ten pierwszy w języku polskim podręcznik chemji materiałów wybuchowych, obejmujący, mniej więcej, całość materiału, napotkałem trudności różnego rodzaju. Dużo cennych wskazówek zawdzięczam profesorom Politechniki Warszawskiej P.P. J. J. Boguskiemu i dr. W. Świątosławskiemu, którym za życzliwy stosunek i rady składam serdeczne podziękowanie. Również prof. A. Czartkowskiemu za pomoc przy korektach, pragnę tutaj wyrazić swoją wdzięczność.

Warszawa 1926 r.

CZĘŚĆ OGÓLNA.

ROZDZIAŁ I.

Definicja zjawiska wybuchu. Reakcja chemiczna podczas wybuchu. Podział materiałów wybuchowych. Pobudzenie do wybuchu.

§ 1. Materiałem wybuchowym nazwiemy związki chemiczne lub mieszaniny, które pod działaniem pewnych impulsów z zewnątrz w ciągu bardzo krótkiego czasu ulegają przemianie chemicznej, wskutek której wytwarza się wielka ilość gazów o wysokiej temperaturze. Mogą to być ciała stałe, ciecze lub gazy, o objętości początkowej V_0 , w temperaturze t_0 , które uderzone, ogrzane lub pobudzone w inny sposób, ulegają gwałtownej przemianie chemicznej. Gazowe wytwory tej przemiany zajmą objętość V_1 , wskutek ciepła reakcji zostaną ogrzane do temperatury t_1 , zaś $t_1 > t_0$ i $V_1 > V_0$. W tych warunkach przemiany musi wytworzyć się ciśnienie P_1 wyższe od początkowego P_0 .

Powyższa definicja wybuchu wymaga przemiany chemicznej egzotermicznej i utworzenia się podczas tej przemiany wytworów gazowych. Czasami spotyka się jednakże zjawisko wybuchu o innym charakterze. Zbiorniki przegrzanej pary lub sprężonych gazów w pewnych warunkach powodują objawy podobne do rozkładu materiału wybuchowego, lecz w tych wypadkach nie mamy wcale wzrostu ciśnienia, a tylko nagły spadek już istniejącego, nie mamy także przemiany chemicznej. Przemrożona woda, krzepnąc, rozrywa zamknięte naczynie, lecz i tutaj również niema przemiany chemicznej. Dlatego wybuch tego rodzaju nazywamy fizycznym.

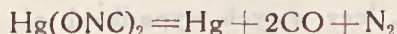
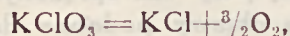
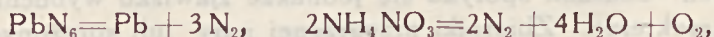
Druga zasada, charakteryzująca zjawisko wybuchu, t. j. utworzenie się podczas przemiany gazów w znacznej ilości, jest obecnie nie koniecznie zachowana w pewnych materiałach stosowanych do celów wybuchowych. Do ładowania pocisków podczas ostatniej wojny zaczęto używać t. zw. termitów; są to drobno sproszkowane mieszaniny glinu metalicznego z tlenkami metali, które spalają się szybko, o ile są suche, gazów nie wytwarzają, lecz zapalone

w zamkniętej przestrzeni ogrzewają otaczające powietrze, które swym ciśnieniem rozrywa skorupę pocisku i rozrzuca wokoło rozpalony metal. Jeżeli termit jest wilgotny, parująca woda wywołuje jeszcze większe ciśnienie i staje się on wówczas typowym materiałem wybuchowym.

W dalszym ciągu będziemy rozpatrywali wyłącznie zjawisko wybuchu, mające za podstawę przemianę chemiczną. Przemiana ta będzie się odbywała według pewnej reakcji, której ustalenie jest niezbędne do poznania różnych zjawisk, towarzyszących wybuchowi. Znajomość reakcji chemicznej podczas wybuchu pozwoli nam obliczać dokonane przemiany energetyczne, oraz poznać różne inne zjawiska, związane z każdym wybuchem chemicznym. Znajomość tych przemian i zjawisk umożliwi nam w następstwie w znacznym stopniu charakteryzowanie i ocenianie materiału wybuchowego.

§ 2. Reakcja chemiczna podczas wybuchu polega najczęściej na spaleniu się pierwiastków palnych, zawartych w cząsteczce materiału. Cząsteczka związku wybuchowego może zawierać tlen, niezbędny do spalenia, albo może on pochodzić z innego ciała, specjalnie w tym celu domieszanego. Materiały wybuchowe są więc albo związkami zawierającymi pierwiastki palne (węgiel, siarka, wodór), powiązane z tlenem w tej samej cząsteczce, albo mieszaniną związków, z których jedne składają się z pierwiastków palnych, inne są ciałami utleniającymi.

W pewnych, rzadszych wypadkach reakcja wybuchowa polega na dysocjacji związku lub dysocjacji połączonej ze spalaniem np.:



Z pośród wymienionych związków azotek ołowiu i rtęć piorunująca nie są właściwymi materiałami wybuchowymi, lecz materiałami pobudzającymi, zaś chloran potasu i azotan amonu mają bardzo duże zastosowanie w mieszaninach wybuchowych przeważnie jako środki utleniające.

Większość reakcji podczas wybuchu, używanych w technice materiałów, polega, jak wiemy, na spaleniu pierwiastków palnych t. j. węgla, wodoru, czasami siarki; tlen potrzebny do spalania znajduje się w cząsteczce samego związku albo w związku domieszanym. Tlen z powietrza, nie bierze udziału w reakcji wybuchowej.

Nasuwa się pytanie, czy ilość tlenu, związanego w materiale wybuchowym, wystarcza zawsze do zupełnego spalenia węgla i wodoru? Należy temu zaprzeczyć. Przeważnie tak nie jest, tylko rozkład wybuchowy nitrogliceryny daje zupełne spalenie węgla i wodoru oraz pozostawia wolny tlen, rozkład innych szeroko używanych materiałów wybuchowych, jak nitrocelulozy, prochy bezdymne, wszystkie nitrozwiązki aromatyczne, nie daje zupełnego spalenia palnych pierwiastków, gdyż ilość związanego tlenu jest zbyt mała. W gazach po wybuchu, prócz pary wodnej i bezwodnika węglowego, spotykamy tlenek węgla, wodór, metan, gazy jeszcze palne. Takie materiały wybuchowe należałoby mieszać z ciałami utleniającymi, co nie zawsze jest możliwe.

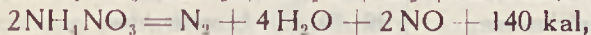
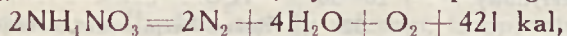
Zbyt mała ilość tlenu w cząsteczce jest jedną z cech ujemnych używanych obecnie materiałów wybuchowych; gazy, powstające podczas rozkładu, są redukujące i dlatego niszczą szybko broń palną, albo trujące, jak np. tlenek węgla, co również nie zawsze jest pożądane.

§ 3. Praktycznie dzielimy materiały wybuchowe podług właściwości na:

1. *kruszące*, które ulegają przemianie w całej swej masie w okresie czasu niezmiernie krótkim,
2. *miotające*, których szybkość przemiany jest stopniowa i częściowo ustalona,
3. *pobudzające*, których działanie jest przeznaczone do spowodowania rozkładu wybuchowego obu pierwszych rodzajów.

§ 4. Do wywołania rozkładu wybuchowego jest niezbędne pobudzenie jako bodziec. Pobudzeniem nazywamy w tym wypadku energję mechaniczną (uderzenie), cieplną (ogrzanie) lub elektryczną, doprowadzoną do materiału wybuchowego, celem spowodowania jego rozkładu. Energja musi być tem silniejsza, im mniej wrażliwy jest dany materiał. Przez pobudzenie następuje rozkład wybuchowy, ale pod działaniem pobudek różnej energii może on mieć zupełnie różny przebieg, tak pod względem chemicznym, jak i fizycznym.

Berthelot pokazał, że azotan amonu pod działaniem pobudek różnej energii może rozkładać się wybuchowo podług trzech równań:



Mamy tutaj trzy reakcje wybuchowego rozkładu azotanu amonu i trzy skutki cieplne tego rozkładu, zachodzące przez różne pobudzenia.

Ale również w wypadkach jednakowego przebiegu reakcji rozkładu materiału wybuchowego, przy różnym pobudzeniu, skutki fizyczne mogą być inne. Omówimy to na przykładzie. Cylinder żelazny, otwarty, wypełniamy prochem czarnym i podpalamy proch zapomocą lontu. Proch spali się, cylinder pozostanie. Jeżeli w tym samym cylindrze tyleż prochu pobudzimy lontem z umocowaną u końca spłonką, cylinder zostanie rozerwany w kawałki. W obu wypadkach zaszła jednakowa reakcja chemiczna spalania się mieszaniny węgla i siarki z saletrą potasową, natomiast skutek był tak różny. Tłumaczymy ten skutek różnicą fizyczną prędkości, z jaką spalanie się przebiegło wskutek różnego pobudzenia.

§ 5. Dla każdego materiału wybuchowego mierzymy jego wrażliwość, czyli zdolność ulegania pobudkom różnego rodzaju. Jako pobudki stosujemy ogrzanie i oznaczamy temperaturę pobudzenia, albo uderzenie ciężaru o znanej wadze i z określonej wysokości, wreszcie robimy próby ze spłonkami o różnej zawartości piorunianu rtęci. W tych wszystkich wypadkach pobudzenie polega na ogrzaniu materiału wybuchowego do pewnej temperatury, bezpośrednio, lub też przez zmianę innego rodzaju energii na ciepło.

Badanie wrażliwości na uderzenie odbywa się na młotku spadającym. Urządzenie to składa się z ciężarka o znanej wadze, spadającego z określonej wysokości na kowadło. Na kowadle leży drobna ilość badanego materiału wybuchowego zawinięta w papier stanjолоwy. Ciężarek opuszcza się kilkakrotnie, zwiększając wysokość spadku i zmieniając za każdym razem próbkę materiału, dopóki nie nastąpi wyraźny rozkład wybuchowy.

Tablica I podaje wrażliwość różnych materiałów wybuchowych, oznaczoną młotkiem o wadze 2 kg.

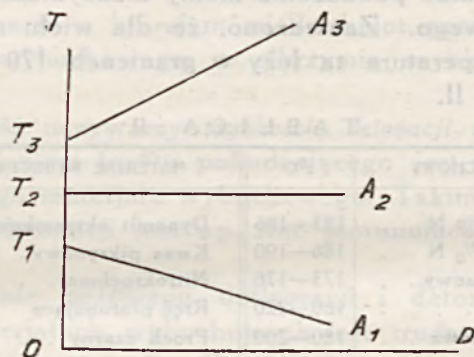
TABLICA I.

| MATERIAŁ WYBUCHOWY | CM SPADKU | MATERIAŁ WYBUCHOWY | CM SPADKU |
|---|-----------|--|-----------|
| Rtęć piorunująca | 2 | Trotyl ¹⁾ | 57—90 |
| Nitrogliceryna | 4 | Proch czarny | 70 |
| Pikrynian Pb i Ag. | 5 | Pikrynian Na i NH ₄ | 80 |
| Dynamit | 7 | Bawełna strzeln. 15 ^{0/0} H ₂ O | 85 |
| Zelatyna wybuchowa | 7 | Bawełna kolodjonowa 15 ^{0/0} H ₂ O | 100 |
| Proch nitroglicerynowy | 20—30 | H ₂ O | 100 |
| Cheddyt | 32 | Różne bezpieczne materiały wybuchowe | 110—120 |
| Proch nitrocelulozowy | 30—54 | Trójnitronaftalen | 175 |
| Kwas pikrynowy ¹⁾ | 35—90 | Bawełna strzelnicza 20 ^{0/0} H ₂ O | < 180 |
| Trójnitrobenzen ¹⁾ | 40—50 | | |
| Tetryl ¹⁾ | 40—65 | | |

¹⁾ W zależności od stanu fizycznego, lancy, krystaliczny lub proszany.

Wrażliwość zmniejsza się przez dodanie pewnych ciał obcych. Tak np. ziemia okrzemkowa w nitroglicerynie, tłuszcze w mieszaninach chloranowych, parafina w rtęci piorunującej, zmniejszają znacznie wrażliwość tych związków i umożliwiają ich praktyczne stosowanie. Materiał wybuchowy drobno sproszkowany jest zawsze najwrażliwszy, mniej wrażliwy jest krystaliczny, jeszcze mniej prasowany i przetopiony. Materiał wybuchowy w stanie rozkładu lub zanieczyszczony jest wrażliwszy od czystego.

§ 6. Pobudzając materiał wybuchowy przez uderzenie młotka spadającego, przypuszczamy, że podczas uderzenia następuje przemiana energii mechanicznej na ciepłą. Upewnia nas w tym fakt, że jeżeli równocześnie chłodzimy materiał wybuchowy, po-



Rys. 1.

budzenie następuje trudniej. Istnieje więc pewna graniczna temperatura, osiągnięcie której jest niezbędne do wywołania rozkładu wybuchowego. Temperaturę tę nazwano *temperaturą pobudzenia* (*temperature initiale*, *Verpuffungstemperatur*); oznaczamy ją w prosty sposób przez ogrzewanie małej ilości materiału wybuchowego w próbówce na kąpeli olejowej lub powietrznej, dopóki nie nastąpi rozkład.

Jeżeli takie badania czynimy z wybuchową mieszaniną gazów, np. metanu i powietrza lub tlenu, to przed osiągnięciem temperatury pobudzenia mieszanina zwykle zapali się i dopiero po pewnym czasie wybuchnie. Wytłumaczenie tego zjawiska znajdziemy w rozdziale II. Nie należy mieszać temperatury zapłoniczenia z temperaturą pobudzenia. Objaśnimy to graficznie.

Na osi OT (rys. 1) oznaczamy temperaturę mieszaniny gazowej, na osi OD ruch ciepła, który następuje wskutek ogrzania z zewnątrz, lub wskutek reakcji pomiędzy gazami. Ogrzanie do T_1 nie wywołuje reakcji pomiędzy gazami i, jeżeli źródło ciepła usu-

niemy, temperatura opadnie, a ruch ciepła wyrazi się opadającą krzywą $T_1 A_1$, aż do wyrównania temperatury. Jeżeli ogrzejemy mieszaninę gazów do temperatury wyższej T_2 , tak, że mieszanina zacznie z sobą reagować (może to być temperatura zapłnienia), to nawet po usunięciu źródła ciepła temperatura nie opadnie. Można ustalić tak warunki doświadczenia, że przez rozproszenie tyle ciepła uchodzi, wiele w tym samym czasie tworzy się ciepła reakcji, wówczas przyrost ciepła $\Delta T=0$ i gazy płoną spokojnie. Ale jeżeli warunki nie są tak dobrane, ciepło nagrzej gaz do wyższej temperatury T_3 , to ponieważ szybkość reakcji wzrasta wraz z temperaturą, w pewnej temperaturze T_3 cała masa gazu ulegnie niezmiernie szybkiej przemianie. Będzie to *temperatura pobudzenia*.

W temperaturze pobudzenia mamy maksimum szybkości rozkładu wybuchowego. Zauważono, że dla wielu materiałów wybuchowych temperatura ta leży w granicach 170—180°C, jak to widać w tablicy II.

T A B L I C A II.

| MATERIAŁ WYBUCHOWY | t°C | MATERIAŁ WYBUCHOWY | t°C |
|--|---------|----------------------------|---------|
| Nitroceluloza 13 ⁰ / ₀ N . . . | 183—186 | Dynamit okrzemkowy . . . | 180—200 |
| „ 12 ⁰ / ₀ N . . . | 186—190 | Kwas pikrynowy | < 285 |
| Proch nitrocelulozowy . . . | 173—176 | Nitrokrochmal | 170—175 |
| Nitrogliceryna | 160—220 | Rtęć piorunująca | 160—165 |
| Żelatyna wybuchowa . . . | 180—200 | Proch czarny | < 225 |
| Proch nitroglicerynowy . . | 170—180 | Azotan amonu | < 225 |

Wyniki oznaczeń temperatury pobudzenia wahają się w pewnych granicach, w zależności od warunków doświadczenia a przede wszystkim szybkości nagrzewania. Materiał wybuchowy źle oczyszczony lub w stanie rozkładu pobudza się przy niższej temperaturze; tę właściwość wykorzystuje się do badania magazynowanych lub fabrykowanych materiałów i oznaczenia stopnia ich stałości.

ROZDZIAŁ II.

Deflagracja i detonacja.

§ 7. Widzieliśmy w rozdziale I, że rozkład najważniejszych materiałów wybuchowych polega na spalaniu. Pomiędzy wybuchem i spalaniem się zwykłym zachodzi jednakże pewna różnica.

Przez zapalenie materiału wybuchowego osiąga się płonienie prędsze lub wolniejsze, w zależności od kształtu, stanu fizycznego, ciśnienia, temperatury i t. p. Wypadek płonienia powolnego nazywamy *deflagacją*.

Jeżeli materiał wybuchowy jest zamknięty w naczyniu dostatecznie trwałem, aby oprzeć się ciśnieniu tworzących się gazów, płonienie ulega przyspieszeniu i bardzo prędko cała masa materiału wybuchowego w niezmiernie krótkim czasie ulegnie rozkładowi. Taki wypadek nazywamy *detonacją*.

Berthelot określa detonację w następujący sposób:

„Rozkład materiału wybuchowego odbywa się w jego własnej objętości, osiągając maksymalną temperaturę i ciśnienie. Gwałtowne uderzenie wywołało detonację. Gazy, wytworzone w uderzonym miejscu, nie mają czasu na ujście i niezwłocznie cała ich prężność oddziałuje na sąsiadujące cząstki; działanie to udziela się całej masie z pewną stałością, tworząc falę detonacji”.

Fala detonacji, o której mówi Berthelot, przebiega przez masę materiału wybuchowego z olbrzymią szybkością, sięgającą 8.000 m/sek.

Tę szybkość nazywamy *szybkością detonacji* materiału wybuchowego. Zadaniem środka pobudzającego jest wywołanie detonacji właściwego materiału wybuchowego. Takim środkiem pobudzającym do detonacji jest np. rtęć piorunująca, azotek ołowiu i wiele innych.

§ 8. Badanie przebiegu deflagracji i detonacji w stałych i ciekłych materiałach wybuchowych jest trudne, ze względu na wielką szybkość i ciśnienie. Znacznie łatwiej te objawy można obserwować w wybuchowych mieszaninach gazowych.

Weźmy gaz palny, np. metan, który w rurce szklanej, zamkniętej z jednej strony, zmieszamy w określonej ilości z powietrzem i zapalimy. Na początku będziemy widzieli powolny i jednostajny postęp płomienia w rurce. Nazwijmy ten okres palenia się okresem pierwszym. Niebawem zauważymy, że płomień zaczyna drgać i skakać, ztraca prawidłowość i zwiększa szybkość swego ruchu. Będzie to okres drugi. Po nim następuje okres trzeci, trwający ułamek sekundy i cała pozostająca masa metanu ulega spaleni wybuchowemu.

Berthelot tłumaczy przebieg palenia się metanu w tych trzech okresach w sposób następujący.

W okresie pierwszym po zapaleniu płomień posuwa się w rurce równomiernie z ruchem ciepła. W tym okresie mamy zawsze obok gorącej warstwy wytworów spalania (około 2.000°), zimną warstwę mieszaniny palnej. Gaz zimny nagrzewa się od gorącego do temperatury zapłnienia, która wynosi zaledwie paręset stopni. Ruch ciepła i postępowanie płomienia w rurce w tym

okresie są jednostajne, gdyż zależą od trzech stałych: ciepła spalania, temperatury zapłoniczenia i przewodnictwa ciepła w masie gazowej. Niebawem wskutek wzrastającego ciśnienia mieszanina gazowa palna i gorące produkty spalania zaczynają się z sobą mieszać. Następuje coraz szybsza wymiana ciepła i coraz szybszy ruch płomienia. Jest to okres drugi, wywołany przez wzrost ciśnienia w rurce. Po nim następuje okres trzeci, momentalnego spalania się pozostałej masy gazu.

Według Berthelota w okresie pierwszym i drugim nagrzanie mieszaniny gazowej palnej do jej punktu zapłoniczenia odbywało się przez przewodnictwo ciepła. Okres trzeci trwa zbyt krótko, aby takie nagrzanie mogło mieć miejsce. W tym okresie pobudzenie nastąpiło przez gwałtowne uderzenie wytworów spalania i ściśnięcie pozostałej mieszaniny palnej, czyli było to działanie mechaniczne. W ten sposób deflagracja przeszła w detonację, utworzyła się fala detonacji.

§ 9. Nasze wiadomości o istotnym mechanizmie fali detonacji są bardzo szczupłe. Szybkość jej ruchu możemy mierzyć i wyrażamy ją w m/sek., jest więc to wielkość fizyczna i nie ma nic wspólnego z szybkością reakcji chemicznej. Berthelot dla określenia prędkości ruchu fali detonacji w gazach proponuje wzór:

$$V = 29,354 \sqrt{\frac{T}{d}},$$

gdzie: T jest temperaturą podczas wybuchu (bezwzględna),
d gęstością gazów w stosunku do powietrza.

Vieille dla ciał stałych proponuje wzór następujący:

$$V = \sqrt{\frac{e \cdot k}{d}}$$

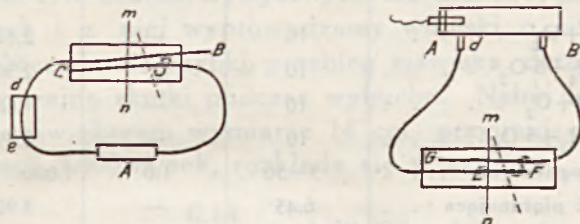
gdzie: e = współczynnik sprężystości gazów,

d = gęstość materiału wybuchowego,

k = stosunek ciepła właściwego gazów $\frac{C_p}{C_v}$, pod stałym ciśnieniem i w stałej objętości.

Zwykle mierzymy prędkość detonacji materiału wybuchowego doświadczalnie. Vieille robił swe pomiary przy pomocy chronografu „le Boulanger”. Niedawno Dautriche opracował metodę bardzo prostą, posługując się dwoma sznurami AB i AC, o dokładnie wymierzonej prędkości detonacji. Jeżeli takie sznury równej długości pobudzimy przy pomocy wspólnej spłonki, to obie fale detonacji zbiegną się na prostej mn. Jeżeli do jednego ze

sznurów włączymy w rurce *d* materiał wybuchowy o innej, nieznannej prędkości detonacji, to fale z obu sznurów nie zbiegną się na prostej *m n*, lecz w punkcie jakimś *S*.



Rys. 2.

Praktycznie postępuje się w sposób następujący.

Materiał wybuchowy, dla którego chcemy oznaczyć prędkość detonacji, umieszczamy w rurce cynkowej lub kartonie i pobudzamy przy pomocy spłonki. Dwa sznury detonujące *AF* i *BG* włączone do rury w odległości od siebie 10 cm przenoszą falę detonacji na płytkę ołowianą. Na tej płytce sznury stykają się ze sobą na przestrzeni *FG*, a punkty końcowe są w równej odległości od prostej *m n*. Fale detonacji zbiegną się w punkcie *S*, wówczas wymierzamy dokładnie odległość *ES* i obliczamy prędkość detonacji V ze wzoru:

$$V = v \frac{AB}{AE - BC - 2ES},$$

gdzie *v* jest znaną prędkością detonacji sznura.

§ 10. Prędkość detonacji uważamy za liczbę stałą i charakterystyczną dla każdego kruszącego materiału wybuchowego. Jednak już porównanie liczb z tablicy III wskazuje, że prędkość detonacji może wahać się w znacznych granicach, gdyż zależy ona od stanu fizycznego naboju, jego grubości i przede wszystkim t. zw. gęstości ładunku. Badaniem tej zależności zajął się Dautriche i doszedł do bardzo ciekawych wyników. Badając szybkość detonacji cheddytu i dynamitu okrzemkowego o różnej gęstości ładunku (stosunek ciężaru materiału wybuchowego w gramach do objętości w cm^3), zauważył, że maksimum prędkości detonacji osiąga się tylko przy pewnej określonej gęstości ładunku, potem prędkość detonacji zaczyna spadać, wreszcie materiał wybuchowy nie pozwala pobudzać się do detonacji. Mówimy wówczas, że materiał jest zaprasowany na martwo.

TABLICA III.
Szybkość detonacji.

| MATERIAŁ | Sred. rury wzgl. naboju w mm | Gęstość ładunku g/cm ³ | Szybkość m/sek. |
|--|------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| 2H ₂ +O ₂ | 10 | — | 2.820 |
| 2CH ₄ +3 O ₂ | 10 | — | 2.300 |
| 2CO+O ₂ | 10 | — | 1.680 |
| 2C ₂ H ₂ +5 O ₂ | 10 | — | 2.390 |
| Nitrogliceryna | 3—30 | 1.6 | 1.000—1.600 |
| Rtęć piorunująca | 6.45 | — | 3.920 |
| Nitroceluloza sucha | 2 | 0.67—0.73 | 3.700—3.800 |
| " " | 2 | 1.17 | 4.800 |
| " " | 3.15 | 1.27 | 5.400 |
| " " | 4 | 1.4 | 4.800—6.200 |
| " 30% H ₂ O | 31 | — | 5.900—6.100 |
| Kwas pikrynowy | 30 | 1.55 | 7.700—8.200 |
| Trotyl | 30 | 1.55 | 7200 |
| Dynamit okrzemkowy | 3 | — | 2.300—2.800 |
| " " | 31 | — | 5.900—6.600 |
| " " | 20 | — | 6.800 |
| Żelatyna wybuchowa | 30 | 1.63 | 7.700 |
| Dynamit żelatynowany | 30 | 1.67 | 7.000 |
| Donaryt | 30 | 1.31 | 4.100 |
| Cheddyt | 20 | 1.1 | 2.550 |
| " | 40 | 1.17 | 2.900 |

Tablica IV podaje wyniki doświadczeń Dautriche.

TABLICA IV.

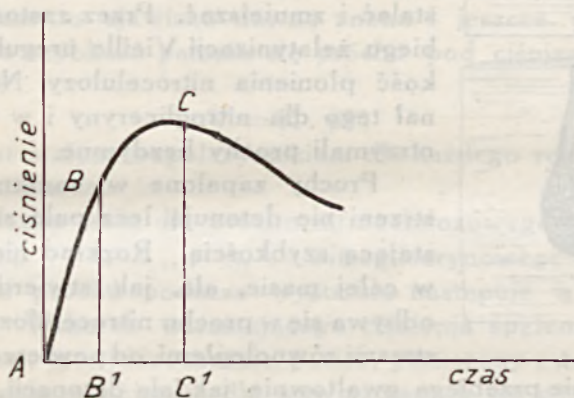
| Cheddyt | | Dynamit okrzemkowy | |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Gęstość ładunku g/cm ³ . | Prędkość detonacji m/sek. | Gęstość ładunku g/cm ³ . | Prędkość detonacji m/sek. |
| 0,7 | 2.100 | 0,63 | 1.991 |
| 0,8 | 2.248 | 0,79 | 2.397 |
| 0,9 | 2.430 | 0,85 | 2.563 |
| 1,0 | 2.504 | 1,34 | 3.670 |
| 1,1 | 2.550 | 1,54 | 5.230 |
| 1,2 | 2.510 | 1,62 | 6.794 |
| 1,3 | 2.360 | 1,69 | 4.207 |
| 1,38 | 2.360 | 1,71 | 2.460 |
| 0,52 | nie detonuje | 1,74 | nie detonuje |

Wynika z tego, że celem uzyskania najwyższej prędkości detonacji trzeba określić doświadczalnie dla każdego materiału wybuchowego odpowiednią gęstość ładunku. Jest to sprawa ogromnej wagi, gdyż prędkość detonacji przyjęliśmy jako jedną z najważniejszych cyfr charakterystycznych dla kruszących materiałów wybuchowych i z niej wyprowadzamy wnioski o sile kruszącej.

§ 11. Niezmiernie szybki przebieg zjawiska detonacji powoduje nadzwyczajne skutki podczas wybuchu. Nabój kwasu pikrynowego o największym wymiarze 14 cm, przyjmując jego szybkość detonacji 7.000 m/sek, rozkłada się w czasie:

$$t = \frac{0.14}{7000} = 1/50.000 \text{ sek.}$$

Jest to rozkład tak nagły i wytwarza ciśnienie tak gwałtowne, że porównać je można tylko z uderzeniem młota, które kruszy



Rys. 3.

i druzgocze przedmioty uderzone. Stąd pochodzi nazwa materiałów wybuchowych kruszących i pojęcie *siły kruszącej*. Praktycznie można przypuścić, że rozkład jest zakończony, zanim rozpoczęło się rozpraszanie gazów, wobec czego rozkład materiału kruszącego odbywałby się w jego własnej, to znaczy stałej objętości. Nie znamy żadnej materji, któraby wytrzymywała tak nagły i gwałtowny wzrost ciśnienia, i dlatego kruszące materiały wybuchowe nie mogą być użyte do broni palnej.

Graficznie rozkład kruszącego materiału wybuchowego przedstawia następująca krzywa (rys. 3).

Krzywa ABC, o bardzo stromym przebiegu, określa szybkość wzrostu ciśnienia. Maksymalne ciśnienie CC^1 , osiągnięto w czasie AC^1 , im większe ciśnienie CC^1 , im krótszy czas AC^1 , tem

bardziej kruszący jest materiał wybuchowy. W punkcie B wzrost ciśnienia jest najszybszy.

Siłę kruszącą mierzymy praktycznie w bloku ołowianym Trautzla, na słupku ołowianym lub wahadle balistycznym.



Rys. 4.

Blok Trautzla posiada wzdłuż osi otwór o wymierzonej objętości. Do otworu wkładamy około 10 g badanego materiału wybuchowego, przysypujemy go piaskiem i pobudzamy małą sopleką. Przez ciśnienie gazów otwór zostaje rozdęty, różnica objętości otworu przed i po doświadczeniu jest wyrazem siły kruszącej materiału wybuchowego (rys. 4).

§ 12. Dla pewnych materiałów wybuchowych szybkość ich rozkładu umiemy ustalać i zmniejszać. Przez zastosowanie zabiegu żelatynizacji Vieille uregulował szybkość płonienia nitrocelulozy, Nobel dokonał tego dla nitrogliceryny i w ten sposób otrzymali prochy bezdymne.

Prochy zapalone w zamkniętej przestrzeni nie detonują, lecz palą się ze wzrastającą szybkością. Rozkład nie następuje w całej masie, ale, jak stwierdził Vieille, odbywa się w prochu nitrocelulozowym warstwami równoległymi, od powierzchni w głąb masy, t. zn. nie przebiega gwałtownie, jak fala detonacji, całą masę. Było to odkrycie ogromnej wagi. Regularne palenie się powoduje

TABLICA V.

Skutki w bloku Trautzla.

| MATERIAŁ WYBUCHOWY | Poszerzenie otworu cm ³ | Stosunek siły kruszącej ¹⁾ | |
|------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| Nitrogliceryna | 600 | 115 | 1) Przyjęto siłę kruszącą żelatyny wybuchowej = 100. |
| Żelatyna wybuchowa | 520 | 100 | |
| Nitroceluloza 13% N | 420 | 81 | |
| Dynamit żelatynowany | 410 | 79 | |
| „ okrzemkowy | 350 | 67 | |
| Nitroceluloza 12% N | 250 | 48 | |
| Kwas pikrynowy | 300 | 58 | |
| Proch bezdymny | 150 | 29 | |
| Rtęć piorunująca | 150 | 29 | |
| Proch czarny | 30 | 6 | |

jednostajny wzrost ciśnienia. Wolniejsze lub szybsze spłonienie można osiągnąć przez prostą zmianę formy; im większą powierzchnię przedstawimy do płonienia, tem szybszy będzie wzrost ciśnienia. Proch bezdymny o grubości wstęgi 0,5 mm spala się w ciągu 0,00043 sek., proch o tej samej powierzchni, lecz grubości wstęgi 2 mm spali się w ciągu 0,018 sek. Prawdliwość palenia się jest największą zaletą balistyczną prochu bezdymnego.

Proch czarny tej prawidłowości nie wykazuje. Nawet najstarszemu przygotowany nie pali się prawidłowo a wzrost ciśnienia jest niejednostajny. Prawdopodobnie wskutek ciśnienia ziarenka prochu ulegają skruszeniu. Proch czarny prasowany wykazuje pewną jednostajność płonienia.

Na szybkość płonienia prochu w zamkniętej przestrzeni oddziałują natomiast ciśnienie. O ile proch płonie w naczyniu zamkniętym, w miarę wzrostu ciśnienia płonienie przebiega coraz szybciej. Jest to zjawisko dawno znane i jeszcze w roku 1862 San Roberto szybkość palenia się prochu pod ciśnieniem wyraził przez wzór:

$$V = K \cdot p^n,$$

gdzie K jest stałym współczynnikiem dla każdego rodzaju prochu,

p — ciśnienie,

n — liczba stała dla prochu nitrocelulozowego = 0,66,

n — „ „ „ „ „ nitroglicerynowego = 0,55.

Rozkład prochu podczas wystrzału następuje w zamkniętej przestrzeni. Wskutek wzrastającego ciśnienia spalanie przebiega coraz prędzej, lecz jednocześnie pocisk, poruszony z miejsca, uwalnia coraz większą objętość dla wywiązujących się gazów. Wzrost ciśnienia w tym wypadku zależy od czynników, które możemy w znacznej mierze opanować. Dlatego prochy bezdymne można było zastosować do wszystkich gatunków broni palnej lekkiej i ciężkiej, krótkiej i długiej.

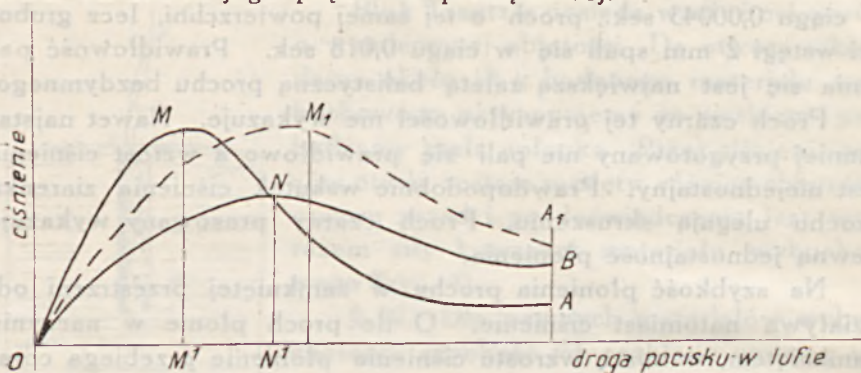
Graficznie przebieg ciśnień w tym wypadku, przedstawia krzywe na rysunku 5.

Krzywa OMA odpowiada prochowi A, o względnie szybkim płonieniu, ciśnienie maksymalne MM^1 osiągnięte zostaje w czasie OM^1 ; krzywa ONB odpowiada prochowi B, o płonieniu powolniejszym, ciśnienie maksymalne NN^1 osiągnięto w czasie ON^1 i jak łatwo dostrzec:

$$MM^1 > NN^1 \text{ i } ON^1 > OM^1$$

Jeżeli powiększymy ładunek prochu B, otrzymamy krzywą OM_1A_1 , w tym wypadku ciśnienie maksymalne będzie prawie równe MM^1 , natomiast efekt balistyczny strzału znacznie wyższy.

Prochy, dające powolny wzrost ciśnienia, nazywamy progresywnymi. Dla oceny technicznej prochu, próby ograniczają się zwykle do oznaczenia ciśnienia maksymalnego i energii pocisku przez określenie jego prędkości początkowej.



Rys. 5.

Badanie warunków płonienia prochu w lufie i rozwoju ciśnienia jest przedmiotem balistyki wewnętrznej.

R O Z D Z I A Ł III.

Przemiany energetyczne podczas wybuchu. Ciepło podczas wybuchu Q_v i Q_p . Potencjał materiału wybuchowego.

§ 13. Badanie przemian energetycznych podczas wybuchu dzielimy na:

1. *statykę materiałów wybuchowych*, czyli badania nad stanem równowagi początkowej przed pobudzeniem oraz stanu równowagi końcowej t. j. po wybuchu,

2. *dynamikę materiałów wybuchowych*, czyli badanie stanów przejściowych, które powstają po naruszeniu stanu równowagi początkowej. Ta część teorii materiałów wybuchowych jest bardzo mało znana dla materiałów kruszących, znacznie lepiej jest ona znana dla prochów.

Stan równowagi początkowej materiału wybuchowego możemy uważać za określony, jeżeli poznamy:

- 1) jego skład chemiczny i stan fizyczny,
- 2) temperaturę,
- 3) ciśnienie,
- 4) ilość.

Stan równowagi końcowej osiągniemy, kiedy produkty przemiany wybuchowej, znalazłszy się w postaci związków chemicznych

trwałych, są w spokoju mechanicznym i ich temperatura wyrównała się z temperaturą otoczenia.

Stany przejściowe pomiędzy początkowym i końcowym mogą mieć przebieg ogromnie złożony. Trwają one okres czasu niezmiernie krótki i uchylają się od wszelkich pomiarów bezpośrednich. Dla uproszczenia, badania i obliczania przeprowadza się w warunkach zupełnie teoretycznych, t. j. albo pod stałym ciśnieniem, albo w stałej objętości.

Podczas przemiany wybuchowej, w każdej jej chwili występują następujące przemiany energetyczne:

1. zmiany energii wewnętrznej ΔW , spowodowane przez tworzenie się nowych ciał,
2. wykonanie pewnej pracy mechanicznej ΔA ,
3. wymiana ciepła reakcji ΔQ , albo $E\Delta Q$, jeżeli E jest mechanicznym równoważnikiem ciepła,
4. zmiana energii kinetycznej ΔU .

Jeżeli:

$$\Delta W + \Delta A + \Delta U + E\Delta Q = 0 \quad (1)$$

to mamy pierwsze ogólne i zasadnicze równanie statyki materiału wybuchowego, wyrażające równowagę w stanie początkowym O .

Jeżeli od stanu O przejdziemy do stanu I , wartości W_0 i U_0 przejdą w W_1 i U_1 niezależnie od stanów przejściowych, praca A zależy od stanów przejściowych $(A)_0^1$, również ciepło wymienione $(Q)_0^1$. Równanie zasadnicze (1) po przejściu ze stanu równowagi O do stanu równowagi I , przybierze postać:

$$(W_1 - W_0) + (A)_0^1 + (U_1 - U_0) + E(Q)_0^1 = 0 \quad (2)$$

albo:

$$(A)_0^1 + (U_1 - U_0) + E(Q)_0^1 = W_0 - W_1 \quad (3)$$

przyczem równanie to określa, że suma pracy mechanicznej, energii kinetycznej i cieplnej, oddanych otoczeniu podczas przemiany wybuchowej, równa się stracie energii wewnętrznej materiału wybuchowego.

Przenieśmy powyższe rozważania teoretyczne na przykład praktyczny np. strzału ładunkiem prochu.

Stan początkowy O jest określony przez wagę ładunku, temperaturę otoczenia i ciśnienie barometryczne, stan końcowy I przez ciśnienie i objętość gazowych produktów reakcji w chwili, gdy pocisk opuszcza działo. Dane te określają nam $W_0 - W_1$, która składa się:

z $(A)_0^1$, wyrażającego pracę ekspansji gazowych produktów spalania prochu, od objętości początkowej t. j. objętości ładunku, do całkowitej objętości lufy działa, użytej na przewycięzenie tarcia w lufie, jej odrzucenie, udzielenie pociskowi jego prędkości początkowej i t. p.;

z $U_1 - U_0$, wyrażających energję kinetyczną gazów uchodzących wraz z pociskiem;

z $(Q)_0^1$, ciepła wymienionego pomiędzy gazami a ścianami lufy i pociskiem.

Wartości $U_1 - U_0$ i $(Q)_0^1$ są więc energją straconą i tylko część $(A)_0^1$ z $W_0 - W_1$, t. j. uwolnionej wewnętrznej energii materiału wybuchowego, jest energją wykorzystaną.

§ 14. Jeżeli wybuch zachodzi w stałej objętości, to przypuszczamy, że materiał umieszczono w naczyniu zamkniętem, które żadnej deformacji nie ulega, i w tych warunkach, po przejściu ze stanu O do stanu I,

$$(A)_0^1 = 0$$

gdz gazy żadnej pracy nie wykonały, a również $U_1 - U_0 = 0$; wówczas zasadnicze równanie przybierze postać:

$$W_1 - W_0 + E(Q)_0^1 = 0.$$

Ciepło, wywiązane podczas wybuchu w stałej objętości, równa się stracie energii wewnętrznej materiału wybuchowego.

§ 15. Widzimy, że przemiany energetyczne podczas wybuchu odbywają się kosztem energii wewnętrznej, nagromadzonej w materiale, i że podczas wybuchu w stałej objętości, uwalniająca się energja występuje całkowicie w postaci ciepła, które oznaczamy Q_v . Ciepło Q_v jest więc miarą energii rozporządzalnej materiału wybuchowego i zależy wyłącznie od rodzaju przemiany chemicznej, której materiał wybuchowy ulega, t. j. od $W_1 - W_0$. Przebieg reakcji wybuchowej, jak dalej zobaczymy, bywa uzależniony od ciśnienia, powstającego podczas wybuchu, to zaś od *gęstości ładunku* Δ , czyli stosunku wagi naboju do objętości naczynia, w którym zachodzi wybuch. Jednakże zmiany Q_v przy różnych Δ , pod wysokimi ciśnieniami, nie są znaczne i dlatego wysokość Q_v , w stosunku do jednostki materiału wybuchowego, można praktycznie przyjąć za miarę energii, uwolnionej przez rozkład wybuchowy. Wartość ta nosi wówczas nazwę *potencjału* materiału wybuchowego i bywa wyrażoną albo w kalorjach, albo pomnożona przez mechaniczny równoważnik ciepła E, w tonnometrach Tm.

Po dokonanych omówieniach, równanie (3) możemy napisać:

$$W_0 - W_1 = (A)_0^1 + (U_1 - U_0) + E(Q)_0^1 = EQ_v \quad (4)$$

§ 16. Jeżeli wybuch ma miejsce pod stałym ciśnieniem p , wówczas przejście ze stanu 0 do stanu 1 jest połączone ze zmianą objętości $v_1 - v_0$. Wykonana praca wynosi $p(v_1 - v_0)$, a zasadnicze równanie w stanie końcowym równowagi po wyrównaniu temperatur przyjmie postać:

$$W_1 - W_0 + p(v_1 - v_0) + E(Q)_0^1 = 0 \quad (5)$$

W tym wypadku ciepło reakcji nazywamy ciepłem podczas wybuchu pod stałym ciśnieniem i oznaczamy go Q_p .

TABLICA VI.
Potencjał $E \times Q_v$ *).

| MATERJAŁ WYBUCH. | Tm. | MATERJAŁ WYBUCH. | Tm. | MATERJAŁ WYBUCH. | Tm. |
|------------------------|-----|-----------------------|-----|--------------------|-----|
| Żelatyna wybuchowa . | 700 | Bawełna strzelnicza . | 465 | Kwas pikrynowy . | 345 |
| Nitrogliceryna | 630 | „ kolodjonowa . | 310 | Proch czarny . . . | 290 |
| Dynamit okrzemkowy . | 550 | Proch nitrocelulozowy | 380 | Azotan amonu . . . | 265 |
| Proch nitroglicerynowy | 550 | Sznajderyt | 385 | Rtęć piorunująca . | 175 |

ROZDZIAŁ IV.

Obliczanie stałych fizycznych rozkładu wybuchowego.

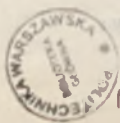
§ 17. Objętość gazów V_0 , powstałych przez rozkład wybuchowy, obliczyć możemy na podstawie prawa Avogadro, mówiącego że: „równe objętości gazów w tych samych warunkach fizycznych zawierają równe ilości cząsteczek”, oraz dalszej konsekwencji, wypływającej z tego prawa, że objętość cząsteczki gramowej każdego gazu jest liczbą stałą i wynosi pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci i w temperaturze 0° , 22.412 litrów.

Jeżeli więc obliczymy z równania chemicznego ilość cząsteczek różnych gazowych produktów, powstałych podczas danej przemiany wybuchowej, i pomnożymy przez powyższą stałą, otrzymamy całkowitą objętość gazów, wydzielonych przez równoważną ilość materiału wybuchowego.

Oznaczmy przez n każdą cząsteczkę gramową gazu, ich objętość przy 0° i pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci, będzie:

$$V_0 = 22,412 \Sigma n$$

*) Woda jako para.

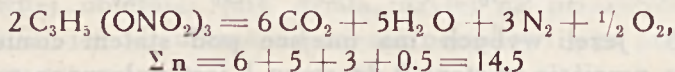


nr. 633



Przykłady.

Rozkład nitrogliceryny przebiega według równania:



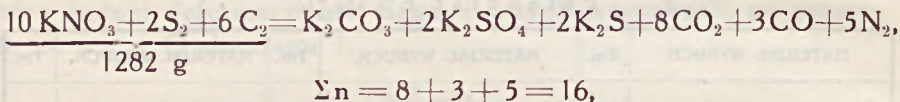
$V_0 = 324.97$ litrów gazów z dwóch cząsteczek gramowych nitrogliceryny, z kilograma nitrogliceryny $V_0 = 143 \text{ l}$.

Przy temperaturze t obliczamy objętość gazów z równania:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t), \text{ gdzie } \alpha = \frac{1}{273}.$$

Objętość V_0 , otrzymaną z 1 kg materiału wybuchowego, nazywamy często *objętością właściwą* gazów powybuchowych.

Rozkład prochu czarnego:



$V_0 = 22,412 \times 16 = 358,59 \text{ l}$ z 1282 g prochu czarnego,

z 1 kg $V_0 = 279 \text{ l}$,

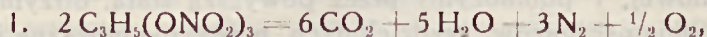
z czego $\frac{8}{16} = 139.5 \text{ l CO}_2$,

$\frac{3}{16} = 52.3 \text{ l CO}$,

$\frac{5}{16} = 87.2 \text{ l N}_2$.

§ 18. Wywiązane podczas wybuchowej reakcji ciepło mierzymy zapomocą bomby kalorymetrycznej, lub też wyliczamy na podstawie praw termochemji, stosując prawo Hessa, które głosi, że „całkowity efekt cieplny podczas przemian chemicznych ciał złożonych równa się różnicy ciepła tworzenia się wszystkich składników stanu początkowego i końcowego”.

Tablica VII podaje ciepła tworzenia się najważniejszych związków w chemji materiałów wybuchowych; posługując się danymi z tej tablicy, obliczymy ciepło Q_p wywiązane podczas rozkładu nitrogliceryny oraz mieszaniny nitrobenzenu z chloranem potasu:



odszukujemy w tablicy VII ciepło tworzenia się:

2 cząst. g. nitrogliceryny $2 \times 98 = 196 \text{ kal}$

6 „ „ bezwod. węglow. $6 \times 94 = 564 \text{ „}$

5 „ „ pary wodnej $5 \times 58.2 = 291 \text{ „}$

i na podstawie prawa Hessa mamy:

$Q_p = 564 + 291 - 196 = 659$ kal dla 2 cząsteczek gramowych nitrogliceryny,

dla jednej:

$$Q_{mp} = 329.5 \text{ kal,}$$

dla kilograma:

$$Q_{kp} = 1451 \text{ kal (woda jako para),}$$

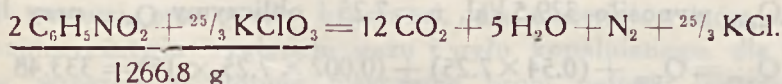
$$Q_{kp} = 1571 \text{ ,, (woda jako ciecz).}$$

TABLICA VII.

Ciepło tworzenia się w kalorjach różnych substancyj pod stałym ciśnieniem.

| ZWIĄZEK | Gazo- wy | Ciekły | Stały | Roz- puszcz. | ZWIĄZEK | Gazo- wy | Ciekły | Stały | Roz- puszcz. |
|-------------------------------------|-------------|--------|-------|-----------------|-------------------|-------------|--------|-------|-----------------|
| H ₂ O . | 58.2 | 69 | 70,4 | — | Nitrogliceryna | — | 98 | — | — |
| SO ₂ . . | 69.2 | — | — | — | Rtęć piorun. . | — | — | 62.9 | — |
| CO ₂ . . | 94 | — | — | — | Bawełna strzeln. | — | — | 624.0 | — |
| CO . . . | 25,8 | — | — | — | Nitrobenzen . . | — | 4.2 | 6.9 | — |
| NO . . . | -21.6 | — | — | — | Dwunitrobenz. | — | — | 12.7 | — |
| NO ₂ . . | -2.6 | -1,7 | — | — | Kwas pikryn. . | — | — | 49.1 | 41.0 |
| N ₂ O . . | -20.6 | — | — | — | Pikrynian potasu | — | — | 117.5 | 107.5 |
| KCl . . . | — | — | 105,0 | 100.8 | „ sodu . . . | — | — | 105.3 | 98.9 |
| K ₂ S . . . | — | — | 102.2 | 112.4 | „ amonu | — | — | 80.1 | 71.4 |
| KNO ₃ . . | — | — | 118.7 | — | Bawełna kolodjon. | — | — | 601.2 | — |
| K ₂ SO ₄ . . | — | — | 342.2 | — | Gliceryna . . . | — | 165.2 | 169.4 | 164.0 |
| K ₂ CO ₃ . . | — | — | 277.8 | — | Acetylen . . . | -61.4 | — | — | — |
| KClO ₃ . . | — | — | 94.6 | — | Metan | 18.5 | — | — | — |
| KClO ₄ . . | — | — | 112.5 | — | Benzen | -10.2 | -3.2 | -0.9 | — |
| Na NO ₃ . . | — | — | 110.6 | — | Naftalen. . . . | — | — | -27.4 | — |
| NH ₄ NO ₃ . . | — | — | 87.9 | — | Fenol. | — | 3 4 5 | 36.8 | — |
| Na ₂ CO ₃ . . | — | — | 270.2 | — | Alkohol etylowy . | 60.7 | 70.5 | — | 73.0 |

2. Mieszanina nitrobenzenu z solą Bertholeta rozkłada się wybuchowo według równania:



Odszukujemy w tablicy VII ciepła tworzenia się:

$$\begin{array}{rcl} \frac{25}{3} \text{ cząst. g. } KClO_3 & \frac{25}{3} \times 94.6 = & 788.3 \text{ kal} \\ 2 \text{ ,, ,, } C_6H_5NO_2 & 2 \times 4.2 = & 8.4 \text{ ,,} \\ & & \hline & & 796.7 \text{ kal} \end{array}$$

$$12 \text{ cząstk. g. } CO_2 \dots\dots 12 \times 94 = 1128 \text{ kal}$$

$$5 \text{ ,, ,, } H_2O \text{ (para)} . 5 \times 58.2 = 291 \text{ ,,}$$

$$\frac{25}{3} \text{ ,, ,, } KCl \dots\dots \frac{25}{3} \times 105 = 875 \text{ ,,}$$

2294 kal

$Q_p = 2294 - 796.7 = 1497.3$ kal dla 2-ch cząst. g. nitrobenzenu,
dla jednej:

$$Q_{mp} = 748.6 \text{ kal}$$

albo dla kilograma mieszaniny wybuchowej w powyższej proporcji:

$$Q_{pk} = 1182 \text{ kal}$$

§ 19. Celem obliczenia ciepła reakcji w stałej objętości Q_v , powrócimy do naszych rozważań statycznych z §§ 14 i 16, w których wprowadziliśmy:

$$W_0 - W_1 = EQ_v,$$

$$W_0 - W_1 = EQ_p + p(v_1 - v_0),$$

z czego wynika:

$$Q_v = Q_p + \frac{1}{E} p(v_1 - v_0).$$

Należy więc do Q_p dodać wartość pracy $A = \frac{1}{E} p(v_1 - v_0)$, dokonanej przez rozprężające się gazy od objętości początkowej v_0 , do objętości po wybuchu v_1 , pod ciśnieniem atmosferycznym 1.0335 kg/cm^2 . Objętość początkową materiału wybuchowego v_0 , możemy jako znikomo małą w porównaniu z v_1 opuścić, zamiast v_1 , na podstawie § 17 wstawimy $n \times 22.412$, przyjmujemy dalej, że temperatura końcowa wynosi t° i dlatego uwzględnimy odpowiednią zmianę objętości gazów.

$$A = \frac{1.0335 \times 22.412 \times n}{427} (1 + \alpha t) = 0.54 n + 0.002 n \times t,$$

czyli: $Q_v = Q_p + 0.54 n + 0.002 n \times t$. Powrócimy do przykładu nitrogliceryny, pamiętając, że:

Q_{pm} wynosiło 329.5 kal, $n = 7.25$ i obliczymy Q_{vm} przy 15°C .

$$Q_{vm} = Q_{pm} + (0.54 \times 7.25) + (0.002 \times 7.25 \times 15) = 333.48 \text{ kal},$$

zaś dla jednego kilograma nitrogliceryny:

$$Q_{vk} = 1469 \text{ kal}.$$

§ 20. Iloczyn $Q_v \times V$, t. j. ciepła reakcji wybuchowej i objętości gazów wywiązanych, uważa Berthelot za wyraz rozporządzałnej energii materiału wybuchowego i nazywa go *iloczynem charakteryzującym*. Wartość tego iloczynu podaje tablica VIII.

Nie możemy jednak uznać, aby ten iloczyn wyrażał bez zarzutu energję materiału wybuchowego. Podczas wybuchu zach-

dzą bowiem zjawiska inne, niż podczas zwykłych procesów termochemicznych. Wyładowanie energii jest nagłe i krótkie, tak, że jej wysokość bez wzięcia pod uwagę prędkości przebiegu zjawiska detonacji nie może być wyrażona matematycznie.

TABLICA VIII.
Iloczyn charakteryzujący.

| MATERIAŁ WYBUCHOWY | $V_0 \times Q_v$ |
|----------------------------------|------------------|
| Żelatyna wybuchowa | 1164 |
| Nitrogliceryna | 1125 |
| Dynamit okrzemkowy | 810 |
| Proch nitroglicerynowy | 1084 |
| Bawełna strzelnicza | 945 |
| Proch nitrocelulozowy | 747 |
| Sznajderyt | 860 |
| Kwas pikrynowy | 710 |
| Proch czarny | 195 |
| Azotan amonu | 590 |
| Rtęć piorunująca | 129 |

§ 21. Reakcja chemiczna podczas wybuchu ma zawsze przebieg egzotermiczny. Czas trwania przemiany jest krótki, w pewnych wypadkach trwa stutysięczną sekundy i dlatego możemy przypuszczać, iż ma ona przebieg adiabatyczny t. zn. odbywa się bez wymiany ciepła z otoczeniem. Jeżeli przyjmiemy, że ekspansja gazów jeszcze się nie rozpoczęła, wówczas ciepło reakcji użyte na ogrzanie produktów przemiany do pewnej temperatury bardzo wysokiej, która nosi nazwę *temperatury podczas wybuchu*.

Poznanie wysokości tej temperatury ma wielkie znaczenie dla praktyki materiałów wybuchowych. Dla materiałów kruszących stanowi ona o sile kruszącej, dla materiałów górniczych o bezpieczeństwie względem gazu i pyłu kopalnianego, dla prochów wreszcie o stopniu niszczenia broni palnej. Dotychczas jednakże nie znamy sposobów bezpośredniego zmierzenia temperatury podczas wybuchu i poznajemy jej wysokość wyłącznie na drodze teoretycznych wyliczeń.

Jeżeli przyjmiemy że całkowite ciepło Q_v podczas wybuchu zużyto:

1. na ogrzanie produktów ostatecznej przemiany od początkowej temperatury t_0 do temperatury t_1 , czyli Δt ,

2. zaś na przemianę stanu skupienia niektórych ciał nowo utworzonych, użyto ilości ciepła L i jeżeli dalej przez $c_1, c_2, c_3 \dots c_n$

oznaczymy ciepła właściwe w stałej objętości wszystkich produktów ostatecznych przemiany, wówczas:

$$Q_v = \Sigma c + \Delta t + L$$

Dla uproszczenia rachunku możemy t_0 jako znikomo małe w porównaniu z t_1 opuścić, L również nas nie interesuje dla praktycznych obliczeń i z uproszczonego wzoru:

$$t = \frac{Q_v}{c_v} \quad (1)$$

możnaby obliczyć wzrost temperatury podczas wybuchu. W tych wzorach przyjęto, że ciepło właściwe nie ulega zmianom w wysokich temperaturach, co nie jest już zupełnie słuszne dla ciał stałych i płynów, dla gazów zaś, jak pokazali Mallard i le Chatelier, ciepło właściwe w różnych temperaturach zmienia się według wzoru:

$$c_v = \frac{1}{p}(a + bt)$$

gdzie p jest ciężarem cząsteczkowym, a i b dwiema stałymi charakterystycznymi dla różnych ciał.

Wartości tych stałych mamy w tabelicy IX.

T A B L I C A IX.

| C I A Ł O | a | b | C I A Ł O | a | b |
|---|-------|---|---|------|--------|
| KCl | 12.89 | 0 | Al ₂ O ₃ | 22.4 | 0 |
| NaCl | 12.5 | 0 | Cr ₂ O ₃ | 29.0 | 0 |
| K ₂ S | 19.0 | 0 | KCN | 10.5 | 0 |
| K ₂ SO ₄ | 33.2 | 0 | C | 2.9 | 0 |
| Na ₂ SO ₄ | 32.4 | 0 | Hg | 3.0 | 0 |
| K ₂ CO ₃ | 30 | 0 | H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO . | 4.8 | 0.0006 |
| Na ₂ CO ₃ | 29 | 0 | H ₂ O, SO ₂ , CH ₄ | 5.61 | 0.0033 |
| SiO ₂ | 11.4 | 0 | CO ₂ | 6.26 | 0.0037 |

Uwzględniając we wzorze pierwszym dla wzrostu temperatury podczas wybuchu poprawki ciepła właściwego przy temperaturze t , otrzymamy:

$$t = \frac{Q_v}{a + bt} \quad (2)$$

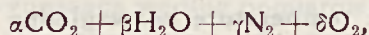
$$Q_v = at + bt^2$$

$$t = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4Q_v b}}{2b} \quad (3)$$

Mamy równanie drugiego stopnia, które daje jeden wynik dodatni; jest to poszukiwana teoretyczna temperatura.

Przykład.

Otrzymujemy następujące gazowe produkty rozkładu:

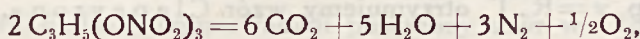


wówczas:

$$a = 6.26 \alpha + 5.61 \beta + 4.8 (\gamma + \delta),$$

$$b = 0.0037 \alpha + 0.0033 \beta + 0.0006 (\gamma + \delta).$$

Przykład nitrogliceryny:



$$2a = 6.26 \times 6 + 5.61 \times 5 + 4.8 (3 + 0.5) = 82.41,$$

$$2b = 0.0037 \times 6 + 0.0033 \times 5 + 0.0006 (3 + 0.5) = 0.0408,$$

$$a = 41.205,$$

$$b = 0.0204,$$

$$t = \frac{-41.205 + \sqrt{(41.205)^2 + 4 \times 0.0204 \times 33600}}{2 \times 0.0204} = 3153^\circ.$$

TABLICA X.

Temperatura wybuchu.

| | |
|----------------------------------|-------------------|
| Żelatyna wybuchowa | 3540 ^o |
| Nitrogliceryna | 3150 ^o |
| Dynamit okrzemkowy | 3000 ^o |
| Proch nitroglicerynowy | 2900 ^o |
| Bawełna strzelnicza | 2710 ^o |
| Proch nitrocelulozowy | 2400 ^o |
| „Bezpieczny“ materiał wybuchowy | 2120 ^o |
| Kwas pikrynowy | 2430 ^o |
| Proch czarny | 2770 ^o |
| Azotan amonu | 2120 ^o |
| Rtęć piorunująca | 3530 ^o |

§ 22. Ciśnienie produktów gazowych, wywiązanych podczas rozkładu wybuchowego, obliczamy na podstawie ogólnych praw

gazowych, znając objętość gazów, temperaturę, oraz przebieg reakcji chemicznej.

Jak wiadomo z praw Boyle - Mariotte'a oraz Gay Lussaca, pomiędzy ciśnieniem, objętością i temperaturą gazów doskonałych, zachodzi stosunek następujący:

$$p \cdot v = \text{stałe}$$

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \times (1 + \alpha t)$$

wprowadzając temperaturę bezwzględną $T = 273 + t$

$$p \cdot v = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T.$$

ponieważ wyraz $\frac{p_0 v_0}{273}$ ma wartość stałą oznaczaną R ,

$p \cdot v = R \cdot T$, otrzymujemy wzór Clapeyrona.

Celem obliczenia ciśnień podczas wybuchu wprowadzono do tych wzorów dwa dodatkowe pojęcia:

1) *ciśnienia właściwego* f , jest to ciśnienie jednostki wagowej materiału wybuchowego w jednostce objętości:

$$f = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot T,$$

ponieważ $p_0 = 1 \text{ atm.} = 1.033 \text{ kg/cm}^2$

$$f = \frac{1.033 \cdot v_0 \cdot T}{273} \text{ kg/cm}^2.$$

Ciśnienie właściwe nosi często nazwę „siły” (force) materiału wybuchowego, jest to charakterystyczna stała, obliczana dla wszystkich materiałów narówni z właściwą objętością gazów i potencjałem,

2) *gęstości ładunku* Δ ; jak już mówiliśmy, jest to stosunek ciężaru materiału wybuchowego w gramach W , do objętości przestrzeni reakcyjnej V w cm^3 :

$$\Delta = \frac{W}{V}$$

Wprowadzając te dwie wartości do równań gazowych, obliczamy maksymalne ciśnienie podczas wybuchu materiału, którego znamy siłę f , ciężar W i objętość przestrzeni, w której zachodzi wybuch V :

$$p = f \frac{W}{V} = f \cdot \Delta$$

Ponieważ w wysokich ciśnieniach gazy odstępują od praw Boyle'a i Gay Lussaca, wprowadzono pojęcia siły materiału wybuchowego i gęstości ładunku do uproszczonego równania Van der Waalsa:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - a}$$

gdzie a jest stałą t. zw. „co volume“, wyrażającą nie ścieśnioną objętość gazów i wynoszącą według pomiarów Amagat 0.001 v_0 . Wprowadzając do tego równania f i Δ , otrzymamy:

$$p = \frac{f \Delta}{l - a \Delta}$$

wzór Noble'a i Abela.

Ci dwaj badacze wyprowadzili powyższy wzór w r. 1880 z wzorów Mariotte'a i Gay Lussaca, przyczem współczynnik a odnosił się do pozostałości stałych po wybuchu. Obecnie, o ile po wybuchu takie pozostają, należy ich objętość dodać do a , które otrzymuje wówczas wartość a_1 .

Tablica XI podaje objętość cząsteczki gramowej związków stałych, spotykanych najczęściej w pozostałościach po wybuchach, w stosunku do temperatur i ciśnień odpowiednich.

TABLICA XI.

| CIAŁO | Obj. cząstecz. gram. w l |
|-------------------|-----------------------------|
| K_2CO_3 . . . | 0.062 |
| Na_2CO_3 . . . | 0.043 |
| K_2SO_4 . . . | 0.066 |
| Na_2SO_4 . . . | 0.054 |
| K_2S | 0.037 |
| Na_2S | 0.026 |
| KCl | 0.038 |
| NaCl | 0.027 |
| SiO_2 | 0.023 |
| Al_2O_3 | 0.021 |

Tablica XII podaje maksymalne ciśnienia, otrzymane przy różnej gęstości ładunku z różnych materiałów wybuchowych.

TABLICA XII.
Ciśnienie maksymalne atm/cm²

| Δ | Proch czarny | Nitroglliceryna | Nitroceluloza | Kwas pikrynowy | Azotan amonu | Rtęć piorunująca |
|----------|--------------|-----------------|---------------|----------------|--------------|------------------|
| 0.1 | 336 | 1098 | 1061 | 983 | 542 | 468 |
| 0.2 | 708 | 2351 | 2343 | 2174 | 1217 | 966 |
| 0.3 | 1123 | 3847 | 3921 | 3650 | 2077 | 1501 |
| 0.4 | 1587 | 5640 | 5912 | 5523 | 3211 | 2072 |
| 0.5 | 2112 | 7829 | 8502 | 7982 | 4779 | 2686 |
| 0.6 | 2708 | 10560 | 12000 | 11350 | 7082 | 3347 |
| 0.7 | 3393 | 14060 | 17020 | 16240 | 10800 | 4062 |
| 0.8 | 4201 | 21520 | 24810 | 24030 | 17870 | 4952 |
| 0.9 | 5126 | 25270 | 38500 | 38310 | 36250 | 5683 |
| 1.0 | 6236 | 35010 | — | — | — | 6602 |
| 1.2 | 9255 | — | — | — | — | 8726 |
| 1.4 | 14130 | — | — | — | — | 11320 |
| 1.6 | 29340 | — | — | — | — | 14560 |
| 1.8 | — | — | — | — | — | 18790 |
| 2.0 | — | — | — | — | — | 24350 |
| 2.4 | — | — | — | — | — | 43970 |

TABLICA XIII.
Ciśnienia statyczne i dynamiczne według Bichela.

| MATERIAŁ WYBUCHOWY | Gęstość | Temperatura wybuchu °C | Prędkość detonacji m/sek. | CIŚNIENIE STATYCZNE $P_s = P_o \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ Kg/cm ² | CIŚNIENIE DYNAMICZNE. $P_d = \frac{m v^2}{2}$ Kgm/sek |
|---------------------------------|---------|------------------------|---------------------------|---|---|
| 1. Proch czarny | 1.04 | 2537 | 300 | $409 \left(1 + \frac{2537}{273}\right) = 4209$ | $\frac{1 \times 300^2}{2 \times 9.81} = 4658$ |
| 2. Żelatyna wybuchowa | 1.63 | 3216 | 7700 | $1393 \left(1 + \frac{3216}{273}\right) = 17803$ | $\frac{1 \times 7700^2}{2 \times 9.81} = 3021916$ |
| 3. Dynamit okrzemkowy | 1.58 | 2999 | 6818 | $1055 \left(1 + \frac{2999}{273}\right) = 12644$ | $\frac{1 \times 6818^2}{2 \times 9.81} = 2369272$ |
| 4. Bawełna strzelnicza | 1.25 | 2380 | 6383 | $1145 \left(1 + \frac{2380}{273}\right) = 11127$ | $\frac{1 \times 6383^2}{2 \times 9.81} = 2076589$ |
| 5. Kwas pikrynowy | 1.55 | 2498 | 8183 | $1298 \left(1 + \frac{2498}{273}\right) = 13175$ | $\frac{1 \times 8133^2}{2 \times 9.81} = 3412920$ |
| 6. Trójnitrotoluen | 1.55 | 2142 | 7618 | $1400 \left(1 + \frac{2142}{273}\right) = 12384$ | $\frac{1 \times 7618^2}{2 \times 9.81} = 2957896$ |

§ 23. Inaczej ujmując zagadnienie ciśnienia podczas wybuchu Bichela, który dzieli je na ciśnienie statyczne p_s oraz dynamiczne p_d .

Ciśnienie statyczne wyraża on przez wzór ogólny dla ciśnienia gazów w temperaturze t (podczas wybuchu),

$$p_s = p_0(1 + \alpha t),$$

zaś ciśnienie dynamiczne przez wzór na żywą siłę ruchu,

$$P_d = \frac{m v^2}{2}$$

gdzie m jest to masa materiału wybuchowego = $\frac{\text{ciężar}}{9.81}$
 v — prędkość detonacji.

Wartości ciśnienia statycznego i dynamicznego, obliczone według wzorów proponowanych przez Bichela, podane są w tablicy XIII. Obliczenie ciśnienia statycznego opiera się na wzorze ogólnie przyjętym dla ciśnień gazów w temperaturze t , zaś ciśnienie dynamiczne byłoby wprost proporcjonalne do kwadratu prędkości detonacji, czego jednak doświadczenia bynajmniej nie potwierdzają.

§ 24. Widzimy, że obliczenie pracy dokonanej przez rozkład kruszącego materiału wybuchowego napotyka na trudności, których dotychczas nie pokonano. W procesie wybuchowym mamy połączone zjawisko fizyczne, jakim jest fala detonacji, o niezmiernie szybkim przebiegu, ze zjawiskiem chemicznym rozkładu materiału wybuchowego. Te dwa zjawiska razem tworzą wybuch, nagłe wyładowanie energii, dla obliczenia której należy uwzględnić, prócz zwykłych danych, określających statyczne przemiany energetyczne, również pojęcia szybkości detonacji i siły kruszącej. Z różnych prób, czynionych w tym celu, na uwzględnienie zasługuje wzór Kasta, który wprowadza do obliczeń *spółczynnik skruszenia* B (Brisanzwert).

Według Kasta:

$$B = f \cdot \Delta \cdot V,$$

gdzie f jest to ciśnienie właściwe,

Δ gęstość ładunku,

V prędkość detonacji,

wprowadzając zaś wartość dla f ,

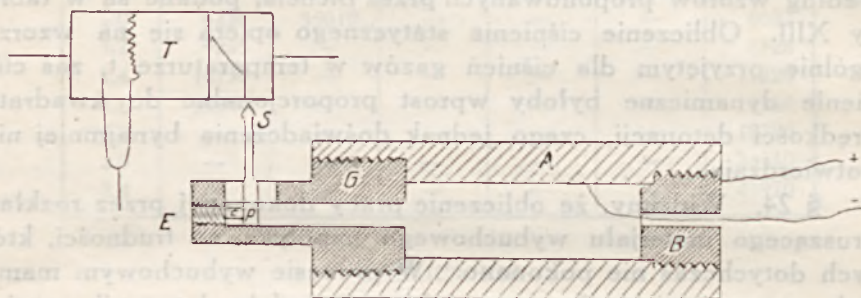
$$B = 1.033 \times v_0 \frac{T}{273} \times \Delta \times V.$$

Kast uważa, że wzór ten określa siłę kruszącą, tak dla prochów jak też dla wybuchowych materiałów kruszących.

§ 25. Vieille dokonywał bezpośrednich pomiarów ciśnienia podczas wybuchu w bombie manometrycznej. Doświadczenia jego

pozwołyły nie tylko mierzyć ciśnienie maksymalne, lecz również obserwować szybkość wzrostu ciśnienia, dzięki pomysłowo urządzonemu aparatowi rejestrującemu (patrz rys. 6).

Bomba A mieści ładunek materiału wybuchowego, który pobu-
dza się przez B. Przez tłok stalowy p ciśnienie gazów zgniata cy-
linder miedziany c—kreszer (*crusher*). Tłok p, zaopatrzone w piórko,
które na obracającym się bębnie T odnotowuje stopniową deforma-
cję kreszera. Ogólne zgniecenie kreszera określa po zmie-
rzeniu ciśnienie maksymalne, przebieg krzywej na bębnie, szyb-
kość wzrostu ciśnienia. Urządzeniem kreszerowem posługujemy
się zawsze dla oznaczenia ciśnień podczas strzału.



Rys. 6.

ROZDZIAŁ V.

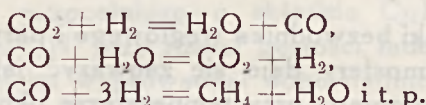
Gazy podczas i po wybuchu.

§ 26. Gazowe produkty, wywiązane podczas reakcji wybu-
chowej, przenoszą energię uwolnioną na najbliższe otoczenie. Gazy
te są, jak wiemy, najczęściej produktami spalania materiału. Zwy-
kle składają się one z bezwodnika węglowego, pary wodnej,
azotu, czasami z tlenku węgla, wodoru, metanu, rzadziej z tlen-
ków azotu, tlenu, amoniaku, cjanu, acetyleny lub siarkowodoru
Niektóre z tych gazów są jeszcze palne, pomieszane z powie-
trzem tworzą mieszaniny wybuchowe, a zapalenie się takich mie-
szanin często obserwowano. Jedne z gazów są trujące, co rów-
nież nie zawsze jest pożądane, inne wreszcie posiadają właści-
wości redukujące.

Jaki skład chemiczny ma ta mieszanina gazów podczas wy-
buchu, t. j. w chwili osiągnięcia maksymalnego ciśnienia i tem-
peratury, nie wiemy, gdyż poznajemy go po przywróceniu równo-
wagi układu, spadku ciśnienia i temperatury. Wówczas dopiero
możemy dokonać analizy gazów po wybuchu. Jeżeli jednakże

materiał wybuchowy zawiera dostateczną ilość tlenu, aby całkowicie utlenić spalony węgiel i wodór, to bezwątpienia utworzy się wyłącznie dwutlenek węgla, para wodna i azot. Możemy przypuszczać, że te trzy gazy, nawet w bardzo wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, nie wchodzi z sobą w reakcje. Do materiałów wybuchowych tej kategorii należą: nitrogliceryna, azotan amonu i proch czarny, sporządzony w odpowiedniej proporcji.

Inaczej przedstawia się skład gazów podczas wybuchu, jeżeli materiał nie zawiera dostatecznej ilości tlenu dla zupełnego utlenienia węgla i wodoru. Utlenienie tych pierwiastków będzie wówczas częściowe i powstaną mieszaniny CO_2 i CO obok H_2O i H_2 . Jaki stosunek i proporcja między temi gazami istnieje w chwili maksymalnego ciśnienia i temperatury, nie wiemy, możemy natomiast z wszelkiem prawdopodobieństwem przypuszczać, że wchodzi one pomiędzy sobą w reakcje, np.



§ 27. Vieille i Sarrau dokonali kilku analiz gazów po wybuchu materiałów, zawierających niewystarczającą do zupełnego spalania ilość tlenu, i stwierdzili, że w zależności od ciśnienia skład gazów bywa różny. Wyniki tych analiz z wybuchów, otrzymane przy różnej gęstości ładunku, podane są niżej.

TABLICA XIV.

Gazy po wybuchu nitrocelulozy (bez wody i azotu).

| | GĘSTOŚĆ ŁADUNKU | | | |
|---------------------|-----------------|-------|-------|-------|
| | 0.0098 | 0.023 | 0.2 | 0.3 |
| CO_2 . . . | 21.71 | 24.89 | 28.66 | 30.35 |
| CO . . . | 49.31 | 42.77 | 37.08 | 34.22 |
| CH_4 . . . | 0.0 | 0.14 | 0.52 | 1.62 |
| H_2 . . . | 12.66 | 16.05 | 18.42 | 17.36 |

TABLICA XV.

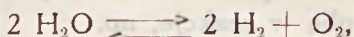
Gazy po wybuchu kwasu pikrynowego (bez wody i azotu).

| | GĘSTOŚĆ ŁADUNKU | | |
|---------------------|-----------------|-------|-------|
| | 0.1 | 0.2 | 0.5 |
| CO_2 . . . | 7.61 | 15.40 | 20.55 |
| CO . . . | 61.56 | 54.34 | 48.80 |
| CH_4 . . . | 1.19 | 5.75 | 7.83 |
| H_2 . . . | 12.52 | 6.31 | 3.06 |

Widzimy, że ilość utworzonego bezwodnika węglowego zwiększa się wraz z ciśnieniem, natomiast ilość tlenku węgla maleje, ilość wodoru zwiększa się do pewnej granicy, natomiast wytwarza się coraz więcej metanu.

Opierając się na tych analizach, Vieille i Sarrau wypowiedzieli twierdzenie, że w wypadkach niezupełnego utlenienia węgiel utlenia się przed wodorem, w stopniu tem większym, im ciśnienie jest wyższe.

§ 28. Pewien wpływ na skład chemiczny gazów po wybuchu ma również zjawisko dysocjacji. Wchodzą tutaj w grę głównie bezwodnik węglowy i para wodna, które przy wysokiej temperaturze mogą dysocjować:



Rozkład taki bezwodnika węglowego i pary wodnej pod ciśnieniem jednej atmosfery daje się zauważyć, jak stwierdzili Nernst i Wartenberg, dopiero przy temperaturze około 2000°. Doświadczenia i obliczenia tych badaczy wykazały, że na zjawisko dysocjacji związków gazowych, oprócz temperatury, znaczny wpływ ma również ciśnienie, które jednakże działa hamująco.

TABLICA XVI.

Wpływ ciśnienia na przebieg dysocjacji pary wodnej.

| T. | 10 atm. | 1 atm. | 0.1 atm. | 0.01 atm. |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1000 | $1,39 \cdot 10^{-5}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $6,46 \cdot 10^{-5}$ | $1,39 \cdot 10^{-4}$ |
| 1500 | $1,03 \cdot 10^{-2}$ | $2,21 \cdot 10^{-2}$ | $4,76 \cdot 10^{-2}$ | 0,103 |
| 2000 | 0,273 | 0,588 | 1,26 | 2,70 |
| 2500 | 1,98 | 3,98 | 8,16 | 16,6 |

TABLICA XVII.

Wpływ ciśnienia na przebieg dysocjacji bezwodnika węglowego.

| T. | 10 atm. | 1 atm. | 0,1 atm. | 0,01 atm. |
|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1000 | $7,31 \cdot 10^{-6}$ | $1,58 \cdot 10^{-5}$ | $3,40 \cdot 10^{-5}$ | $7,31 \cdot 10^{-5}$ |
| 1500 | $1,88 \cdot 10^{-2}$ | $4,06 \cdot 10^{-2}$ | $8,72 \cdot 10^{-2}$ | 0,188 |
| 2000 | 0,818 | 1,77 | 3,73 | 7,88 |
| 2500 | 7,08 | 15,8 | 30,7 | 53,0 |

Tablice te wskazują stopień dysocjacji t. zn. ilość cząsteczek H_2O i CO_2 , które rozpadły się przy danej temperaturze (bezwzględnej) i danym ciśnieniu, podług podanych reakcyj. Naprzykład przy 2500° pod ciśnieniem 10 atmosfer rozpada się $7,08\%$ CO_2 na tlenek węgla i tlen.

Ponieważ wzrost ciśnienia podczas detonacji jest szybki, osiągnięte maksimum bardzo wysokie i znacznie przewyższa granice ciśnienia, objęte powyższymi badaniami, możemy przypuszczać, że takie warunki nie sprzyjają zjawisku dysocjacji i że ona większej roli nie odgrywa.

§ 29. Widzieliśmy, że przebieg reakcji wybuchowej często zależy od ciśnienia. Ponieważ na podstawie reakcji wybuchowej obliczyliśmy różne stałe fizyczne podczas i po wybuchu, do tych obliczeń należy odnosić się krytycznie, o ile nie są potwierdzone w drodze doświadczalnej.

Noble pobudzał nitrocelulozę o składzie $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$, czyli zawierającą $13,2\%$ N, przy różnej gęstości ładunku i z analizy gazów po wybuchu wyprowadzał odpowiednie równanie dla rozkładu oraz obliczał ciepło reakcji. Wyniki tych doświadczeń były bardzo różne.

TABLICA XVIII.

Doświadczenia Noble'a.

| Gęstość ładunku | S K Ł A D G A Z Ó W | Ciepło reakcyj w kal. |
|-----------------|---|-----------------------|
| 0.05 | $30 CO_2 + 71 CO + 41 H_2 + CH_4 + 35 H_2O + 22 N_2$ | 820 |
| 0.15 | $35 CO_2 + 67 CO + 39 H_2 + 3 CH_4 + 34 H_2O + 22 N_2$ | 825 |
| 0.30 | $47 CO_2 + 57 CO + 29 H_2 + 13 CH_4 + 32 H_2O + 22 N_2$ | 900 |
| 0.50 | $63 CO_2 + 42 CO + 16 H_2 + 20 CH_4 + 37 H_2O + 22 N_2$ | 1000 |

Doświadczenia te potwierdziły fakty, obserwowane przez Vieille'a, t. j. im wyższe jest ciśnienie, tem więcej tworzy się w gazach powybuchowych metanu i bezwodnika węglowego, kosztem tlenku węgla i wodoru.

ROZDZIAŁ VI.

Plómiem podczas wybuchu. Działanie wybuchu na odległość.

§ 30. Zjawisko płomienia towarzyszy każdemu wybuchowi. Zjawisko to byłoby bez znaczenia praktycznego, gdyby nie potwierdzony fakt, że od długości płomienia i czasu jego trwania

zależy bezpieczeństwo materiału wybuchowego względem gazu kopalnianego. Płomienie są również niepożądanym objawem podczas strzałów artylerji, gdyż wskazują pozycję dział nieprzyjacielowi. Dlatego zwalczanie i zmniejszanie płomienia podczas wybuchu odbywa się w różnych celach i według różnych sposobów.

Badania płomieni dokonywa się na drodze fotograficznej i kinematograficznej. Stwierdzono, że płomień może mieć różny charakter. Materiały wybuchowe, osiągające wysoką temperaturę podczas wybuchu np. wszelkie dynamity, dają płomień wielkich wymiarów i długotrwały, około 0,2 sek. Pochodne saletry amonowej dają płomień mały i krótkotrwały, należą tutaj „bezpieczne” materiały wybuchowe. Wreszcie materiały wybuchowe, zawierające nitrocelulozę jako główny składnik, a więc prochy bezdymne, a także nitrozwiazki aromatyczne, dają często płomień podwójny, najpierw mały krótkotrwały, po nim zaś wielki i długotrwały. Ten drugi jest prawdopodobnie wynikiem spłonienia palnych gazów powybuchowych; należy tu zaliczyć także płomień wylotowy, po strzale z działa.

Do zwalczania płomienia wybuchowego w górniczych materiałach i celem powiększenia ich bezpieczeństwa względem zapalenia gazu kopalnianego, zastosowano środki obniżające temperaturę gazów powybuchowych. Jako domieszki dodaje się w tym celu różne sole o dużej zawartości wody krystalizacyjnej, lub dające dużo lotnych niepalnych gazów. Do rozpatrzenia materiałów wybuchowych pod względem bezpieczeństwa powrócimy w części szczegółowej. Celem otrzymania prochów bezpłomiennych dodaje się chlorku sodu lub potasu, szczawianu amonu i t. p. domieszek, które podczas wybuchu ulegają rozpyleniu i tłumią płomienie.

§ 31. Energia kinetyczna, wytworzona przez rozkład wybuchowy, udziela się ośrodkowi, w którym wybuch zachodzi, najczęściej powietrzu i ziemi. To przeniesienie się energii polega w swem pierwszym stadium na ściśnieniu najbliższych warstw ośrodka, poczem niezwłocznie następuje rozrzedzenie. W ten sposób powstaje falista, ruch ośrodka, polegający na kolejnych zgęszczeniach i rozrzedzeniach; ruch ten, jeżeli ośrodek jest zupełnie jednolity, rozchodzi się w kierunku promieni kuli od środka, w którym znajduje się źródło wybuchu.

Berthelot nazwał to zjawisko *fizyczną falą wybuchu*, jako dalszy ciąg fali chemicznej detonacji. Prędkość fali fizycznej na powierzchni materiału wybuchowego i w chwili powstania równa się prędkości detonacji, potem prędkość ta szybko maleje, jest

jednakże pewien czas większa od prędkości fali rozchodzenia się głosu, w który ostatecznie zawsze przechodzi.

Wszystkie skutki rozkładu wybuchowego, które widzi się i odczuwa w pewnej odległości od źródła wybuchu, polegają na uderzeniu fizycznej jego fali. Dlatego nazywa się ona również często *uderzeniem wybuchu*.

Obserwacje działań fizycznej fali wybuchu pozwalają łatwo dostrzec, że działa ona w dwóch wręcz przeciwnych kierunkach. Tłumaczy się to kolejno następującymi zgęszczeniami i rozrzedzeniami ośrodka—co potwierdza przypuszczenie o ruchu falistym— a nie siłą działającą w jednym kierunku, jak np. wiatr. Szybkość ruchu fali fizycznej zależy od wielkości ładunku i w miarę odległości, według Berthelota, zmniejsza się w stosunku 2-ej potęgi.

Więcej światła na to zjawisko rzuciły badania Vieille'a, który posługiwał się następującym urządzeniem.

W grubościennych szklanych rurach różnej długości pobudzał spłonki o zawartości 0.63 g piorunianu rtęci. Na obu końcach rur oraz w różnych odstępach na rurze, umieszczał tłoki, poddające się pod najmniejszym ciśnieniem; ruch tłoka przenosił, przy pomocy specjalnego mechanizmu, graficznie, na obracający się bęben.

W ten sposób zmierzył Vieille prędkość uderzenia wybuchu w powietrzu.

T A B L I C A XIX.

| Odległość od źródła wybuchu cm. | Prędkość fali fizycznej m/sek. |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| 32.6 | 1073 |
| 53.2 | 1015 |
| 131.1 | 969 |
| 235.9 | 821 |
| 386.4 | 575 |

Szybkość uderzenia wybuchu jest, jak widzimy, znacznie większa od szybkości ruchu fali dźwięku, która w powietrzu wynosi w przybliżeniu 340 m/sek. Tej szybkości uderzenie wybuchu, według Vieille'a, nabiera przy ilości 0.63 g piorunianu rtęci, w odległości 16 m od źródła.

Zmieniając wielkość ładunku piorunianu Vieille otrzymywał inną szybkość i z 0.04 g w odległości 113 cm oznaczył ją 524 m/sek.

Również zmieniając ośrodek i ciśnienie, otrzymywał Vieille zawsze inną prędkość.

TABLICA XX.

| Szybkość uderzenia wybuchu w odległości 113 cm. | W wodzie m'/sek. | W powietrzu m'/sek. | W bezwod. węgł. m/sek. |
|---|------------------|---------------------|------------------------|
| 1 atm. ciśnienia | 2104 | 1041 | 814 |
| 22 „ „ | 1555 | 576 | 363 |
| Szybkość fali dźwięku | 1319 | 340 | 281 |

W 1905 r. francuska komisja badań materiałów wybuchowych dokonała doświadczeń na większą skalę, posługując się czułymi aparatami sejsmograficznymi i pobudzając większe ilości materiału wybuchowego.

Ważniejsze wyniki tych doświadczeń podajemy niżej.

TABLICA XXI.

| MATERJAŁ WYBUCHOWY | Odległość od źródła m | Srednia prędkość uderzenia wybuchu m'/sek. |
|----------------------------------|-----------------------|--|
| 100 kg kwasu pikrynowego | 0—20 | 638 |
| „ „ „ „ | 20—40 | 379 |
| „ „ „ „ | 40—60 | 357 |
| 150 kg cheddytu | 0—20 | 590 |
| „ „ „ „ | 20—40 | 413 |
| „ „ „ „ | 40—60 | 360 |
| 300 kg prochu czarnego | 0—20 | 530 |
| „ „ „ „ | 20—40 | 380 |
| „ „ „ „ | 40—60 | 360 |

§ 32. Znacznie trudniejsze jest zmierzenie energii uderzenia wybuchu. Jeżeli wybuch ma miejsce na powierzchni ziemi, od razu wchodzić muszą w rachubę dwa różne ośrodki, powietrze i ziemia, w następstwie dwa różne oddziaływania wtórne, wzajemne potęgowanie się lub osłabianie fal. Celem uniknięcia tych komplikacji przy wybuchu w dwóch ośrodkach, Abbot wykonał doświadczenia w wodzie.

Abbot umieścił w morzu, w różnych odległościach od miny na pływakach, sześć urządzeń kruszerowych, zaopatrzonych w cylinderki z ołowiu. Cylinderki te były zdeformowane wskutek uderzenia wybuchu, rozchodzącego się w wodzie.

Jak należało oczekiwać, wybuch rozszedł się we wszystkich kierunkach z równą siłą, zmniejszając się odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu odległości. Jednakże stopień deformacji cylinderków ołowianych nie był wprost proporcjonalny do wielkości ładunku, a zdwojenie ładunku materiału wybuchowego nie podwajało deformacji, lecz zwiększało ją mniej więcej o $\frac{1}{4}$.

Abbot na podstawie szeregu doświadczeń wyprowadził dla energii uderzenia E wzór następujący:

$$E = \frac{m\sqrt{P}}{d^2}$$

w którym m — liczba stała dla każdego materiału wybuchowego,
 P — waga materiału wybuchowego,
 d — odległość od źródła wybuchu.

Wzór Abbota tyczy się przedewszystkiem wybuchu w wodzie, w której, jako w ośrodku bardzo mało ściśliwym, przebieg uderzenia wybuchu i sam charakter fizycznej fali mogą być zupełnie inne, niż w gazach.

§ 33. Określenie wysokości energii uderzenia wybuchu jest ważne z tego względu, że może ono pobudzać inne materiały wybuchowe w bliższym lub dalszym sąsiedztwie. Ten rodzaj pobudzenia nazywamy *pobudzeniem przez wpływ*. Uderzenie wybuchu szerzy zniszczenie na większej lub mniejszej przestrzeni. Przy zakładaniu fabryk oraz magazynów z materiałami wybuchowymi wprowadzono pojęcie t. zw. strefy niebezpiecznej; jest to przestrzeń, którą należy zostawić niezabudowaną wokoło niebezpiecznego budynku; odległość d , w której uderzenie wybuchu może być jeszcze groźne dla zabudowań, oblicza się według wzoru:

$$d = m\sqrt{P}$$

gdzie m jest to współczynnik „niebezpieczeństwa“ materiału wybuchowego, P — jego ciężar.

CZĘŚĆ SZCZEGÓŁOWA.

I.

Wstęp. — Nieorganiczne mieszaniny i związki wybuchowe.

Wstęp. Przemysł materiałów wybuchowych łączy się ściśle z przemysłem chemicznym ze względu na surowce i artykuły pomocnicze, które zużytkowuje. Szczególnie ścisły związek istnieje z chemicznym przemysłem nieorganicznym, t. zw. wielkim i z przemysłem węglowo-przetwórczym.

Przemysł węglowo-przetwórczy dostarcza produktów dystrylacji smoły węglowej, benzenu, toluenu, fenolu, krezolu i naftalenonu, potrzebnych do otrzymania odpowiednich nitrozwiązków kruszących. O wielkiem znaczeniu tej gałęzi przemysłu chemicznego dla fabrykacji wojennych materiałów wybuchowych będziemy mówili w jednym z następnych rozdziałów, jak również o trudnościach, jakie wyłoniły się w krajach wojujących, które nie rozwinęły u siebie tej produkcji.

Równie ważnym jest wielki przemysł chemiczny nieorganiczny, który wyrabia dla fabryk materiałów wybuchowych kwas siarkowy i azotowy oraz różne sole. W związku bliskim z fabrykacją materiałów wybuchowych pozostaje przemysł tłuszczowy, dostarczający — gliceryny, fermentacyjny — alkoholu i eteru, przetwórczo-drzewny — acetonu.

Do niezbędnych surowców, sprowadzanych do Europy, należy zaliczyć bawełnę, a doniedawna również całkowicie saletrę.

Wielki przemysł chemiczny nieorganiczny stanowi gałąź przemysłu, której zadanie i istnienie w normalnych warunkach nie opiera się bynajmniej na produkowaniu artykułów pomocniczych dla fabryk materiałów wybuchowych. Kwas siarkowy, jeden z najważniejszych wytworów wielkiego przemysłu chemicznego, w normalnych warunkach prawie w $\frac{3}{4}$ produkcji jest przeznaczony do wyrobu superfosfatów, reszta na inne pokojowe przetwory przemysłu chemicznego doskonalszego, a w tem tylko pewna część na cele związane z nitracją dla otrzymania ciał wybu-

chowych. Podobnie, chociaż w innym stosunku, przedstawia się fabrykacja i zużycje kwasu azotowego; jest to artykuł niezbędny do wyrobu różnych azotanów oraz nitrozwiązków, dających w dalszym ciągu barwniki, których produkcja w normalnych warunkach również więcej konsumuje kwasu azotowego niż fabrykacja nitrozwiązków wybuchowych.

Nie należy jednakże zapominać w ocenianiu produkcji kwasów, że fabrykacja materiałów wybuchowych prowadzi zwykle do wytwarzania pochodnych jak najdalej nitrowanych, wymaga więc ona prawie zawsze kwasów o jak najwyższem stężeniu. Tak np. kwas siarkowy komorowy, używany do wyrobu superfosfatów, do ewentualnej produkcji materiałów wybuchowych nie ma wcale znaczenia, również kwas azotowy w stężeniu 50—60% ma szczupłe i tylko ograniczone znaczenie. Miarodajną więc jest nie ogólna krajowa produkcja kwasów nitrujących, ale ich produkcja w stanie stężonym, względnie możność stężania.

Najważniejszym surowcem do produkcji kwasu siarkowego jest dwusiarczek żelaza czyli piryt. Mineral ten wydobywa się w Hiszpanji, Norwegji i na Uralu; inne pomniejsze złoża mają znaczenie wyłącznie miejscowe. Złoża uralskie zaczęto eksploatować na większą skalę podczas ostatniej wojny, co miało ogromne znaczenie dla Rosji, która przed wojną sprowadzała dużo piritów.

Z innych surowców są ważne blenda cynkowa—podczas wyprażania jej siarka spala się na dwutlenek, który obecnie na mocy przepisów prawnych musi być przerobiony—następnie siarka elementarna i t. zw. masa pogazowa Laminga. Podczas wojny wszczęto w Niemczech próby otrzymywania kwasu siarkowego z gipsu. Podział tych surowców pomiędzy państwami wojującymi nie był równy. Koalicja posiadała największe złoża piritu i zamknęła ich dowóz do Niemiec, które były zmuszone do korzystania z mało wartościowych piritów krajowych, blendy cynkowej, masy pogazowej i walczyły z brakiem kwasu siarkowego.

Szczegółowy opis fabrykacji kwasu siarkowego przekracza ramy technologii materiałów wybuchowych, ale ponieważ, jak już wspomnieliśmy, tylko kwas siarkowy o odpowiedniem stężeniu ma znaczenie dla tej fabrykacji, zatrzymamy się krótko nad sposobami obecnemi stężania i kontaktową metodą fabrykacji, która pozwala odrazu fabrykować kwas o pożądanem stężeniu.

Metoda kontaktowa fabrykacji kwasu siarkowego była opracowana naukowo i technicznie przez Knietzaha, chemika badenkiej fabryki sody i aniliny, w początku bieżącego stulecia. Obecnie mamy kilka sposobów metody kontaktowej, różniących

się urządzeniem aparatów oraz rodzajem kontaktu. Można je podzielić na dwa rodzaje, o kontakcie pojedynczym i podwójnym. W pierwszym (sposób badeńskiej fabryki, Tentelejew¹⁾, Grillot-Schröder) masa kontaktowa składa się z czerni platynowej, narzuconej na azbeście lub innym niepalnym materiale, w drugim, (sposób fabryk chemicznych w Mannheimie) pierwszy kontakt t. zw. żelazny, w którym około $\frac{2}{3}$ dwutlenku siarki przechodzi w trójtlenek, jest wypełniony Fe_2O_3 (wypałki grubego pirytu), następnie gazy po przejściu chłodnic, absorpcji i filtrów, przechodzą do kontaktu platynowego, w którym utlenienia się pozostała $\frac{1}{3}$ dwutlenku.

Metody fabrykacji oleum pod względem stężenia, czystości i wydajności produktu odbiegają od siebie ogromnie. W ostatnich latach przed wojną na pierwsze miejsce wysunął się sposób fabryki chemicznej Tentelejew, który zresztą jest opracowany w porozumieniu z fabryką badeńską. Pozwala on dzięki bardzo dobremu oczyszczaniu gazów produkować kwas prawie chemicznie czysty oraz zapewnia największą wydajność. W aparatach absorbcyjnych tego systemu do pochłaniania trójtlenku można użyć kwasu siarkowego słabego, np. komorowego i stężyć go od razu w oleum, a więc w kwas siarkowy w najpożądanej dla wszelkich nitracji postaci.

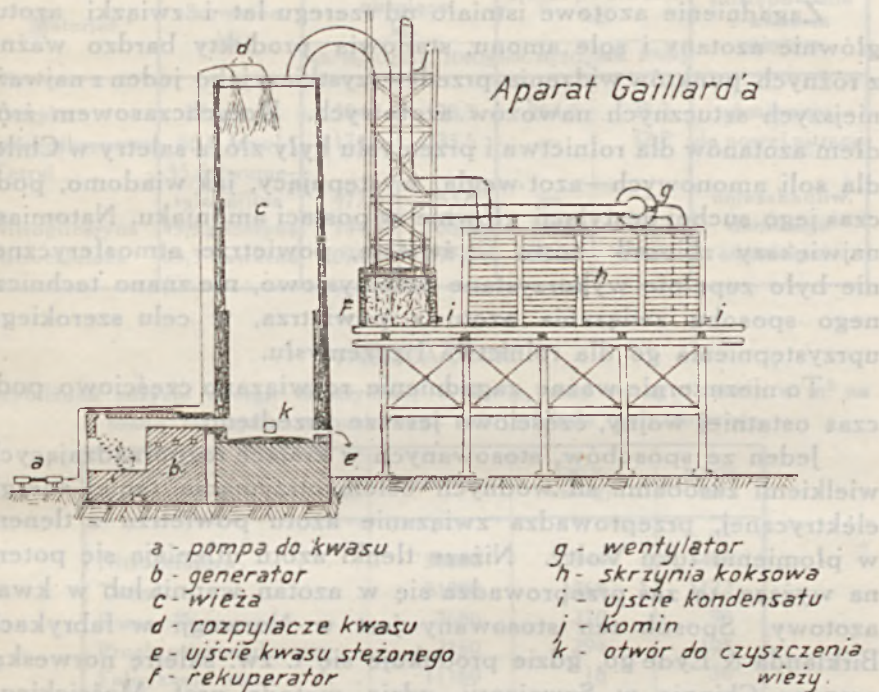
Kwas siarkowy komorowy, wieżowy, oraz wracający z denitracji, nie ma bezpośredniego zastosowania w fabrykacji materiałów wybuchowych i musi być stężony.

Aparaty stężania kwasu siarkowego do t. zw. 66⁰—Béaume'go były doniedawna robione z platyny, porcelany lub szkła. Dzisiaj aparaty z tych materiałów nie są używane wcale, a aparaty koncentracyjne do kwasu siarkowego wykonywa się ze specjalnej lawy wulkanicznej, zwanej „volvic-lawą”, wydobywanej w Pirenejach, oraz z materiałów podobnych. Lawa wulkaniczna okazała się dostatecznie odporna na działanie wysokich temperatur i gorącego, stężonego kwasu siarkowego. W aparatach z niej zrobionych można było słaby kwas poddać bezpośredniemu zetknięciu z gorącymi gazami spalinowymi. Dla produkcji kwasu siarkowego było to niezmiernie ważne, rozwiązało to sprawę jego stężania.

Największym powodzeniem cieszą się aparaty systemów Kesselera i Gaillarda, a szczególnie ten ostatni (rys. 7). Jest to wieża z lawy wulkanicznej, o wysokości 16—18 m, do której z góry wprowadza się słaby kwas siarkowy, rozpylony pod ciśnieniem

¹⁾ Fabryka chemiczna w Piotrogradzie.

przez specjalne ołowiane rozpylacze, a z dołu wchodzi gorące gazy, z pieca generatorowego, o temperaturze 700—900°. Wystarcza parę sekund, które potrzebują rozpylone kropelki kwasu do opadnięcia na spód wieży, aby stężał on do 95—97% H_2SO_4 . Kwas o tem stężeniu może już służyć do przygotowania pewnych mieszanin nitrujących oraz do wyrobu kwasu azotowego z saletry chilejskiej.



Rys. 7.

Do fabrykacji drugiego składnika mieszanin nitrujących, t. j. kwasu azotowego, jedynym surowcem doniedawna była saletra z Chile. Stamtąd czerpały ją wszystkie państwa; pokłady te miały monopol światowy i służyły jako nawóz rolniczy oraz do wyrobu kwasu azotowego i różnych azotanów.

W imporcie na naczelnem miejscu stały Niemcy, przywożąc jej w ostatnim roku przed wojną około $\frac{3}{4}$ miliona tonn, co stanowiło prawie 40% ogólnej produkcji.

Wyrób kwasu azotowego z saletry chilejskiej uległ udoskonaleniu. Zastosowano instalacje, działające pod znacznie zmniejszonym ciśnieniem (Valentiner, Frietscher) albo pozwalające na ciągłość procesu (Uebel), również wykonano urządzenia kondensujące z odpornego na kwas azotowy stopu żelazo - krzemowego zamiast z kamionki, co wszystko uczyniło produkcję tańszą i wydajniejszą.

Nie trudno sobie wyobrazić co powinno byłoby nastąpić w Niemczech w chwili wprowadzenia przez państwa koalicyjne ścisłej blokady, nie bacząc na posiadane zapasy saletry, gdyby Niemcy pozostały nadal skazane wyłącznie na import jej z Chile i gdyby rząd nie przewidział zgóry tej możliwości, a nauka i przemysł nie potrafiły zaradzić groźnemu brakowi kwasu azotowego.

Zagadnienie azotowe istniało od szeregu lat i związki azotu, głównie azotany i sole amonu, stanowią produkty bardzo ważne z różnych punktów widzenia, przede wszystkim jako jeden z najważniejszych sztucznych nawozów azotowych. Dotychczasowym źródłem azotanów dla rolnictwa i przemysłu były złoża saletry w Chile, dla soli amonowych—azot węgla, występujący, jak wiadomo, podczas jego suchej destylacji głównie w postaci amonjaku. Natomiast największy zbiornik azotu w świecie, powietrze atmosferyczne, nie było zupełnie wykorzystane przemysłowo, nie znano technicznego sposobu związania azotu z powietrza, w celu szerokiego uprzystępnienia go dla rolnictwa i przemysłu.

To niezmiernie ważne zagadnienie rozwiązano częściowo podczas ostatniej wojny, częściowo jeszcze przedtem.

Jeden ze sposobów, stosowanych w krajach rozporządzających wielkimi zasobami sił wodnych celem otrzymania taniej energii elektrycznej, przeprowadza związanie azotu powietrza z tlenem w płomieniu łuku Volty. Niższe tlenki azotu utleniają się potem na wyższe, te zaś przeprowadza się w azotan wapnia lub w kwas azotowy. Sposób ten stosowany jest w Norwegii w fabrykach Birklanda & Eyde'go, gdzie produkuje się t. zw. saletrę norweską, oraz w Chippis w Szwajcarii, gdzie metodą prof. Mościckiego otrzymuje się odrazu wysoko procentowy kwas azotowy.

W drugim sposobie fabrykacji amonjak przeprowadza się metodą Kuhlmana w kwas azotowy, lub azotany. Łączy się on w jedną całość z syntezą amonjaku bezpośrednio z wodoru i azotu powietrza metodą Habera, lub syntezą pośrednią, przez rozkład cjanamidu wapnia. Sposób ten rozwinął się ogromnie w Niemczech.

W czasie blokady Niemcy, po odcięciu dowozu saletry chińskiej, skierowały cały wysiłek by otrzymać jak największe ilości amonjaku przez umiejętne wykorzystanie azotu węgla, ograniczając nieracjonalne jego spalanie i zastępując węgiel przez koks, gdzie tylko było można, oraz urządzając fabryki syntetycznego amonjaku sposobem Habera. Produkcja syntetycznego amonjaku bezpośrednia i pośrednia oraz utlenianie go na kwas azotowy rozwinęły się szybko. W 1917 r. ilość wyprodukowanych synte-

tycznych związków azotowych przewyższała w Niemczech import przedwojenny saletry *).

TABLICA XXII.

Zapotrzebowanie surowców celem otrzymania 100 kg materiału wybuchowego.

| Materiał | Surowiec kg. | Mieszanina nitrująca kg. | | Zwrot po nitracji kg. | | Postępowanie z kwasem zużytym |
|------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| | | mh. H ₂ SO ₄ | mh. HNO ₃ | mh. H ₂ SO ₄ | mh. HNO ₃ | |
| Trotyl | 57 toluen | 384,1 | 138,3 | 264,3 | 25,3 | denitracja |
| Kwas pikrynowy | 68,8 fenol | 174,6 | 233,5 | — | 32,7 | do nowej nitracji |
| Tetryl | 55,6 dwumetyloanilina | 477,6 | 283,6 | — | — | unieszkodliw. |
| Nitrogliceryna | 45,5 gliceryna | 144,4 | 108,8 | 137,2 | 14,4 | denitracja |
| Nitroceluloza | 63,3 bawełna | 2074,3 | 897,6 | 2024,4 | 792,6 | odświeżenie |

TABLICA XXIII.

Przybliżone zużycie energii elektrycznej w kw/g., pary w kg i wody w m³ na 1 tonnę materiału wybuchowego lub artykułu pomocniczego.

| Materiał wybuchowy, pomocniczy lub czynność | para kg | kw/g. energii | woda m ³ |
|--|---------|------------------|------------------------|
| Nitroceluloza | 30000 | 1944 | 498 |
| Tetryl | 31800 | 1368 | 1122 |
| Kwas pikrynowy | 7680 | 270 | 90 |
| Proch nitrocelulozowy | 2550 | 294 | 108 |
| Fabrykacja eteru | 11160 | 18 | 36 |
| Trotyl niekryształizowany | 20800 | 252 | 228 |
| „ kryształizowany | 27600 | 282 | 300 |
| Proch czarny | 5700 | 342 | 18 |
| Amonal | 2100 | 156 | 3,6 |
| Nitrogliceryna | 7920 | 120 | 270 |
| Dynamit żelat. | 3600 | 51 | 24 |
| Bezp. mat. wyb. | 1560 | 12 | 18 |
| Denitracja kwasów | 612 | 4,2 | 0,6 |
| Koncentr. „ | 510 | 27,6 | 6 |
| Kwas azotowy | 1020 | 36 | 17 |
| Kwas siarkowy (oleum Tentelejew) | 390 | 144 | 48 |

*) Zagadnienie azotowe oraz inne, wynikłe podczas wielkiej wojny, opisuje wyczerpująco E Kwiatkowski „Zagadnienia przemysłu chemicznego na tle wielkiej wojny”. Lwów 1923, nakładem Chemicznego Instytutu Badawczego.

Przykład ostatniej wojny wykazał znaczenie przemysłu chemicznego dla obrony państwa. Fabrykacja materiałów wybuchowych jest tylko ostatniem ogniwem w długim łańcuchu produkcji i wykańcza półprodukty, otrzymane z węgla w gazowniach i koksowniach oraz dystylarniach smoły węglowej, albo, jak bawełna, dowożone do Europy. Jako materiałów pomocniczych wymaga kwasów nitrujących, alkoholu, eteru i t. p. Państwo, pragnące uniezależnić swoją produkcję materiałów wybuchowych od różnych konjunktur politycznych i strategicznych, ma do rozwiązania zadanie trudne, gdyż chodzi tutaj o przemysł skomplikowany, wymagający wielkich kapitałów inwestycyjnych, a podczas pokoju pozornie bezużyteczny. Wszędzie jednak przemysł ten jest otoczony szczególną opieką i troskliwością rządów, gdyż stanowi jedną z najważniejszych podstaw obrony kraju.

Tablice XXII i XXIII podają, pierwsza zużycie materiału wyjściowego i kwasów nitrujących do fabrykacji najważniejszych środków wybuchowych, druga — spożycie pary, energii i wody. Dane te są zaczerpnięte z osobistej praktyki piszącego i stanowią średnie cyfry z miesięcznych notowań w ciągu dwóch lat. O ile liczby w tablicy pierwszej nie powinny znacznie się różnić od rozchodów surowców w innych fabrykach, o tyle cyfry rozchodu w tablicy drugiej zależą zawsze i wszędzie od warunków miejscowych, np. klimatu, odległości budynków od siebie i od centrali i t. p. Podana jest cyfra rozchodu całkowitego, para służyła nietylko do ogrzewania naczyń i aparatów, lecz również i lokali, energia do napędu silników oraz oświetlenia budynków i podwórza, woda do różnych czynności chemicznych, rozpuszczanie, przemywanie, chłodzenie i t. d. oraz gospodarczych, jak mycie aparatów i lokalu. Oczywiście, że spółczynniki te w różnych fabrykach, oraz różnych miesiącach roku muszą ulegać bardzo znacznym zmianom, szczególnie zużycie wody i pary. Dlatego mają one jedynie wartość informacyjną.

Proch czarny.

Wstęp. Pierwszym i najstarszym materiałem wybuchowym jest proch czarny, zwany również prochem strzelniczym, albo dymnym. Osoba wynalazcy i czas odkrycia prochu czarnego nie są znane. Grek Kallinikus preparował jeszcze w starożytności mieszaniny ciał palnych, których używał do obrony miast obleganych. Składały się one prawdopodobnie z sadzy, siarki i różnych żywic. Znacznie później, już w początkach średniowiecza, podobne mie-

szaniny pod nazwą „ognia greckiego i gregorjańskiego” służyły długi czas w walkach do podpalania maszyn oblężniczych, twierdz i statków nieprzyjacielskich.

Ogień gregorjański przetrwał kilka wieków, nie można go uważać za materiał wybuchowy, lecz mogły z niego czasem powstać mieszaniny, zbliżone składem do prochu czarnego.

Istnieją poszlaki i przypuszczenia, że proch czarny dostał się do Europy z Chin, przywieziony przez Arabów, gdyż Chińczycy podobno znali proch wcześniej i stosowali go do celów pirotechnicznych, a nawet jako materiał miotający. Inne podanie mówi, że proch czarny przywędrował z Indyj, co jest prawdopodobne, gdyż i dzisiaj niektóre plemiona indyjskie uprawiają proceder wydobywania saletry z odpadków organicznych, zawierających azot.

Użycie prochu czarnego w Europie rozpowszechniło się w początku XIV wieku. Do miotania pocisków zastosował go w r. 1313 mnich Berthold Schwarz z Fryburga w Bregowji, który słusznie może uchodzić za wynalazcę broni palnej, lecz nie prochu czarnego. Niewątpliwie bowiem już przed nim znane były podobne mieszaniny. Fabrykacja prochu czarnego rozwinęła się w połowie XIV wieku, pierwszy młyn prochowy powstał w Augsburgu w 1340 r., potem drugi w 1344 r. w Szpandawie, następny w 1348 r. w Lignicy.

W 1346 r. w bitwie pod Cressy wzięły udział po raz pierwszy armaty.

Do celów *minierskich* zastosowano proch czarny znacznie później, dopiero w latach 1616—1627.

Zgórą 500 lat proch czarny służył jako jedyny materiał wybuchowy, miotający i kruszący, a jego skład chemiczny zmienił się nieznacznie, ulepszeniu uległ tylko sposób fabrykacji. Początkowo używano go w postaci mączki prochowej, w 1540 r. wprowadzono gniotowniki, potem zaczęto go ziarnkować i odsiewać ziarna różnej grubości.

Recepta prochu czarnego z 1666 r. podaje następujący skład chemiczny:

76% saletry, 12% siarki, 12% węgla.

Zestawienie, umieszczone poniżej, wskazuje skład chemiczny współczesnych prochów dymnych, z którego widzimy, że z biegiem czasu zmienił się on nieznacznie.

| Proch czarny | % KNO ₃ | % S | % C |
|---------------------------------|--------------------|-------------|----------|
| francuski proch myśliwski . . . | 78 | 10 | 12 |
| „ „ wojenny . . . | 75 | 12,5 | 12,5 |
| „ „ minierski silny | 75 | 10 | 15 |
| „ „ „ zwykły | 62 | 20 | 18 |
| „ „ „ słaby | 40 | 30 | 30 |
| proch czarny austriacki . . . | 62,14—64,0 | 18,44—21,36 | 16—19,42 |
| „ „ rosyjski . . . | 66,66 | 16,66 | 16,66 |
| „ „ niemiecki . . . | 74—75,5 | 10—12,5 | 12,5—16 |
| „ „ włoski . . . | | | |
| „ „ szwedzki . . . | | | |
| „ „ angielski . . . | | | |
| „ „ belgijski . . . | | | |
| „ „ hiszpański . . . | | | |

Stosunek składników w prochu dymnym wywiera znaczny wpływ na jego właściwości. Zawartość saletry stanowi o sile prochu, siarki—o zapalności i wrażliwości. Największe znaczenie ma rodzaj węgla drzewnego, użytego do fabrykacji lub sposób jego przygotowania. Węgiel drzewny brunatny (czerwony), zawierający węglowodory, daje prochy silniejsze, aniżeli węgiel drzewny czarny, otrzymywany przez zwęglanie drzewa przy wyższej temperaturze.

Surowce. Proch czarny jest mechaniczną mieszaniną saletry potasowej, siarki i węgla drzewnego. Saletra jest środkiem utleniającym, siarka i węgiel dają lotne produkty spalania.

Fabrykacja prochu czarnego polega na rozdrobnieniu i bardzo dokładnem zmieszaniu trzech składników, nadaniu im pod ciśnieniem większej gęstości i jednolitości oraz przez ziarnkowanie i przesiewanie pożądanej grubości ziaren.

Dla dobroci prochu i dla bezpieczeństwa fabrykacji największe znaczenie ma dobór odpowiednich surowców, które muszą być czyste.

Saletra potasowa bywa dwójakiego pochodzenia: indyjska lub konwertowana.

Saletra indyjska pochodzi z Indyj wschodnich, gdzie plemię Soravallah trudni się wydobywaniem azotanów, powstających przy gniciu organicznych odpadków, zawierających azot.

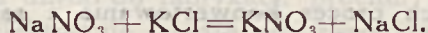
Azot ten pod wpływem tlenu powietrza i słońca i przy współudziale drobnoustrojów powoli utlenia się i łączy z metalami, tworząca zotany, które następnie wylugowują się wodą, a roztwór gotuje z popiołem drzewnym, zawierającym potaż. Węglany innych me-

tali osiadają przeważnie na dnie, w roztworze zaś pozostaje azotan potasu. Po wyparowaniu otrzymuje się surową saletrę potasową, która później ulega rafinacji.

Ten przestarzały i pierwotny sposób fabrykacji byłby już zapewne dawno zaniechany, gdyby nie wyjątkowo czysty i odpowiedni do fabrykacji prochu produkt ostateczny, otrzymywany tą drogą. Pod względem czystości saletra indyjska przewyższa saletrę konwertowaną, a proch czarny z niej przygotowany uważany jest za najlepszy.

Z saletry indyjskiej korzystają obecnie wyłącznie fabryki angielskie i twierdzą, że ich proch czarny jest najlepszy, czemu znowu fabryki niemieckie zaprzeczają.

Saletrę konwertowaną produkuje się z saletry chilejskiej czyli azotanu sodu przez reakcję wymiany z chlorkiem potasu.



Proces ten odbywa się na fabryczną skalę w Niemczech, które posiadają koło Stassfurtu złoża chlorku potasu. Reakcja pomiędzy saletrą chilejską i chlorkiem potasu przebiega w roztworze wodnym przy 100°C, i w miarę zamiany wypada z roztworu sól kuchenna, którą się usuwa. Rozpuszczalność czterech reagujących soli jest bardzo różna i zależy w znacznym stopniu od temperatury roztworu:

| 100 części wody rozpuszcza przy | 0° | 10° | 100° |
|---------------------------------|------|------|-------|
| chlorku potasu . . . | 28,5 | 32 | 57 |
| „ sodu . . . | 35,5 | 35,7 | 39,6 |
| azotanu potasu . . . | 13 | 22 | 246,0 |
| „ sodu . . . | 71 | 78 | 178,0 |

Widzimy, jak trudnorozpuszczalny jest azotan potasu w zimnej wodzie i przy ostudzeniu roztworu mieszaniny tych czterech soli wypada najpierw. Surowa konwertowana saletra potasowa ulega również rafinacji.

Saletrę chilejską można także konwertować przy pomocy potażu t. j. węgla potasu, otrzymywanego z popiołu drzewnego lub z melasy. Melasa jest ubocznym produktem przy fabrykacji cukru buraczanego, zawiera około 40% cukru oraz cały potas pobrany z gleby przez buraki. Cukier poddaje się fermentacji alkoholowej, a po oddystylowaniu spirytusu otrzymuje się wywar, który po stężeniu się spala; potas pozostaje wówczas jako węgiel w popiołach.

Racjonalnie prowadzone cukrownie są zwykle połączone z gorzelniami melasowymi i potasowniami. Otrzymany przez spalenie wywaru melasowego popiół zawiera około 32% potażu, który może być łatwo przerobiony na czysty potaż, albo też w postaci popiołu zwrócony glebie. Potaż jest jednakże droższy od chlorku potasu i nie może z nim współzawodniczyć.

Surową saletrę potasową konwertowaną i indyjską oczyszcza się przez rafinację. W tym celu rozpuszcza się ją ponownie w wodzie i przesącza. Roztwór klaruje się przy pomocy rozczywnu kleju, który zabiera wszelkie drobne zawiesiny, rozlewa się częściami (dekantuje) do kadzi, gdzie ostyga i wydziela kryształy azotanu potasu. Kryształy przemywa się zimną wodą, która, jak widzieliśmy, przedewszystkiem rozpuszcza obce sole. Wkońcu saletrę się suszy.

W Niemczech proces konwertowania i rafinowania saletry doprowadzono do zupełnej doskonałości. Fabryki dają rękojmię, że saletra nie zawiera chloru. Chlor w każdej formie jest uważany za domieszkę bardzo szkodliwą przy fabrykacji prochu czarnego i przepisy stawiają pod tym względem następujące wymagania:

| | |
|-------------------------------------|--------|
| warunki francuskie—maximum chloru . | 0,033% |
| „ niemieckie— „ „ . | 0.010% |
| „ angielskie— „ „ . | 0.005% |

Przepisy angielskie, jak widzimy, są posunięte najdalej, prztem saletra indyjska odpowiada im całkowicie.

Równie niepożądaną i szkodliwą w saletrze potasowej, przeznaczonej do fabrykacji prochu czarnego, jest obecność jodków, jodanów i nadchloranów.

Szczególnie te ostatnie, w najdrobniejszej nawet ilości, mogą wywołać podczas fabrykacji prochu wybuch, gdyż zmieszane z siarką dają mieszaninę bardzo wrażliwą i niebezpieczną.

Ponieważ saletra chilejska, nawet najczystsza, zawiera tylko 98—99% NaNO_3 , a resztę stanowią szkodliwe domieszki, jak chlor, jod, i t. d. saletra indyjska, wolna od tych domieszek, musi być jako materiał do wyrobu prochu bardziej ceniona od saletry konwertowanej. Nadchloranu saletra zawierać nie może w żadnym razie. Sprawdza się obecność nadchloranu przez zredukowanie na chlorek i strącenie chloru azotanem srebra.

Siarka przeznaczona do fabrykacji prochu czarnego powinna być jak najczystsza.

Siarka kopalniana, pochodząca z Sycylii, musi być przedystylowana, natomiast siarka amerykańska, wydobyta w stanie ciekłym, jest dosyć czysta; również siarka, otrzymana z odpadków fabrycji sody Leblanca, metodą Chance-Clausa, jest dostatecznie czysta.

Siarkę bada się co do zawartości wolnego kwasu przez wygotowanie w wodzie dystylowanej. Skoro woda daje reakcję kwaśną, siarka musi być przemyta. Następnie bada się siarkę co do zawartości arsenu i popiołu; przepisy francuskie nie dopuszczają, aby siarka po spaleniu pozostawiała popiół, przepisy angielskie zezwalają na 0,25% popiołu.

Pod względem zawartości arsenu bada się siarkę przez utlenienie kwasem azotowym, zobojętnienie węglanem amonu i próbę z azotanem srebra. Jeżeli stwierdzono w siarce obecność arsenu, nie może być ona użyta do fabrykacji prochu. Siarka przez potarcie łatwo się elektryzuje i może ulec rozładowaniu, połączoneму z iskrą, co łatwo może spowodować pożar w aparacie.

Węgiel drzewny. Otrzymanie węgla odpowiedniego do fabrykacji prochu czarnego jest sprawą najtrudniejszą. Skład chemiczny i właściwości węgla drzewnego zależą od gatunku drzewa, jego wieku, okresu cięcia, a przede wszystkim sposobu zwęglania. Wysuszone drzewo składa się z trzech głównych składników, celulozy (błonnika), ligniny (drzewnika) w stosunku bardzo różnym dla gatunku drzewa, jego wieku i miejsca np. w gałęziach i w pniu, wreszcie ze soli mineralnych, które ogólnie obejmujemy nazwą popiołu i których zawartość zależy od okresu cięcia. Do zwęglania wybiera się drzewo młode, cięte wiosną, kiedy sok zawiera najmniej rozтворzonych soli, bierze się głównie gałęzie cienkie, grubości 10—35 mm.

Zwęglaniu zwykle poddaje się olchę, topolę, wierzbę lub leszczynę, czasami zwęglą się słomę, len lub konopie. Drzewo oczyszczone z kory i popiłowane na odpowiednie kawałki suszy się czas dłuższy. Właściwe wypalanie węgla odbywa się w piecach cylindrycznych, nieruchomych albo obracających się i ogrzewanych bezpośrednio lub przegrzaną parą wodną.

Z suchą dystylacją drzewa połączony jest cały przemysł chemiczny. Przy wypalaniu węgla drzewnego do wyrobu prochu, zwykle chodzi tylko o otrzymanie dobrego węgla. Odpowiednio do tego celu reguluje się wszystkie warunki zwęglania, przede wszystkim temperaturę.

Zależnie od wysokości temperatury podczas zwęglania tworzą się różne gatunki węgla drzewnego.

W granicach temperatury 280—350°C otrzymuje się węgiel, zwany czerwonym, o wyglądzie brunatnym. Jest on rozpuszczalny w ługach, łamliwy, trudnopalny, jego ciężar właściwy wynosi 1,4—1,5. Używa się go do prochów myśliwskich i minierskich.

Przy wyższej temperaturze, w granicach 350 do 432°, otrzymuje się węgiel drzewny czarny, nierozpuszczalny w ługach, bardzo łatwopalny, o ciężarze właściwym 1,71.

W temperaturze jeszcze wyższej otrzymuje się węgiel czarny, twardy, masywny i niełamliwy; tego węgla do wyrobu prochu się nie używa.

Wydajność przy wypalaniu węgla drzewnego wynosi:

| | | |
|------------------|--------|-----------------|
| węgla czerwonego | 29—35% | ciężaru drzewa, |
| węgla czarnego | 18—20% | „ „ |

Główny składnik masy drzewnej, celulozę, przyjęto wyrażać wzorem $(C_6 5.H_2O)_x$. Można by przypuścić, że jej zwęglenie jest prostym odwodnieniem.

Ze tak nie jest poucza nas przebieg zwęglania, podczas którego wywiązują się różne gazy, tlenek i dwutlenek węgla, metan, etylen i wodór, oraz powstające frakcje ciekłe. Utworzony w retorcie węgiel drzewny, prócz całej ilości soli mineralnych, pochodzących z drzewa, zawiera jeszcze tlen, wodór i azot.

Analiza węgla drzewnego wykazuje następujące składniki:

| | % C | % H | % O i N | % popiołu |
|---|-----------|---------|-----------|-----------|
| węgiel czerwony—temp. otrzymania 280—350° | 72,6—73,2 | 4,1—4,7 | 18,4—22,1 | 0,55—0,6; |
| węgiel czarny — temp. otrzymania 350—432° | 76,6—81,6 | 1,9—4,0 | 15,2—18,4 | 0,6—1,1 |
| węgiel czarny twardy — temp. otrzymania 1100°—1500° | 83,2—94,5 | 0,7—1,7 | 3,8—13,8 | 1,20—1,6. |

Węgiel drzewny czerwony, jako wypalony w niższej temperaturze, zawiera więcej składników lotnych, przede wszystkim wodoru, który sprawia, że otrzymany z niego proch jest gwałtowniejszy. Węgiel czarny daje natomiast prochy spokojniejsze.

Przy ogrzaniu drzewa do 280° zaczynają w nim zachodzić reakcje, połączone z wywiązywaniem się gazów oraz samoczynnym podwyższeniem temperatury, często powyżej granicy 350°. Dlatego otrzymanie jednolitego węgla jest trudne, część zawsze przechodzi w węgiel czarny. Zwęglanie należy prowadzić bardzo wolno i ostrożnie, zbyt szybkie zwęglanie może zmniejszyć wy-

dajność do 90%. Otrzymany węgiel powinien ostygnąć w retorcie, gdyż gorący, wydobyty na powietrze, może się zapalić. Węgiel świeży absorbuje z powietrza tlen i silnie się zagrzewa, dlatego nie należy świeżo przygotowanego węgla od razu używać do fabrykacji prochu, trzeba natomiast pozwolić mu nasycić się tlenem przez pozostawienie go pewien czas na powietrzu.

Fabrykacja. Właściwa fabrykacja rozpoczyna się od zmielenia składników prochu czarnego. Początkowo mielono wszystkie trzy składniki razem, potem tego zaniechano ze względu na bezpieczeństwo.

Do zmielenia saletry używa się często młynka (rys. 8*) a do zmielenia siarki i węgla bębna łamiącego (rys. 9).

Do bębna wraz z materiałem wrzuca się kule żelazne lub brązowe. Bęben obraca się od $\frac{1}{4}$ do 3 godzin, odpowiednio do wymaganego stopnia zmielenia.

Czasami w takim bębnie miele się i miesza siarkę razem z saletrą.

Po możliwie dokładnem zmieleniu składników odbywa się zmieszanie ich w ściśle określonej proporcji.

Do pierwszego zmieszania służy bęben mosiężny lub miedziany, obracający się na osi poziomej (rys. 10).

Bęben do mieszania umieszcza się na odpowiedniej wysokości, aby bez specjalnego trudu można było zawartość po zatrzymaniu bębna przesypać do worków. W Anglii są w użyciu bębny zaopatrzone wewnątrz w mieszadła, które znacznie przyspieszają zmieszanie.

Po pierwszym zmieszaniu składników następuje najpoważniejsza czynność w fabrykacji prochu; możemy ją nazwać ściślejsem zmieszaniem pod ciśnieniem. Służą do tego celu aparaty zwane gniotownikami.

Gniotownik składa się z dwóch ciężkich kół ze stali lub polerowanego żelaza, toczących się nad żelaznym talerzem. Koła talerza nie dotykają, zawsze są nad nim zawieszane, a przestrzeń pomiędzy talerzem i kołami można regulować. Średnica koła gniotownika wynosi około 1,5 m, szerokość około $\frac{1}{2}$ m, jego waga około 5 tonn. Średnica talerza wynosi około 2 m.

Rysunek 11 przedstawia gniotownik małego wymiaru.

Koła gniotownika wykonywają 8—10 obrotów na minutę. Na talerz sypie się z bębna 50—75 kg mieszaniny. Mieszaninę lekko zwilża się wodą. Robotnik rękami podsuwa ją pod koła, uważając, aby zawsze była wilgotna.

*) Rysunki od 8 patrz w atlasie.

Konstrukcja gniotownika powinna być bardzo dokładna. Żadna część aparatu nie może podczas ruchu kół zagrzewać się wskutek tarcia. Talerz i koła są połączone z ziemią przewodnikami, celem odprowadzenia elektryczności, wytworzonej przez tarcie siarki. Przy gniotowniku umieszczony jest osobny hydrant, umożliwiający w razie zapalenia się prochu zalanie talerza wodą.

Mieszanie w gniotowniku trwa 2—6 godzin. Składniki prochu czarnego wskutek ciśnienia i tarcia zostają zgniecione na jednolitą masę, zwaną mączką prochową. Jest to już surowy, gotowy proch czarny, który służy do celów pirotechnicznych i wyrobu lontów, nie nadaje się jednak jeszcze do broni palnej.

Z pod gniotownika mączka prochowa wychodzi częściowo sprasowana, w kawałkach, które rozbija się młotkiem drewnianym i przepuszcza przez walce łamiące. Nadaje się przez to mączce jej właściwy wygląd.

W następnym okresie fabrykacji powiększa się właściwy ciężar mączki prochowej. Osiąga się to dwoma sposobami: przez walcowanie lub przez prasowanie.

Rysunek 12 przedstawia walce dla prochu czarnego.

Mączka prochowa dostaje się między walce stalowe. Wsypuje się ją z góry przez lej, wychodzi zaś z dołu sprasowana na „placek”.

Do prasy, przedstawionej na rysunku 13, mączkę prochową wstawia się w ramach drewnianych o wysokości 2 cm, umieszczonych w kolumnę na wózku. Poszczególne ramki są poprzedzielane płytkami ebonitowymi lub miedzianymi. Prasuje się mączkę kilkakrotnie pod ciśnieniem hydraulicznym, dochodzącym do 25 atmosfer, wskutek czego tworzy się w ramach placek z mączki prochowej. Jej ciężar właściwy wynosi teraz 1,7—1,8. Placek kraje się albo łamie na gniotowniku.

Dalszy zabieg nazywa się ziarnkowaniem prochu czarnego. Ma on na celu otrzymanie jednolitych ziaren prochu i polega na ich sortowaniu, połączonym z oddzieleniem i zmieleniem większych kawałków wraz z odsianiem kurzu.

Może do tego służyć szereg sit zwykłych lub okrągłych o różnej gęstości oczek, które proch sortują. Najodpowiedniejszym aparatem do ziarnkowania są jednakże potrójne walce czyli *strutownik* systemu angielskiego pułkownika Congrève (rys. 14).

Aparat ten składa się z trzech par walców z brązu, umieszczonych jedne nad drugimi. Pod każdą parą walców znajduje się odpowiednie sito, które przepuszcza ziarna pożądanego wy-

miaru, zaś większe podaje na następne walce. Przy pomocy tego aparatu wykonywamy różne czynności. Segregujemy ziarna wymaganego wymiaru, mielemy większe kawałki i usuwamy kurz.

Proch odsiany i posegregowany idzie do bębna, celem polerowania. Polerowanie prochu przytępia ostre kandy ziarenek i zatyka pory. Bęben do polerowania jest podobny do bębna, w którym dokonano pierwszego zmieszania składników. W czasie polerowania dodaje się do bębna zwykle nieco grafitu, proch nabiera wówczas połysku, staje się mniej wrażliwy na wilgoć i zyskuje na własnościach chemicznych i balistycznych.

Ostatecznie proch trzeba jeszcze wysuszyć. Suszarnie prochu czarnego są ogrzewane gorącym powietrzem, parą lub ciepłą wodą. Proch w suszarni rozsypany jest zwykle na porożwieszanych płótnach lub drobnych siatkach. Po wysuszeniu niezbędne jest ponowne odsianie pyłu z prochu, którego wskutek częstego przenoszenia i przesypywania tworzy się bardzo dużo.

Gotowy proch czarny pakuje się do worków lnianych, konopnych lub jutowych. Worki z prochem dla dalszych przewozów umieszcza się do skrzynek lub beczulek, które zabija się miedzianymi gwoździami i miedzianym młotkiem.

Pewien czas używano prochu czarnego, prasowanego w kostki lub naboje cylindryczne. Proch ten pod względem balistycznym wykazał duże zalety, jednakże wobec wprowadzenia prochu bezdymnego, jego użycie nie przybrało większych rozmiarów. Obecnie spotyka się jeszcze naboje prasowanego prochu czarnego, których używa się do celów szczególnych w minierstwie i artylerji.

Właściwości. Proch czarny, widziany gołym okiem, a nawet i przez lupę, powinien być zupełnie jednolity. Roztarty na proszek powinien także zachować jednakowe zabarwienie, o ile był dobrze wymieszany. Kolor prochu zależy od rodzaju i ilości węgla drzewnego. Prochy otrzymane z węgla czerwonego mają kolor brunatny, z węgla czarnego — czarny, raczej z odcieniem szarym. Ziarenka prochu powinny być gładkie, ostre brzegi muszą być stępione. Proch nie powinien walać rąk lub białego papieru, albowiem wskazuje to na zawartość wilgoci lub mączki prochowej. Musi mieć odpowiednią twardość, ziarenka nie mogą zbyt łatwo zgniatać się między palcami i nigdy w takim wypadku nie powinny od razu zgniatać się na proszek, lecz na mniejsze ziarenka.

Badanie wytrzymałości ziarenek prochu czarnego jest bardzo ważną próbą techniczną, którą wykonywa się zawsze, gdyż chodzi o stwierdzenie wytrzymałości na wstrząśnienia. We Francji

toczy się w tym celu beczkę z prochem, wypełnioną do $\frac{3}{4}$, po równi pochyłej z poustawianemi poprzecznymi listwami. Skoro beczka przebyła po takiej równi 1000 m, odsiewa się powstały ze skruszenia ziarenek pył; nie powinno go być więcej niż 0,2%.

Proch przechowany w wilgotnych składach nabiera wilgoci i wówczas musi być wysuszony. Najłatwiej można go wysuszyć w pogodny i ciepły dzień na słońcu. Proch wilgotny ma inny wygląd, traci na wytrzymałości ziaren, które łatwo rozgniatają się na proszek pomiędzy palcami, i zapala się trudniej. Przy dużej zawartości wilgoci tworzy twarde grudki i staje się nieużyteczny.

Dla oznaczenia wilgoci suszy się próbkę prochu przy 85—90° i waży. Zawartość wilgoci nie powinna przekraczać 1%.

Szybkość palenia się prochu czarnego zależy od stosunku w nim poszczególnych składników i wielkości ziaren. Mączka prochowa i proch bardzo drobny palą się wolno, ziarnkowany prędzej, drobnoziarnisty prędzej niż gruboziarnisty. Dlatego istnieje bardzo dużo gatunków prochu czarnego o różnych właściwościach i można powiedzieć, że każda fabryka wyrabia inny, specjalnie swój gatunek prochu czarnego, którego szybkość palenia się zależy od stosunku składników, rodzaju węgla, grubości i wytrzymałości ziaren. Opanowanie szybkości spalania się prochu czarnego jest utrudnione, gdyż, jak wykazał Vieille, nie pali się on regularnie. Ogólnie możemy powiedzieć, że prochy myśliwskie mają krótszy okres spalania, prochy wojenne — dłuższy. Prochy minierskie zajmują miejsce pośrednie.

Proch zapala się z łatwością od płomienia, żarzących się ciał, iskry elektrycznej a także od uderzenia lub tarcia. Najniebezpieczniejsze jest uderzenie żelaza o żelazo, mniej niebezpieczne żelaza o miedź, najmniej miedzi o miedź. Zapalony na powietrzu spala się spokojnie, zapalony w dużej ilości może zakończyć detonacją. Ogrzewany w powietrzu zapali się w temperaturze około 270°, jest to temperatura zapłnienia bardzo wysoka.

Użycie prochu czarnego zmniejszyło się znacznie po wynalezieniu innych materiałów wybuchowych, kruszących i miotających, niemniej jednak proch czarny jest i dzisiaj jeszcze, siłą przyzwyczajenia, używany w różnych gałęziach techniki wybuchowej, do ogni sztucznych oraz jako proch myśliwski.

W wojsku proch czarny służy do wyrobu lontów, szrapneli, zapalników oraz w minierstwie do szczególnych celów.

Ustalenie reakcji spalania się prochu czarnego napotyka na pewne trudności. Wynikają one przede wszystkim z tego, że proch

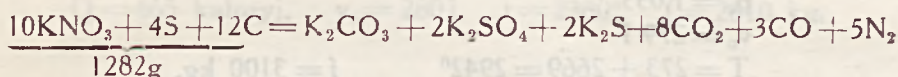
czarny nie jest związkiem chemicznym i że węgiel drzewny nie jest chemicznie czystym węglem, a zawiera w najlepszym razie około 80% C. Z tej racji obliczenie fizycznych przejawów spalania się prochu na podstawie reakcji chemicznej jest utrudnione.

Dla przykładu przytoczymy całkowite wyliczenie spalania się prochu, jak go dokonali Abel i Noble.

Proch czarny miał skład następujący:

$$78,7\% \text{ KNO}_3, \quad 10,0\% \text{ S}, \quad 11,3\% \text{ C.}$$

Reakcję spalania wspomniani badacze ułożyli w następujący sposób:



1) Objętość wywiązanych gazów oblicza się:

$$\begin{aligned} &8\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 5\text{N}_2 \\ & n = 16 \\ & V = 16 \frac{22,412}{1,282} = 279 \text{ l.} \end{aligned}$$

2) Wywiązane ciepło pod stałym ciśnieniem Q_p i w stałej objętości Q_v :

| | | | |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| ciepło tworzenia się: | $\text{K}_2\text{CO}_3 \dots$ | 277,8 | |
| " | $2\text{K}_2\text{SO}_4 \dots$ | $2 \times 342,2$ | |
| " | $2\text{K}_2\text{S} \dots$ | $2 \times 102,2$ | |
| " | $8\text{CO}_2 \dots$ | 8×94 | |
| " | $3\text{CO} \dots$ | $3 \times 25,8$ | suma 1996,0 |
| " | $10\text{KNO}_3 \dots$ | $10 \times 118,7$ | 1187,0 |
| | | | $Q_p = 809,0 \text{ kaloryj}$ |

dla 1282 g prochu czarnego, zaś

$$Q_v = 818,1 \text{ kaloryj,}$$

$$\text{dla 1 kg. } Q_{v.k} = \frac{818,1}{1,282} = 638,2 \text{ kaloryj.}$$

$$\text{Potencjał, } P = 271 \text{ Tm.}$$

3) Obliczenie temperatury:

$$t = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4Qb}}{2b}$$

Ponieważ mamy pozostałości niepalne, musimy uwzględnić w tym wypadku ciepło właściwe a :

$$\text{dla } K_2SO_4 = 33,2$$

$$K_2CO_3 = 30,0$$

$$K_2S = 19,0$$

i wówczas:

$$a = 30 + 2 \times 33,2 + 2 \times 19 + 8 \times 6,26 + (3 + 5) 4,8 = 222,88.$$

$$b = 8 \times 0,0037 + (3 + 5) \times 0,0006 = 0,0344$$

$$Q = 818100$$

$$\text{wówczas } t = 2669^\circ.$$

4) Obliczenie siły (ciśnienia właściwego)

$$f = \frac{p_0 \cdot v_0 T}{273}$$

$$p_0 = 1,033$$

$$v_0 = 279 \text{ l}$$

$$T = 273 + 2669 = 2942^\circ$$

$$f = 3100 \text{ kg.}$$

5) Obliczenie objętości międzycząsteczkowej a:

$$a = \frac{v_0}{1000} = 0,279 \text{ l}$$

do tej liczby musimy jednakże dodać objętość zajęta przez pozostałości stałe reakcji, którą otrzymamy z objętości cząsteczkowej każdego składnika, pomnożonej przez ilość cząsteczek i podzielonej przez ogólny ciężar.

Objętość cząsteczkowa *) wynosi:

dla K_2CO_3 0,062 litra„ K_2SO_4 0,066 „„ K_2S 0,037 „

$$\frac{0,062 + 0,066 \times 2 + 0,037 \times 2}{1,282} = 0,209 \text{ l}$$

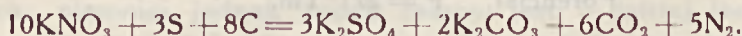
i wówczas

$$a = 0,279 + 0,209 = 0,488 \text{ l.}$$

Inaczej ujął spalanie się prochu czarnego Berthelot, który dla prochu o składzie:

$$84\% KNO_3, \quad 8\% S, \quad 8\% C,$$

a więc zawierającego znacznie więcej saletry, przypuszcza całkowite spalanie się węgla według równania:



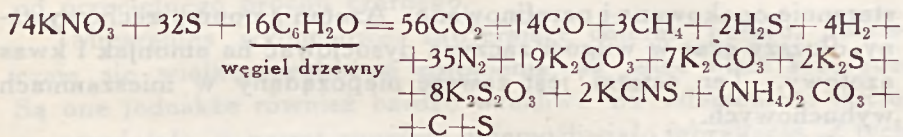
Obliczone na podstawie tej reakcji fizyczne objawy rozkładu wybuchowego wynoszą:

$$v_0 = 240 \text{ l,} \quad t = 2354^\circ, \quad f = 2804 \text{ kg,} \quad a = 0,47 \text{ l.}$$

*) Patrz tablicę XI.

Proch ten jest znacznie słabszy; charakterystyczną również cechą w powyższem spalaniu jest nieobecność tlenku węgla.

Wreszcie H. Kast na podstawie analizy wywiązanych gazów i pozostałego popiołu przypuszcza następujący przebieg spalania prochu czarnego:



i oblicza z tego równania fizyczne stałe:

$$Q = 665 \text{ kaloryj}, \quad v_0 = 280 \text{ l}, \quad t = 2380^\circ, \quad f = 2810 \text{ kg.}$$

Azotan amonu.

Sól ta rozkłada się wybuchowo pod działaniem bardzo silnej pobudki lub ogrzania do 230° . Różne sposoby przebiegu rozkładu azotanu amonu badał Berthelot i rozpoznał aż siedem reakcyj, wedle których może się on rozkładać, trzy z nich mają charakter wybuchowy; wspomnieliśmy o nich w części pierwszej.

Najważniejszy z tych rozkładów, który, jak przypuszczamy, zachodzi przy pobudzaniu spłonką bezpiecznych materiałów wybuchowych, wyrażamy przez równanie.



Obliczone stałe fizyczne z tej reakcji wynoszą:

$$f = 4898 \text{ kg}, \quad v_0 = 976 \text{ l}, \quad t = 1051^\circ, \quad a = 0,976 \text{ l.}$$

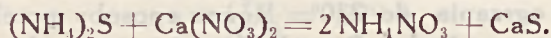
Maksymalna temperatura, osiągnięta podczas takiego rozkładu azotanu, wynosi 1051° i jest jedną z najniższych (nitroguanidyna 907°); z tego względu saletra amonowa [pozyskała ogromne znaczenie i zastosowanie jako główny składnik materiałów wybuchowych bezpiecznych względem gazu kopalnianego. Ponieważ przy rozkładzie azotanu amonu wywiązuje się swobodny tlen, sól ta jest powszechnie używana w mieszaninach wybuchowych jako środek utleniający. Najprostsza taka mieszanina azotanu amonu z czerwonym węglem drzewnym nosi nazwę *dynamonu*.

Często miesza się azotan amonu również z nitrozwiązkami aromatycznymi; do tych mieszanin celem ich wzmocnienia i zwiększenia wrażliwości dodaje się nitrogliceryny i t. p., przytem ilość mieszanin wybuchowych, zawierających azotan amonu, jest bardzo duża. W czasie ostatniej wojny mieszanina z trotylem znalazła ogólne zastosowanie przy wypełnianiu granatów.

Azotan amonu jako składnik mieszanin wybuchowych posiada pewne ujemne cechy, które ograniczają możliwość jego stosowania. Najważniejszą jest duża higroskopijność, albowiem azotan amonu przyciąga wilgoć z powietrza i czasami się rozplywa. Dlatego mieszaniny, zawierające znacznie większą jego ilość, muszą być bardzo starannie opakowane i parafinowane. Azotan amonu przechowywany dłuższy czas w wilgoci zaczyna dysocjować na amonjak i kwas azotowy. Ten ostatni jest zawsze niepożądany w mieszaninach wybuchowych.

Z powyższych względów materiały wybuchowe z azotanem amonu nie mogą być przeznaczone do dłuższego przechowywania.

Saletrę amonową otrzymuje się zwykle przez zobojętnienie kwasu azotowego amonjakiem, odparowanie roztworu, najlepiej w próżni, i wysuszenie utworzonej soli. Można ją też otrzymać przez rozkład siarczku lub siarczanu amonu azotanem wapnia (syntetycznym):

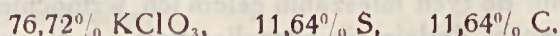


Wreszcie syntetyczny amonjak, otrzymany bądźto przez rozkład cjanamidu, bądź z azotu powietrza i wodoru, pozwala na korzystne fabrykowanie azotanu amonu przez utlenienie. Prawdopodobnie te sposoby pociągną jeszcze szersze zastosowanie azotanu amonu jako składnika mieszanin wybuchowych. Produkcja jego stale wzrasta; wskazują na to podane niżej cyfry produkcji w Niemczech.

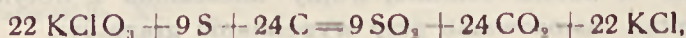
| ROK | Produkcja w tonnach |
|----------------|------------------------|
| 1906 | 757 |
| 1910 | 3632 |
| 1914 | ok. 10000 |
| 1915 | 35000 |
| 1916 | 69830 |
| 1917 | 125000 |
| 1918 | 140000 |

Chloran potasu i mieszaniny chloranowe.

W 1785 r. Berthollet zaproponował zastąpienie saletry potasowej w prochu czarnym chloranem potasu. Proch chloranowy według jego recepty miał się składać:



Rozkład takiej mieszaniny można najprościej wyrazić przez równanie:



charakterystyczne stałe fizyczne wybuchu, obliczone z powyższej reakcji:

$$v_0 = 225 \text{ l}, \quad f = 3547 \text{ kg}, \quad t = 3889^{\circ}, \quad a = 0,44 \text{ l}, \quad P = 406 \text{ Tm}.$$

Cyfry te wskazują, że proch taki byłby znacznie silniejszy od przeciętnego prochu czarnego.

Mieszaniny wybuchowe, zawierające chloran potasu, oznaczają się wielką szybkością spłonicia, są więc silnie kruszące. Są one jednakże również bardzo wrażliwe na uderzenie i tarcie, co utrudniało, a nawet zupełnie uniemożliwiało fabrykację. Z tych względów proch chloranowy w postaci proponowanej przez Bertholleta nie znalazł żadnego zastosowania.

Nie brakło później dalszych prób zastosowania mieszanin z chloranem potasu do celów techniki wybuchowej. Przez dłuższy czas próby te nie dały praktycznych wyników, otrzymane mieszaniny były zbyt kruszące dla broni palnej, a ich przygotowanie było połączone z wielkim niebezpieczeństwem.

Chloran potasu jako składnik mieszaniny wybuchowej posiada bardzo dużą wartość, uwalnia bowiem wolny tlen; ponieważ w stanie czystym jest zupełnie bezpieczny do wszelkich manipulacji oraz z tego względu, że przez rozpoczęcie fabrykacji drogą elektrolizy roztworu soli kuchennej stał się tani i dostępny, wszystko zdawało się przemawiać za wykorzystaniem tych właściwości chloranu potasu.

Dokonanie tego udało się w 1898 r. Streetowi. Skorzystał on z obserwacji Turpina, który celem otrzymania mieszanin wybuchowych mieszał środki utleniające, jak chloran potasu, saletrę lub braunsztyń, ze smołą pogazową. Street zmieszał sproszkowany chloran potasu z nitronaftalenem lub nitrotoluenem i olejem rycynowym. Dodanie oleju rycynowego było rozstrzygające; kryształki chloranu potasu, powlekając się warstwą tłuszczu, dawały plastyczną masę, znacznie mniej wrażliwą na wszelkie mechaniczne wpływy.

Tego rodzaju mieszaniny chloranowe fabrykowane są obecnie we Francji na wielką skalę. Noszą one nazwę „cheddytów“, od miejscowości Chedde, gdzie rozpoczęła się produkcja. Cheddyty składają się z chloranu potasu jako środka utleniającego, nitrozwiazku aromatycznego i zawsze, celem zmniejszenia wrażliwości, z oleju rycynowego albo wazeliny, parafiny lub ciężkiej nafty. Czasami zamiast chloranu potasu używa się chloranu sodu.

Fabrykacja cheddytu jest zupełnie prosta. W kotle żelaznym zagrzewa się tłuszcz do 80° i wsypuje dawkami nitrozwiazek, który

się zwykle topi, potem zaś sproszkowany i wysuszony chloran. Po ostygnięciu otrzymuje się plastyczną masę, z której wyrabia się górnicze naboje. We Francji są w użyciu obecnie następujące typy cheddytów.

TABLICA XXIV.

| SKŁADNIKI | 0 n ^o 1 formule 41 | 0 n ^o 1 formule 60 bis | 0 n ^o 2 formule 60 bis M | 0 n ^o 5 |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------|
| Chloranu potasu . | 80 | 80 | 79 | — |
| Chloranu sodu . . | — | — | — | 79 |
| Nitronaftalenu . . | 12 | 13 | 1 | — |
| Dwunitrotoluenu . | — | 2 | 15 | 16 |
| Oleju rycynowego | 8 | 5 | 5 | 5 |

Materiały wybuchowe o typie cheddytów znalazły duże zastosowanie w górnictwie, lecz wyłącznie w kopalniach bez gazu. Zastosowano je także w minierstwie wojskowym oraz do pocisków wielkiej wagi, miotanych na bliską metę. Wprowadzono różne odmiany: zamiast oleju rycynowego użyto wazeliny lub parafiny, zamiast chloranu potasu—nadchloranu potasu lub amonu. Do nadchloranowych mieszanin należą perdyt, fabrykowany w czasie wojny w Niemczech i we Włoszech, oraz *yonckit*, fabrykowany w Belgii i we Francji.

Skład chemiczny tych materiałów wybuchowych bywa bardzo różny.

TABLICA XXV.

Cheddity z nadchloranem amonu.

| SKŁADNIKI | Typ B | Typ C | Typ P |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Nadchloran amonu. | 82 | 50 | 61,5 |
| Azotan sodu . . . | — | 30 | 30,0 |
| Dwunitrotoluen . . | 13 | 15 | — |
| Olej rycynowy . . | 5 | 5 | — |
| Parafina. | — | — | 8,5 |

Yonckity zawierają saletrę amonową i nadchloran amonu, dodanie tłuszczu okazało się w tym wypadku zbyt szkodliwe.

Yonckit typu III uznano we Francji za bezpieczny w stosunku do gazu kopalnianego.

Mieszanki nadchloranowe w swem działaniu silniejsze są od chloranowych, jednakże wymagają energiczniejszej pobudki, gdyż są mniej wrażliwe.

TABLICA XXVI.
Yonckit.

| SKŁADNIKI | I | II | III |
|-------------------|----|------|-----|
| Nadchloran amonu. | 20 | 15 | 25 |
| Azotan amonu . . | 27 | 17,5 | 30 |
| Azotan sodu . . . | 27 | 30 | 15 |
| Azotan baru . . . | 6 | 10 | — |
| Trotyl | 20 | 22,5 | 10 |
| Chlorek sodu. . . | — | 5 | 20 |

W Polsce z tego typu materiałów wybuchowych ma duże zastosowanie t. zw. *miedziankit*, wprowadzony przez braci Łaszczyńskich. Jest to czysty chloran potasu w formie nabojów górniczych, owinięty w specjalny papier. Nabój taki bezpośrednio przed użyciem zanurza się do nafty; papier, a później i chloran, przenika nafta i daje się pobudzić do wybuchu.

W Niemczech mieszaniny chloranowe wchodzi również w użycie i noszą różne nazwy handlowe: *koronit*, *baldurit*, *favorit*, *silesia* i t. d. Niektóre z nich zawierają również nitroglicerynę.

Produkcja światowa stale się powiększa, oceniano ją:

w r. 1904 na 410 tonn

1906 „ 1200 „

1908 „ 1700 „

W czasie wojny zwiększyła się ona niepomniernie wobec ogólnego braku i trudności w zaopatrzeniu się w związki azotowe.

Chloranowe materiały wybuchowe mają wielkie znaczenie gospodarcze. Chlorany i nadchlorany są obecnie jedynymi środkami utleniającymi, stosowanymi w fabrykacji materiałów wybuchowych poza saletrą, która służy do tego celu bezpośrednio, bądź też pośrednio, przerobiona na saletrę potasową, amonową lub kwas azotowy. Z chwilą kiedy chlorany i nadchlorany, które obecnie otrzymujemy z łatwością z soli kuchennej, mogłyby zastąpić saletrę, znaczne ilości związanego azotu byłyby wolne i mogły być użyte niewspółmiernie korzystniej jako sztuczne nawozy lub inne szlachetniejsze wytwory technologii chemicznej. Obecnie trudno jednakże przewidzieć, czy rozwój przemysłu materiałów wybuchowych pójdzie tą drogą i czy pochodne chloranowe odpowiedzą wszystkim warunkom, stawianym przez technikę wybuchową.

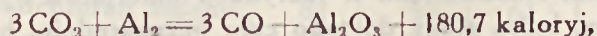
A m o n a l e.

Z początkiem bieżącego stulecia Goldschmidt zapoczątkował nową gałąź technologii hutniczej, t. zw. aluminotermję. Polega ona na stosowaniu metalicznego glinu do redukcji tlenków rzadkich metali, które drogą zwykłych redukcji otrzymać było trudno. Tlenki takich metali pomieszczone z metalicznym glinem w postaci ziarnistej lub w proszku i zapalone, w wysokiej temperaturze płonącego glinu ulegają redukcji, przytem otrzymuje się stopiony metal i tlenek glinu. W ten sposób zaczęto otrzymywać prędko i dogodnie różne rzadkie metale.

Niebawem zwrócono uwagę (E scales), że ta właściwość glinu metalicznego, t. j. wysoka temperatura spłónięcia, może być wykorzystana do celów wybuchowych. Spodziewano się, że domieszanie małej ilości glinu do związków wybuchowych, chociaż zmniejszy ogólną objętość gazów wybuchu, ze względu na zapotrzebowanie pewnej ilości tlenu dla spłónięcia na produkt nielotny (Al_2O_3), to jednakże wielka ilość ciepła, uwalniającego się przy tem spalaniu, przyspieszy reakcję wybuchową, a ciśnienie wybuchu podniesie się szybko i gwałtownie, tak, że ostatecznie ogólny skutek wybuchu będzie znacznie większy.

Przewidywania te sprawdziły się tylko w części. Doświadczenia, dokonane z mieszaniną glinu metalicznego z saletrą amonową w bloku Trautzla, dawały skutki o 50—60%o większe. W praktyce górniczej jednakże skutki te nie były zbyt duże. Tłumaczono to sobie tem, że wysoka temperatura wybuchu równie szybko opada, zaś H. Kast ogłosił w r. 1901 swe spostrzeżenia, na których podstawie przypuszcza, że wpływ glinu na przebieg wybuchowego rozkładu jest prawdopodobnie zgoła inny.

Kast sądzi, że glin nie reaguje z tlenem związanym w cząsteczce materiału wybuchowego, lecz dopiero z gazami po wybuchu, np. z dwutlenkiem węgla podług równania:



wskutek czego gazy po wybuchu, wstępując w powyższą reakcję, zostają przez dłuższy czas ogrzewane t. j. utrzymują swą temperaturę i ciśnienie.

Ze względu na powyższą reakcję pomiędzy glinem i gazami po wybuchu, skutki skruszenia nie były tak duże, jak początkowo oczekiwano, gdyż stan końcowy reakcji i efekt cieplny były również inne. Dlatego ustalenie reakcji chemicznej dla wybuchowego rozkładu tych mieszanin jest narazie także trudne i niepewne.

Mieszanki glinu ze związkami bogatymi w tlen, głównie zaś z saletrą amonową, weszły już w powszechne użycie pod nazwą amonali. Glinu najczęściej używa się w postaci ziarnistej (Aluminiumgries), często dodaje się również węgla i nitrozwiązku aromatycznego.

Austrjacki T-amonal składał się z:

| | |
|----------------------------|-----|
| azotanu amonu | 45% |
| trotylu | 30% |
| glinu | 23% |
| czerwonego węgla drzewnego | 2% |

Angielski amonal:

| | |
|-------------------------|-----|
| azotanu amonu | 65% |
| trotylu | 15% |
| glinu | 17% |
| węgla | 3% |

Francuski amonal:

| | |
|-------------------------|-----|
| azotanu amonu | 65% |
| trotylu | 15% |
| glinu | 10% |
| węgla | 10% |

Niemiecki amonal:

| | |
|-------------------------|-----|
| azotanu amonu | 54% |
| trotylu | 30% |
| glinu | 16% |

Widzimy, że amonale przyjęły się w wielu państwach; służyły one do różnych celów jak wypełnianie min, torped, granatów ręcznych oraz artyleryjskich.

Pod względem siły kruszącej ustępują one cokolwiek najsilniejszym nitrozwiązkom aromatycznym, jednakże trzeba uwzględnić inny charakter przebiegu wybuchowego rozkładu, o czym mówiliśmy powyżej. Reakcja pomiędzy gazami po wybuchu i glinem, o której przypuszcza Kast, objawia się w praktyce w ten sposób, że w ośrodku bardzo twardym efekt kruszący jest mniejszy, natomiast w ośrodku miększym — znacznie większy.

Amonali używa się w stanie lekko prasowanym; ciężar właściwy nie powinien przekraczać 1.6, chociaż granica zdolności detonacji leży powyżej 1.83. Muszą one być bardzo dobrze opako-

wane i przechowane ze względu na zawartość znacznego odsetku saletry amonowej. Poszczególne naboje zawija się w gruby papier i parafinuje lub umieszcza się je w zalutowane pudełka blaszane.

Ciekłe powietrze jako materiał wybuchowy.

Po wynalezieniu łatwego sposobu skraplania powietrza w większych ilościach, rozpoczęto na wniosek Lindego próby zastosowania tlenu w tej formie do spalania ciał palnych w sposób wybuchowy. Ponieważ w świeżo skroplonym powietrzu mamy zaledwie około $\frac{1}{5}$ tlenu, resztę zaś stanowi bezużyteczny azot, wartość płynnego powietrza zależy przede wszystkim od zawartości w niem tlenu. Jeżeli zbliża się ona do 50%, otrzymuje się po zmieszaniu węgla z płynnym powietrzem mieszaninę wybuchową, wywiązującą podczas spalania około 1200 kaloryj ciepła z kg. Odpowiada to mniej więcej zawartości energii rozporządzalnej w najsilniejszych materiałach wybuchowych.

Przy stosowaniu ciekłego powietrza do prac wybuchowych przygotowuje się najpierw oddzielnie naboje z ciał palnych, jak węgiel, opiłki drzewne, siarka pomieszane z ziemią okrzemkową; takie naboje bezpośrednio przed użyciem zanurza się do skroplonego powietrza.

Mieszanina staje się wówczas bardzo łatwopalna, a ponieważ skroplone powietrze szybko się ulatnia, należy przygotowawcze czynności wykonać szybko, nabój jak najprędzej wprowadzić do otworu wiertniczego i pobudzić.

Przyrządzony w taki sposób materiał wybuchowy był po raz pierwszy wypróbowany przy wielkich robotach minierskich podczas budowy tunelu simplońskiego i został nazwany „oxyliquit“.

W latach 1912/13, kiedy zaczęto fabrykować ciekłe powietrze o zawartości tlenu 85% i więcej, próby wznowiono. Skład naboju, przeznaczonego do przepojenia skroplonym powietrzem, uległ pewnym zmianom; przygotowano naboje z metalicznego glinu i stałych aromatycznych węglowodorów, sadzy, sproszkowanego korka i t. p.

Taki nabój, nasycony ciekłym powietrzem, staje się bardzo palny i niebezpieczny.

Fabrykacji ciekłego powietrza omawiać nie będziemy, gdyż wykracza to poza technologję materiałów wybuchowych.

Do przewozu z fabryki służą znane naczynia Dewara, ze szkła lub porcelany, z próżnią pomiędzy ściankami, czasami posrebrzane i dobrze izolowane. Z tych naczyń przelewa się ciekłe

powietrze do podobnie zbudowanych małych zlewek, do których wsuwa się nabój. Zamoczony nabój wprowadza się jak najszybciej do otworu wiertniczego.

Inny sposób przesycania naboju ciekłym powietrzem polega na wprowadzeniu do otworu wiertniczego naboju suchego i następnym wpompowaniu ze specjalnej butelki odpowiedniej ilości ciekłego powietrza, pod lekkim ciśnieniem. Sposób ten zaoszczędza strat, któreby powstały przez wyparowanie powietrza.

Pewne trudności sprawia pobudzenie wilgotnego naboju w otworze wiertniczym. Chociaż nabój taki jest ogromnie wrażliwy i może wybuchnąć przez zapalenie zwykłe, pobudzenie przez spłonkę często zawodzi, gdyż w otworze wiertniczym wytwarza się niska temperatura, zbiera się skroplona i zestalona wilgoć. Sprawia to, że nasze zwykłe detonatory stają się przejściowo mało wrażliwe. Najodpowiedniejsze jest pobudzenie przy pomocy prądu elektrycznego i detonatorów specjalnych.

Trudności technicznych, które wyłoniły się przy stosowaniu tego materiału wybuchowego, dotychczas całkowicie nie przewyżczono.

II.

Nitroceluloza i nitrogliceryna.

Nitroceluloza.

Historja odkrycia. Przez działanie kwasu azotowego na różne materiały, zawierające celulozę czyli błonnik, powstaje, wskutek przyłączenia grup nitrowych, związek, zwany nitrocelulozą. Nazwa ta jest niewłaściwa, gdyż reakcja, która w tym wypadku zachodzi, nie jest nitracją, lecz estryfikacją. Pierwszy otrzymał nitrocelulozę chemik francuski Braconnot, w 1832 r. po nim w 1838 r. Pelouze, którzy poddawali działaniu kwasu azotowego skrobię, papier lub drzewo. Nowe ciało nazwali ksylidyną.

W 1846 r. Schönbein w Bazylei, znany odkrywca ozonu, opisał dokładnie nitrocelulozę, ulepszył sposób jej otrzymywania przez zastosowanie do nitracji mieszaniny kwasu azotowego z siarkowym, jak mówimy dzisiaj kwasu lub mieszaniny nitrującej, a ponieważ jako surowca użył bawełny, nazwał otrzymaną w ten sposób nitrocelulozę, *bawełną strzelniczą*. Schönbein pierwszy ocenił wartość nitrocelulozy jako materiału wybuchowego i zaproponował jej zastosowanie do broni palnej wzamian prochu czarnego. Niezależnie od Schönbeina, podobne spostrzeżenia nad nitracją bawełny poczynił Böttcher we Frankfurcie n/M. Obaj chemicy połączyli się celem wspólnej pracy nad nowym ciałem, któremu rokowali wielkie znaczenie.

Próby i propozycje Schönbeina wywołały ogólne poruszenie. Proch czarny, powszechny i od pięciu wieków niezastąpiony materiał wybuchowy, znalazł pierwszy raz współzawodnika w powszechnie znanej bawełnie, która przez prostą czynność zanurzenia do kwasu azotowego stawała się środkiem wybuchowym, silniejszym od prochu. W tymże roku zbudowano w Anglii, około Faversham, na małą skalę fabrykę próbną, która istniała jednakże bardzo niedługo, gdyż w 1847 r. zakończyła prace wybuchem.

Schönbein swe propozycje skierował do Niemiec; tam powołano specjalną komisję fachową celem studjowania i oceny jego projektu. Po dwuletnich wyczerpujących studjach komisja ta wydała o nowym wynalazku opinię ujemną i projekt

zastąpienia prochu czarnego bawełną strzelniczą odrzuciła. Postąpiła ona w ten sposób niewątpliwie pod wrażeniem wiadomości o wybuchu w Faversham w przekonaniu, że nitroceluloza jest ciałem niebezpiecznym podczas dłuższego przechowywania, ze względu na małą stałość.

W komisji niemieckiej z ramienia Austrii uczestniczył kapitan v. Lenk. Był on jedynym członkiem komisji, który ocenił należycie całą doniosłość projektu Schönbeina i wartość bawełny strzelniczej jako materiału wybuchowego. Zdołał on rząd swój przekonać i Austrija nabyła wynalazek Schönbeina. Lenk sam poczynił pewne ulepszenia i zmiany w fabrykacji oraz przygotowaniu naboju i rozpoczął produkcję na fabryczną skalę z zamiarem zastosowania bawełny strzelniczej do celów balistycznych.

Do fabrykacji nitrocelulozy Lenk wprowadził następujące zmiany. Nitrowaną bawełnę przez 14 dni wygotowywał w wodzie z sodą i mydłem, poczem przesycił roztworem szkła wodnego i skręcał w sznury, te zaś zwijał w kłębki. W tem postępowaniu miał na celu zupełne zubożenie kwasu, którym bawełna była przesycona po nitracji; zwijanie i skręcanie w sznury miało nadać odpowiednie kształty i przede wszystkim zmniejszyć szybkość palenia się nitrocelulozy, jakbyśmy dzisiaj powiedzieli, uczynić z kruszącego materiału wybuchowego miotający. Lenk zdawał sobie bowiem doskonale sprawę, gdyż praktyka pouczyła go bardzo prędko, że bawełna strzelnicza jest materiałem wybuchowym pod każdym względem silniejszym od prochu czarnego. Przypuszczał on, że przez ten zabieg czysto mechaniczny uda mu się przedłużyć czas spalania i zmniejszyć własności kruszące. Tak jednakże nie było.

Przypuszczenia i obserwacje Lenka były słuszne, a nawet i zastosowane przez niego zabiegi trafne, lecz niewystarczające. Działa, z których strzelano jego bawełną strzelniczą, poczęły pękać, granaty rozrywały się w lufie, wreszcie zdarzyło się kilka wybuchów magazynów nitrocelulozy z niewyjaśnionych przyczyn, tak, że w r. 1863, po szeregu niepowodzeń, zaniechano w Austrii dalszych prób i wyrobu bawełny strzelniczej.

Przeważała wówczas opinia, że bawełna strzelnicza jest związkami nietrwałym, nie nadającym się do dłuższego przechowywania i że musi zakończyć swe istnienie wybuchowym rozkładem.

Niemniej jednak nitroceluloza jako materiał wybuchowy wzbudziła ogólne zainteresowanie. Wiedzano jakie przeszkody trzeba

usunąć, aby umożliwić zastosowanie. Przedewszystkiem należało uczynić ją trwałą do przechowania; zjawiła się przeto na porządku dnia sprawa zwiększenia stałości bawełny strzelniczej.

Udało się to osiągnąć angielskiemu chemikowi wojskowemu Sir Fryderykowi Abelowi mniej więcej w tym samym czasie, kiedy w Austrii zaniechano dalszych prób nad stosowaniem bawełny strzelniczej podług pomysłów Lenka. Bawełna przez nitrację wyglądu zewnętrznego nie zmienia, zachowuje nadal swą postać włóknistą. Abel, dostrzegłszy pod mikroskopem, że każda nitka włókna bawełny jest włoskowatą rurką, wpadł na myśl, że w tej rurce zbiera się podczas nitracji kwas, którego już potem przez mycie nie można usunąć. To też postanowił najpierw zemleć jak najdokładniej bawełnę strzelniczą i dopiero potem wygotować w wodzie. Dokonał tego przy pomocy maszyn, używanych z papiernictwa w t. zw. holendrach. Nitroceluloza, zawieszona w ciepłej wodzie, przechodzi wielokrotnie między dwoma nożami i zmiela się prawie na proszek. Wygotowuje się ją potem kilkakrotnie w wodzie z zasadami i otrzymuje produkt o znacznie większej stałości.

Przewidywania swoje Abel poparł szeregiem prac i doświadczeń laboratoryjno-naukowych, które wykazały słuszność jego poglądu i większą trwałość otrzymanych preparatów. Sposób swój opatentował, a w 1865 r. powstała w Stowmarket fabryka, pracująca jego metodą.

Było to odkrycie zasadniczej wagi dla dalszego rozwoju fabrykacji nitrocelulozy i jej zastosowania jako materiału wybuchowego. Abela sposób stabilizowania zachował się po dzień dzisiejszy. Otrzymana po zmieleniu w holendrze i wygotowaniu w wodzie nitroceluloza w tym stanie nie mogła być używana jako materiał wybuchowy, należało z niej uformować naboje minierskie.

Początkowo, przed użyciem, trzeba było naboje minierskie suszyć, gdyż zawsze przechowywano je w stanie wilgotnym. Niebawem Brown, jeden z uczniów Abela, znalazł sposób pobudzenia wilgotnej bawełny strzelniczej. Zastosował on jako pośredni detonator mały nabój wysuszonej nitrocelulozy, od jego wybuchu pobudza się również nitroceluloza wilgotna.

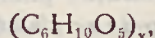
Metodą Abela otrzymuje się bawełnę strzelniczą w stanie dostatecznie stałym, nadającą się do dłuższego przechowania, lecz bynajmniej nie nieograniczonego. Bez względu na stałość a nawet pewnej nitrocelulozy dotychczas nie umiemy otrzymać.

Fabrykacja bawełny strzelniczej rozpada się na dwie części: nitrację, t. j. poddanie działaniu mieszaniny nitrującej i stabilizację, czyli przemywanie, mielenie w holendrach, wygotowanie i oczyszczenie, celem nadania większej stałości i trwałości przy przechowaniu i dla zmniejszenia do minimum niebezpieczeństwa. Nitrocelulozę fabrykuje się obecnie do różnych celów i różnych rodzajów. Służy ona w stanie prasowanym jako kruszący materiał wybuchowy lub też luźna, nieprasowana, jako materiał wyjściowy do wyrobu prochów bezdymnych i dynamitów. Przechowuje się ją zawsze w stanie wilgotnym, zawierającą 20 — 30% wody; wtedy jest niepalna i bezpieczna.

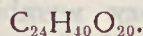
Chemia nitrocelulozy.

Jeszcze Schönbein zauważył, że zależnie od warunków, w których odbywa się nitracja bawełny, np. stężenie i proporcja obu kwasów, temperatura kąpeli, można otrzymywać różne produkty. Różnią się one przede wszystkim ilością przejętych grup nitrowych, a więc zawartością azotu, poza tem wykazują inną rozpuszczalność w mieszaninie alkoholu z eterem.

Wzoru strukturalnego celulozy dotychczas nie znamy; wiemy, że jest węglowodanem o niewiadomej wielkości cząsteczek. Najczęściej posługujemy się wzorem:



przytem przypuszczamy, że x równa się nie mniej niż 4, wobec czego najprostszy wzór celulozy byłby:



Przez działanie kwasu azotowego lub mieszaniny nitrującej, jak wspomnieliśmy, następuje estryfikacja, t. j. zastąpienie wodoru grupy wodorotlenowej przez resztę kwasową i wydzielenie wody. Estryfikacja może być mniej lub bardziej posunięta.

Właściwości chemiczne nitrocelulozy oraz jej charakter jako materiału wybuchowego zależą od stopnia estryfikacji, który wyrażamy w % zawartości azotu wprost, lub też w ilości cm^3 tlenu azotu, otrzymanych z 1 grama suchej nitrocelulozy w nitrometrze Lungego.

Tablica, umieszczona niżej, podaje zawartość procentową azotu, ilość cm^3 tlenu azotu z 1 grama oraz rozpuszczalność w różnym stopniu estryfikowanej celulozy.

TABLICA XXVII.

| Nazwa | Wzór | Cm ³ NO z 1 grama | o/o N | Rozpuszczalność w alkoh.-eterze |
|---------------------|--|---------------------------------|-------|------------------------------------|
| czteronitroceluloza | C ₂₄ H ₃₆ (NO ₂) ₄ O ₂₀ | 108 | 6,80 | nierozpuszczalne |
| pięć „ | C ₂₄ H ₃₅ (NO ₂) ₅ O ₂₀ | 128 | 8,05 | |
| sześć „ | C ₂₄ H ₃₄ (NO ₂) ₆ O ₂₀ | 146 | 9,16 | |
| siedmio „ | C ₂₄ H ₃₃ (NO ₂) ₇ O ₂₀ | 162 | 10,18 | rozpuszczalne |
| ośmio „ | C ₂₄ H ₃₂ (NO ₂) ₈ O ₂₀ | 178 | 11,15 | |
| dziwięć „ | C ₂₄ H ₃₁ (NO ₂) ₉ O ₂₀ | 190 | 11,95 | nierozpuszczalne |
| dziesięć „ | C ₂₄ H ₃₀ (NO ₂) ₁₀ O ₂₀ | 203 | 12,75 | |
| jedenasto „ | C ₂₄ H ₂₉ (NO ₂) ₁₁ O ₂₀ | 214 | 13,45 | |
| dwunasto „ | C ₂₄ H ₂₈ (NO ₂) ₁₂ O ₂₀ | 225 | 14,15 | |

Widzimy, że tylko ośmio i dziewięcionitrocelulozy są rozpuszczalne w mieszaninie alkoholu z eterem, natomiast niżej i wyżej nitrowane właściwości tej nie posiadają. Niżej nitrowane nie mają znaczenia jako materiał wybuchowy. Technicznie, według przepisów francuskich, rozróżniamy dwa rodzaje nitrocelulozy.

I. Nitroceluloza nierozpuszczalna w mieszaninie alkoholu z eterem, lecz rozpuszczająca się w acetonie, powinna zawierać azotu 12,7—13,3% (205—215 cm³ NO z grama); nazywa się ona *bawełną strzelniczą* albo *piroksyliną*. Ten rodzaj nitrocelulozy we Francji oznacza się CP₁ (coton poudre Nr 1), w Polsce rozpoczęto oznaczać ją BS₁.

II. Nitroceluloza rozpuszczalna w mieszaninie alkoholu z eterem, rozpuszczalna również w acetonie, powinna zawierać azotu 11,1—12,3% (185—195 cm³ NO z grama); nazywa się *koloksyliną*, albo *bawełną kolodjonową*, we Francji oznacza się CP₂, w Polsce BS₂.

Oba gatunki nitrocelulozy wyrabia się w fabrykach. Koloksylinę wyrabia się dla produkcji prochów bezdymnych, żelatyny wybuchowej i dynamitów, gdyż posiada właściwość rozpuszczania się również w nitroglicerynie. Służy ona także w przemyśle chemicznym do wyrobu kolodjum, filmów fotograficznych oraz sztucznego jedwabiu sposobem Chardonette'a.

Piroksyliny używa się jako materiału wybuchowego kruszącego po uformowaniu naboju i jako dodatku do bawełny kolodjonowej przy fabrykacji prochów bezdymnych. Nitrocelulozowy proch bezdymny jest najczęściej mieszaniną dwu gatunków w określonym stosunku, odpowiednio do wymagań balistycznych.

Nitroceluloza techniczna nie jest nigdy ciałem jednolitem; rozpuszczalna zawiera pewien procent nierozpuszczalnej i odwrotnie. Wynika to z tego, że i celuloza nie jest jednolitem ciałem

chemicznym. Celem otrzymania różnych gatunków nitrocelulozy używa się kwasu nitrującego w innym stosunku i o innym składzie. Wyczerpujące teoretycznie prace w tej dziedzinie ogłosili Lunge i Bebie; próbowali oni przeróżnych mieszanin nitrujących i badali rozpuszczalność, zawartość azotu i wydajność nitrocelulozy. Badania ich są zestawione poniżej.

TABLICA XXVIII.

| Cm ³ NO z grama | % N | % roz- puszczal- ności | % wy- dajno- ści | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | H ₂ O |
|-------------------------------|-------|------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|
| 217,33 | 13,65 | 1,5 | 177,5 | 45,31 | 49,07 | 5,62 |
| 210,68 | 13,21 | 5,4 | 176,2 | 42,61 | 46,01 | 11,38 |
| 203,49 | 12,76 | 22,0 | 170,0 | 41,03 | 44,45 | 14,52 |
| 200,58 | 12,58 | 60,0 | 167 | 40,66 | 43,85 | 15,49 |
| 196,35 | 12,31 | 99,14 | 159 | 40,14 | 43,25 | 16,61 |
| 192,15 | 12,05 | 99,84 | 153 | 39,45 | 42,73 | 17,82 |
| 184,78 | 11,59 | 100,0 | 152 | 38,95 | 42,15 | 18,90 |
| 174,29 | 10,93 | 99,8 | 148 | 38,43 | 41,31 | 20,26 |
| 155,73 | 9,76 | 74,22 | 146 | 37,20 | 40,30 | 22,50 |
| 148,51 | 9,31 | 1,15 | 138 | 36,72 | 39,78 | 23,5 |
| 133,94 | 8,40 | 0,6 | 131 | 35,87 | 38,83 | 25,3 |
| 103,69 | 6,50 | 1,7 | — | 34,41 | 37,17 | 28,42 |

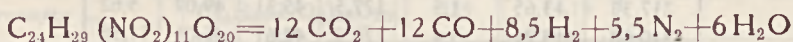
Widzimy z wyników tych nitracji, że rozpuszczalność otrzymanej nitrocelulozy ze zmianą składu mieszaniny nitrującej zmienia się bardzo szybko. Ścisłe zachowanie proporcji składników mieszaniny jest niezbędne do otrzymania nitrocelulozy, odpowiadającej surowym przepisom odbiorczym co do rozpuszczalności, zawartości azotu i stałości. Przebieg estryfikacji celulozy jest trudny do opanowania. Nitracji ulega tutaj nie czysty związek chemiczny, lecz substancja włóknista, w której różne warstwy mają zapewne różny skład chemiczny, a więc różną wrażliwość i dlatego tworzą różne pochodne nitrowane. Ta niejednorodność materiału wyjściowego powoduje, że i produkt ostateczny jednolitym nie jest, jego skład i właściwości mogą ulec znacznym wahaniom przez drobne zmiany w nitrowaniu. Warunki techniczne odbioru nitrocelulozy liczą się z tą trudnością, pozostawiając znaczne tolerancje pod względem zawartości azotu (0,8% N₂ dla BS₁ i 1,2% N₂ dla BS₂), oraz pod względem rozpuszczalności w alkoholu-eterze (dla BS₁ dopuszczona rozpuszczalność 15%, dla BS₂ wymagana 94% *)).

*) Przepisy francuskie.

Mieszanki nitrujące, używane w fabrykach, odbiegają pod względem swego składu znacznie od tych, których używali do badań Lunge i Bebie, gdyż osiąga się równie dobre wyniki przez umiejętne zastosowanie mieszanin, zawierających mniej kwasu azotowego, który jest droższym składnikiem mieszaniny. Wydajność nitrocelulozy wynosi od 150 do 170 kg ze 100 kg suchej bawełny.

Bawełna strzelnicza i kolodjonowa posiadają inne właściwości jako materiały wybuchowe i mają różne przeznaczenia. Reakcje rozkładu wybuchowego obu gatunków obliczyli pierwsi Vieille i Sarrau.

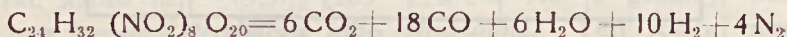
Rozkład wybuchowy BS_1 ujęli w następujące równanie:



i obliczyli z tego równania charakterystyczne stałe wybuchu:

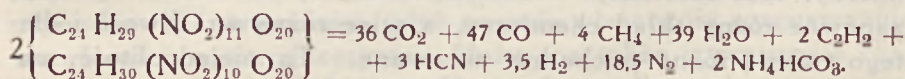
| | |
|---------------------------|-----------------------|
| $Q_{mp} = 1162,8$ kaloryj | $V_m = 982,08$ litrów |
| $Q_{mv} = 1187,9$ „ | $V_k = 859,21$ „ |
| $Q_{kp} = 1017,3$ „ | $f = 9594,4$ kg |
| $Q_{kv} = 1093$ „ | $a = 0,859$ litra |
| | $t = 2663^0$ |

Rozkład BS_2 :



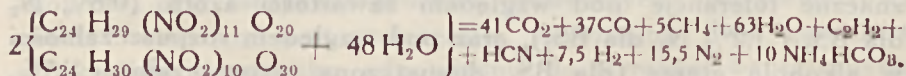
| | |
|--------------------------|-----------------------|
| $Q_{mp} = 875,4$ kaloryj | $V_m = 982,08$ litrów |
| $Q_{mv} = 899,35$ „ | $V_k = 974,28$ „ |
| $Q_{kp} = 868,45$ „ | $f = 9249$ kg |
| $Q_{kv} = 892,21$ „ | $a = 0,974$ litra |
| | $t = 2423^0$ |

Wreszcie, ostatnio oblicza H. Kast detonację suchej nitrocelulozy o zawartości 13,1% N z równania:



| | |
|----------------------|----------------|
| $Q_k = 1025$ kaloryj | $t = 3100^0$ |
| $V_o = 765$ litrów | $f = 9765$ kg. |

detonację zaś tejże nitrocelulozy lecz z zawartością 16% H_2O :



| | |
|---------------------|----------------|
| $Q_k = 875$ kaloryj | $t = 2260^0$ |
| $V_o = 720$ litrów | $f = 9600$ kg. |

Przebieg rozkładu wybuchowego nitrocelulozy zależy w znacznej mierze od ciśnienia, pod którym zachodzi (p. Noble cz. I str. 31).

Fabrykacja nitrocelulozy.

Nitracja. Jako surowce wyjściowe do fabrykacji nitrocelulozy mają obecnie znaczenie celuloza drzewna i bawełna.

Podczas wielkiej wojny celuloza drzewna była nitrowana na fabryczną skalę w państwach centralnych ze względu na brak bawełny. Jest to masa drzewna wygotowana pod ciśnieniem z sodą żrącą lub siarczynem wapnia; najlepiej oczyszczony produkt zawiera 90—95% celulozy, stosowanej do nitracji w postaci bibułki. Nitruje się nieco trudniej, niż oczyszczona bawełna, i wydajność jest mniejsza ze względu na mniej czysty materiał wyjściowy; podczas nitracji zachodzą uboczne reakcje, które zużywają kwasy nitrujące i wytwarzają obce ciała, wpływające niekorzystnie na stałość otrzymanej nitrocelulozy.

Dlatego w normalnych warunkach, kiedy chodzi o nitrocelulozę i prochy, przeznaczone do dłuższego przechowywania, i na stałość ich musi być zwrócona szczególna uwaga, niema racji produkowanie nitrocelulozy z masy drzewnej. Trzeba tak było robić w warunkach wyjątkowych, t. j. blokady, w jakich znalazły się mocarstwa centralne. Można też ewentualnie prochy mniej trwałe wyrabiać, gdy są przeznaczone do prędkiego użycia, np. proch ćwiczebny lub bezdymny proch myśliwski.

Bawełna jest najczystszy gatunkiem celulozy, spotykanym w naturze, gdyż zawiera jej 90—92%, poza tem 7—7,5% wody. W stanie surowym bawełna zawiera jeszcze zanieczyszczenia, tłuszcze, reszty drzewnika, listki, ziarna nasienia i t. p. Po oczyszczeniu mechanicznem surowa bawełna zawsze jest jeszcze oczyszczana chemicznie. Oczyszczenie to polega na wygotowaniu w autoklawie ze słabym roztworem sody zwykłej lub żrącej, przy 100—140°. Usuwa się w ten sposób tłuszcze oraz substancje drzewne, znajdujące się na powierzchni włókna. Odtłuszczona i oczyszczona bawełna staje się miększą, łatwo nasiąkliwą, na wodzie nie pływa, lecz tonie. Czasami bawełnę bieli się przy pomocy wapna bielącego. Ostatecznie musi być wysuszona.

Oczyszczania bawełny wyjątkowo tylko dokonywają fabryki, produkujące nitrocelulozę, zwykle zajmują się tem zakłady specjalne, przeznaczone do oczyszczania i bielenia bawełny na wielką skalę.

Do nitracji używa się następujących gatunków bawełny.

Bawełna o długim włóknie jest najczystszy, lecz zarazem i najdroższym materiałem. Włókno ma 20—40 mm długości, jest to surowiec najodpowiedniejszy do nitracji, jednakże ze względu na wysoką cenę prawie do tego celu nie używany.

Bawełna o krótkim włóknie, albo *linters*, jest to część włókna krótkiego, oddzielonego od długiego. Długość włókna wynosi 10—20 mm. Stanowi materiał dobry, od pierwszego znacznie tańszy. Jest o tyle gorsza od bawełny o długim włóknie, że dużo się jej traci przy oczyszczaniu, przemywaniu i nitracji, gdyż krótkie włókno schodzi wraz z płynami. Jest jednakże powszechnie używana w fabrykach nitrocelulozy.

Bawełna z odpadków w tkalniach i przędzalniach może być oczywiście bardzo różna, a jeżeli pochodzi z bawełny o długim włóknie, bardzo cenna. Można jej użyć z powodzeniem do nitracji, lecz przedtem musi przejść intensywne oczyszczenie z kurzu i tłuszczów, które pochodzą z maszyn. To też nie jest to zwykle materiał zupełnie jednolity.

Sucha, oczyszczona bawełna powinna zawierać najmniej 99% celulozy. Reszta składa się z różnych zanieczyszczeń, które częściowo rozpuszczają się w kwasach nitrujących i w wodzie, częściowo pozostają jako popiół, oraz z tłuszczu, którego zupełnie usunąć nie można. Odpadki bawełniane zawierają zwykle znacznie więcej zanieczyszczeń.

Bawełnę przed nitracją strzępi się na t. zw. wilku rwącym albo grempłu, celem rozdzielenia włókien, które zbiły się w grudki, i w celu porwania węzełków. Następnie bawełna musi być wysuszona. Przechowywana na powietrzu bawełna nabiera do 8% wody, którą trzeba usunąć, gdyż rozcieńczyłaby ona zbyt kąpiel nitrującą.

Bawełnę suszy się w temperaturze 80—100° w suszarkach zwykłych, ogrzewanych parą lub gorącym powietrzem i połączonych z wentylatorem. W użyciu są również automatyczne suszarnie bawełny, które pozwalają na ciągłość suszenia. Wysuszona bawełna nie powinna zawierać więcej niż 1% wody, w tym stanie zaczyna już przyciągać chciwie wilgoć z powietrza, wskutek czego zamyka się ją niezwłocznie w równych, ważonych porcjach do skrzynek hermetycznych, gdzie ostyga. W tych skrzynkach przenosi się bawełnę z suszarni do pomieszczenia do nitracji.

Nitracja bawełny odbywa się różnymi metodami. Najstarszy i najprostszy sposób jest to nitracja w garnkach.

Garnki do tego celu są kamionkowe lub żelazne, różnych wymiarów i kształtów. Dawniej nitrowano porcje bawełny po

800 gramów, obecnie nitruje się jednorazowo 2—5 kg. Bawełnę zanurza się w 30—50 krotnej ilości mieszaniny nitrującej, gdyż musi ona bawełnę całkowicie pokryć. Kwas nitrujący, o ile jest świeżo przygotowany, bywa zbyt gorący, zimą często zbyt chłodny, dlatego przechowuje się go przed nitracją kilka godzin w specjalnym kotle, oziębianym wodą lub stosownie do potrzeby ogrzewanym parą. W tym kotle reguluje się temperaturę kwasu nitrującego. Skład chemiczny mieszaniny nitrującej, jego ilość i temperatura zależą oczywiście od rodzaju produkowanej nitrocelulozy; są to szczegóły bardzo ważne.

Garnki podczas nitracji są pokryte pokrywami, wykonywanymi obecnie z metalicznego glinu. Jest to niezbędne dla ochrony robotników od tlenków azotu, które się wydzielają. Czasami garnki są umieszczone na wózkach, poruszających się po szynach; wózki te jeden ze drugim są wsuwane do dużego leżącego kotła, gdzie oczekują końca reakcji.

Po ukończeniu nitracji zlewa się nadmiar kwasu do zbiornika na kwas odpadkowy, nitrowaną bawełnę, przesyconą mieszaniną kwasów, przenosi jak najszybciej z garnka do wirówki, w której, po kilku minutach wirowania, pierwszy nadmiar kwasu usuwa się z nitrocelulozy.

Ten sposób nitrowania bawełny jest niehigieniczny i przestarzały. Zachował się on tylko w starych fabrykach; fabryki urządzone nowocześnie tego sposobu nie stosują.

Wspomnieliśmy już, że nitracja bawełny jest uważana za trudną do przeprowadzenia. Nitrowaniu podlega tutaj materiał nie będący jednolitym związkiem chemicznym, lecz substancją włóknistą i niejednorodną, na działanie kwasu nitrującego bardzo wrażliwą. Nieznaczna zmiana stosunku składników mieszaniny nitrującej może dać zupełnie inne wyniki. Nitracja jest niehigieniczna i uciążliwa ze względu na wywiązujące się tlenki azotu, poza tem jest się stale pod grozą t. zw. pożaru nitrocelulozy.

Pożar nitrocelulozy często zdarza się w fabrykach z powodu nagłego rozkładu pewnej części nitrocelulozy, przesyconej kwasem nitrującym. Ponieważ zdarza się to najczęściej w wirówce, zjawisko to nazywa się w terminologii fabrycznej pożarem wirówki. Nie jest to rozkład wybuchowy, nie jest to również spłonienie, jest to raczej gwałtowne utlenienie bawełny przez kwas azotowy, połączone z wywiązaniem się wielkich ilości tlenków azotu.

Jedną z przyczyn tego zjawiska jest znana. Wystarczy by upadła kropla wody na nitrocelulozę, przesyconą kwasem nitrującym,

aby wywołać z kwasem siarkowym miejscowe zagrzanie, które pobudza całą partję kwaśnej nitrocelulozy do rozkładu, który wprawdzie nie jest niebezpieczny, ale bardzo nieprzyjemny i pociąga za sobą stratę drogich materiałów. Przyczyny pożaru wirówki są, jak widzimy, bardzo nikłe i w ruchu fabrycznym trudne do ustrzeżenia.

Trudności przy wyrobie nitrocelulozy, przeznaczonej do fabrykacji prochu bezdymnego, spotęgowane są przez ścisłe przepisy odbiorcze. Od partji nitrocelulozy, prócz oczywiście warunków, dotyczących się stałości, zawartości azotu i rozpuszczalności, wymaga się także jednolitości. Tylko wówczas dana partja prochu będzie jednolita pod względem balistycznym. Dlatego analizuje się cały szereg próbek i zezwala na minimalne wahania. Pożądane więc jest nitrowanie jak największej porcji bawełny jednolitej kwasami zawsze o jednakowym składzie i w tych samych warunkach.

Z powyższych względów, do nitracji bawełny wprowadzono dużo zmian i ulepszeń; obecnie w wielkich fabrykach przyjęły się dwa sposoby nitrowania; w wirówkach oraz nitrowanie sposobem W. Thomsona.

Nitrację w wirówkach zapoczątkowała firma niemiecka Selvig i Lange. Przez wprowadzenie wirówki nitracyjnej uniknięto nieprzyjemnego przenoszenia przesyconej kwasami nitrocelulozy z garczka do wirówki, przez co zmniejszono znacznie ilość pożarów, oraz osiągnięto dużo innych korzyści.

Wirówka nitracyjna przedstawiona jest na rysunkach 15 i 16. Składa się ona, jak każda wirówka, z dziurkowanego kosza żelaznego, czasami glinowego lub kamionkowego, obracającego się wokoło osi pionowej. Nowością konstrukcyjną jest urządzenie, pozwalające na krążenie kwasu nitrującego wskutek działania siły odśrodkowej, podczas gdy bawełna, również pod działaniem tej siły, układa się w warstwę przy ściankach kosza. Obieg kwasu nitrującego zaznaczony jest strzałkami.

Do wirówki załadowuje się 20—25 kg bawełny i zalewa 40—50 krotną ilością mieszaniny nitrującej. Wirówkę przykrywa się glinową pokrywą i puszcza na wolny bieg, około 20 obrotów na minutę. Po 20—30 minutach nitracja jest ukończona, nadmiar kwasu zlewa się wówczas przez wentyl dolny do zbiornika, wirówkę puszcza się na szybki bieg, 800—1000 obrotów na minutę. Wskutek siły odśrodkowej kwas zostaje odcisnięty i uchodzi również do zbiornika kwasów zużytych.

Wirówki nitracyjne ustawione są zwykle po cztery, w jedną

baterję. Każda wirówka jest połączona przewodem kamionkowym z wentylatorem do odciągania tlenków azotu, wywiązanych podczas reakcji. Gazy te wentylator przepycha potem przez kilka wież kamionkowych, skraplanych wodą, gdzie zatrzymuje się znaczna część tlenków azotu. Pomiędzy wirówkami, zwykle po jednym na dwie, ustawione są kamionkowe hydrauliczne aparaty dla zanurzenia nitrocelulozy w wodzie i jej transportu (rys. 17).

Nitrocelulozę wyjmuje się z wirówki szczypcami glinowemi i wrzuca do tego aparatu, w którym równocześnie zostaje ona zalana wielką ilością zimnej wody i uniesiona przez prąd do pomieszczeń, znajdujących się niżej. W ten sposób, przez zastosowanie wirówki i transportu hydraulicznego, uniknięto przenoszenia kwaśnej nitrocelulozy, skrócono czas nitracji i zwiększono ilość nitrowanej bawełny.

Nitracja w wirówkach pochodzi, jak wspomnieliśmy, z Niemiec, przyjęła się ona również we Francji, Włoszech, Rosji i Austrii.

Prócz już wymienionych korzyści w porównaniu z nitracją w garczках, zaoszczędza ona na sile roboczej, czyni nitrację bezpieczniejszą i higieniczniejszą. Natomiast zużycie kwasu nitrującego jest nieco większe.

Drugi, nowoczesny sposób nitracji bawełny wprowadził W. Thomson, chemik fabryki Waltham-Abbey w 1905 roku. Jest on stosowany w Anglii, Włoszech, Belgii i częściowo we Francji.

Sposób Thomsona różni się od omówionych zasadniczo tem, że w naczyniu nitracyjnym odbywa się również pierwsze przemycie nitrocelulozy wodą. Unika się więc zupełnie przenoszenia przesyconej kwasem nitrocelulozy, gdyż wcale jej w tym stanie nie trzeba wydobywać z aparatu. Oczywiście, że w tych warunkach pożary nitrocelulozy są wyłączone.

Aparat nitracyjny systemu Thomsona przedstawiony jest na rys. 18.

Składa się on z właściwego kamionkowego garnka nitracyjnego A, o średnicy około 1 m. Dno garnka jest stożkowato ku środkowi pochylone, w środku znajduje się otwór połączony przez kołnierz z rurą. Przez rurę doprowadza się mieszaninę nitrującą ze zbiornika, umieszczonego na wyższym poziomie; tą rurą uchodzi również kwas zużyty, po ukończonej nitracji, do zbiornika kwasów ponitracyjnych, położonego na poziomie niższym. Zbiorników takich jest kilka, gdyż kwasy zużyte otrzymuje się różnego stężenia. Na dnie leży dziurkowana kamionkowa płyta C.

Po napełnieniu aparatu mieszaniną nitrującą zanurza się w niej bawełnę (8—12 kg), którą układa się na płycie C, poczem na-

krywa się bawełnę glinową dziurkowaną płytą F. Następnie, przez mały rezerwuarek G, puszcza się na płytę zimną wodę ($5-8^{\circ}\text{C}$) tak, aby utworzyła ona cienką warstwę. Pozostawiona w zupełnym spokoju woda, ze względu na różnicę cięzarów gatunkowych, z kwasem się nie miesza. Zresztą powierzchnia zetknięcia obu płynów jest nieznaczna, bo tylko przez otworki płyty F. W ten sposób nitracja przebiega pod wodą a tlenki azotu nie wydostają się prawie wcale nazewnątrz. Przez E cały aparat jest jeszcze połączony z wentylatorem ssącym.

Nitracja w aparacie Thomsona trwa $2-2\frac{1}{2}$ godzin. Celem usunięcia kwasu po nitracji otwiera się wentyl dolny, lecz równocześnie przez G wpuszcza się równą objętość zimnej wody, tak, że poziom płynu w aparacie pozostaje bez zmiany. Zamiana kwasu przez wodę odbywa się bardzo wolno, trwa od 2 do 4 godzin; większą część kwasu zużytego otrzymuje się w stanie dosyć stężonym, tylko ostatnie $15-20\%$ w stanie bardziej lub mniej rozcieńczonym wodą. W aparacie pozostaje nitroceluloza przesycona i zanurzona w wodzie.

Nitracja sposobem Thomsona nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa, jest higieniczna i zaoszczędza siły roboczej. Wymaga ona zato lepiej wyszkolonego i inteligentniejszego personelu do obsługi aparatów. Kwas powracający z nitracji jest częściowo bardziej rozcieńczony wodą, lecz ogólne zużycie kwasu jest mniejsze niż w wirówkach, gdyż na jednostkę bawełny używa się tutaj tylko $32-36$ jednostek kwasu. Trudniejsze natomiast jest uregulowanie i prowadzenie nitracji w aparatach Thomsona; wypieranie kwasu przez wodę musi odbywać się powoli i ostrożnie celem uniknięcia zmieszania obu płynów i stąd płynącej straty kwasu, oraz zagrzania się kąpieli, gdyż wówczas może nastąpić częściowo hydroliza nitrocelulozy. Zjawisko hydrolizy prawdopodobnie ma miejsce zwykle na powierzchni bezpośredniego zetknięcia kwasu i wody, tam następuje zawsze częściowa denitracja nitrocelulozy. Dlatego dla otrzymywania gatunków najwyżej nitrowanej celulozy system Thomsona nie jest wskazany, natomiast pod wszystkimi innymi względami stoi wyżej od innych sposobów nitracji, szczególnie pod względem higieny fabrykacji i stałości otrzymanego produktu.

Poza trzema wymienionymi zasadniczymi sposobami nitracji bawełny są w użyciu również systemy mieszane. Nitruje się np. bawełnę w garnku oraz w koszu, który następnie przenosi się i ustawia w wirówce. W systemie amerykańskim, zaprowadzonym w fabryce „Dynamit-Nobel” w Bratisławie, nitracja odbywa się w garnku ze-

laznym z mieszałem. Garnki są wypróżniane ze spodu, nitroceluloza wówczas spada do wirówki, w której odwirowyduje się nadmiar kwasu.

W opisanych aparatach do nitrowania bawełny można otrzymać nitrocelulozę rozpuszczalną lub nierozpuszczalną, zależnie od stężenia i stosunku składników mieszaniny nitrującej oraz temperatury. Czas nitracji ma również pewien wpływ, lecz znacznie mniejszy.

Podaliśmy już powyżej wyniki prac Lungego i Biebiego o działaniu różnych mieszanin nitrujących na bawełnę i analizy otrzymanych przez nich produktów. Wspomnieliśmy również, że stosunek kwasów w mieszaninie nitrującej, który zastosowali ci dwaj chemicy, znacznie odbiega od mieszanin używanych w praktyce, gdyż można takie same wyniki osiągnąć przez użycie mniejszej ilości drogiego kwasu azotowego.

Można powiedzieć, że celem otrzymania piroksyliny t. j. BS_{11} , nierozpuszczalnej bawełny strzelniczej, skład używanych w fabrykach mieszanin nitrujących jest w granicach:

| | |
|-----------|----------|
| H_2SO_4 | 60 — 70% |
| HNO_3 | 21 — 26% |
| H_2O | 14 — 16% |

dla koloksyliny czyli BS_2 , nitrocelulozy rozpuszczalnej:

| | |
|-----------|----------|
| H_2SO_4 | 59 — 62% |
| HNO_3 | 18 — 23% |
| H_2O | 15 — 20% |

Przytoczone granice są szerokie, ale skład mieszaniny nitrującej jest zawsze tajemnicą fabryki i sprawą doświadczenia jej kierownika. Różne szczegóły podczas nitracji bawełny mają wielkie znaczenie praktyczne i wpływają w znacznej mierze na jakość ostatecznego produktu. Szczególnie, gdy chodzi o bardzo dobrze rozpuszczalną nitrocelulozę np. do wyrobu sztucznego jedwabiu Chardonette'a, nitracja musi być przeprowadzona z wielką starannością i dokładnością pod względem przygotowania kąpieli nitrującej i zachowania odpowiedniej temperatury. Tylko wtedy bowiem można otrzymać nitrocelulozę zupełnie rozpuszczalną w alkoholo-eterze.

Nad warunkami nitracji bawełny i charakterem otrzymanych produktów dokonano również dużo prac naukowych, które rzuciły więcej światła na przebieg procesu; można stwierdzić, że w znacznym stopniu ta fabrykacja przestała już być tajemnicą małej

liczby fachowców. Najwięcej nad tem zagadaniem pracowali Vieille, Lunge, Berl, Will, Sapożnikow, a prace ich tyczyły się wpływu poszczególnych składników na przebieg nitracji bawełny. W dalszym ciągu podamy krótko obecny stan wiadomości w tej sprawie.

Stopień nitracji bawełny zależy nietylko od stężenia początkowego kąpeli nitrującej, lecz również, w jeszcze większej mierze, i od jej stanu końcowego. Chcąc więc kwasem słabym otrzymać ten sam skutek nitracji, trzeba wziąć większą jego ilość.

Niezbędna jest pewna zawartość wody w kąpeli, aby nitracja wogóle zaszła. Do pewnego stopnia obecność wody w kąpeli powiększa procent azotu w wyprodukowanej nitrocelulozie, co ma miejsce przy otrzymywaniu wysoko nitrowanej celulozy kwasami stężonymi o zawartości wody 5,7—11,3%. Jeżeli zawartość wody zbliża się do 12%, otrzymuje się nitrocelulozę o mniejszej zawartości azotu, zato lepiej rozpuszczalną. Celem otrzymania zupełnie rozpuszczalnej nitrocelulozy Lunge proponuje 19,5% wody i stosunek obu kwasów 1:1. Nie jest to praktyczne. Kiedy zawartość wody w mieszaninie kwasów przekracza 20%, nitracja bawełny nie jest zupełna.

Temperatura kąpeli nitrującej do 50° praktycznie nie ma wpływu. Jeżeli nitruje się w wyższej temperaturze, można otrzymać najwyżej 13,1% azotu w nitrocelulozie, jednakże ogólna wydajność jest wówczas mniejsza. Natomiast nitracja w wyższej temperaturze przebiega prędzej, przy 30° można w jedną godzinę otrzymać ten sam wynik, który przy 20° wymaga czterech godzin. Wynika z tego, że dla pewnych gatunków nitrocelulozy korzystne jest nitrowanie w wyższej temperaturze. Nitracja w tych warunkach wpływa również na lepkość roztworu nitrocelulozy w roztworze alkoholu z eterem. W wyższej temperaturze zmienia się prawdopodobnie fizyczna struktura włókna bawełny, które staje się bardziej kruche. Ten sposób jest wyzyskiwany w wypadkach, gdy chodzi o otrzymanie bardzo dobrze rozpuszczalnej nitrocelulozy, a więc w fabrykacji kolodjum.

Nie bez wpływu jest także gatunek bawełny, poddanej nitracji. Bawełna o długim włóknie potrzebuje zawsze więcej czasu, gdyż takie włókno wolniej przesiąka płynem, aniżeli włókno krótkie.

Zanim przejdziemy do dalszych czynności, związanych z fabrykacją nitrocelulozy, zatrzymamy się nad kwasem użytym, powracającym z nitracji bawełny. Widzieliśmy, iż do nitracji trzeba było zastosować wielką ilość kwasu, nie pozostającą w żadnym stosunku do potrzebnego teoretycznie do otrzymania nitrocelulozy. Należało tak postąpić, aby bawełna była zupełnie zanurzona i prze-

sycona kwasem, oraz aby kąpiel zbyt nie rozcieńczyła. Po ukończonej nitracji, około 90⁰/₀ tego kwasu powraca do zbiorników jako kwas zużyty o składzie nieznacznie zmienionym. Przebiegiem po nitracji na BS₁ skład jego jest następujący:

| | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| H ₂ SO ₄ | 62—64 ⁰ / ₀ |
| HNO ₃ | 17—19 ⁰ / ₀ |
| H ₂ O | 18—22 ⁰ / ₀ . |

Może on być jeszcze czasami w miarę potrzeby użyty do nitracji na BS₂.

Większą część kwasu zużytego odświeża się do nowych nitracji przez dodanie świeżych kwasów azotowego i siarkowego, tego ostatniego najlepiej w postaci oleum. Potrzebną ilość kwasu do odświeżenia, celem otrzymania na nowo początkowej koncentracji, oblicza się przy pomocy różnych formuł, uwzględniających moc i ilość posiadanych kwasów.

Zczasem nagromadza się w fabryce coraz więcej kwasów zużytych, które nie zawsze trzeba lub można odświeżać. Przedstawiają one bardzo dużą wartość. Kwasy te poddaje się t. zw. *denitracji*, t. j. oddziela się kwas azotowy od siarkowego i otrzymuje w postaci czystych, mniej lub więcej stężonych kwasów.

Denitrację przeprowadza się w bardzo różny sposób. Jednym z najprostszych sposobów jest użycie kwasu zużytego do fabrykacji kwasu azotowego, co nie wymaga żadnych specjalnych instalacji, gdyż zwykle fabryki nitrocelulozy wyrabiają również kwas azotowy. Kwasy zużyte muszą być zupełnie wolne od materiału wybuchowego, miesza się je wówczas w retorcie z saletrą chilijską, dodaje cokolwiek stężonego kwasu siarkowego, celem wzmocnienia, i dystyluje jak zwykle podczas fabrykacji kwasu azotowego.

Inny sposób denitracji polega na zmieszaniu kwasu zużytego, po oddzieleniu zawieszonego i rozpuszczonego materiału wybuchowego, z oleum i na dystylowaniu tej mieszaniny z retorty. Otrzymuje się wówczas wysoko stężony kwas azotowy jako dystrylat, w retorcie pozostaje kwas siarkowy.

Oba te sposoby opłacają się, o ile kwas zużyty zawiera większy procent kwasu azotowego, np. 10—20⁰/₀. Jeżeli zawartość kwasu azotowego jest mniejsza, wówczas najczęściej denitruje się kwas zużyty przy pomocy pary wodnej i otrzymuje kwas siarkowy i azotowy w stanie rozcieńczonym.

Denitracja przy pomocy pary wodnej odbywa się w specjalnych wieżach z materiału odpornego na kwas, jak szamet lub dobra kamionka. Wieże te z zewnątrz są dobrze izolowane do strat

ciepła a wewnątrz wypełnione materiałem odpornym na kwasy, jak np. kawałki kwarcu, tłuczona kamionka i t. p.

Kwas puszcza się z góry przez aparat rozdzielczy, z dołu w przeciwnym kierunku przechodzi przegrzana para wodna pod ciśnieniem 4—6 atmosfer, zwykle pomieszana z gorącym powietrzem. Mieszanina kwasowa nagrzewa się wewnątrz wieży, a kwas azotowy z częścią pary wodnej ulatnia się i odciągany przez wentylator przechodzi do urządzeń chłodzących, w których się skrapla. Kwas siarkowy spływa u spodu wieży do zbiornika i, jeżeli denitracja dobrze jest prowadzona, zawiera najwyżej 0.02% kwasu azotowego. Stężenie kwasu siarkowego wynosi około 70%, kwasu azotowego 45 — 55%, oba kwasy są więc silnie rozcieńczone i posiadają dużo mniejszą wartość. Kwas siarkowy idzie zwykle do koncentracji, kwas azotowy — do prostszych nitracji.

Stabilizacja.

Widzieliśmy, że po ukończonej nitracji, niezależnie od tego, jakim sposobem była ona dokonana, nitrocelulozę zawsze zanurza się w wielkiej ilości zimnej wody. Z kąpieli nadmiar mieszaniny nitrującej oddzielono przez odlanie i odwirowanie, albo, jak w systemie Thomsona, przez wyparcie wodą. Nitrocelulozę w strumieniu wody przy użyciu aparatu hydraulicznego przeprowadzono do następnego pomieszczenia i zgromadzono w większej ilości w jednej dużej lub kilku mniejszych wannach. Tam podlega ona pierwszemu dokładnemu przemyciu na zimno, czasami również na gorąco. Od tego zabiegu rozpoczyna się drugie stadium fabrykacji nitrocelulozy, cały szereg czynności przepłukiwania i wygotowywania, które noszą nazwę *stabilizacji*.

Pierwsze przemycie nitrocelulozy trwa tak długo, dopóki woda nie przestanie wykazywać kwaśnej reakcji; wówczas ma się pewność, że kwas, którym nitroceluloza jest mechanicznie przesycona, usunięto, lecz bynajmniej nie całkowicie, usunięto bowiem tylko pierwszy nadmiar kwasu.

Widzieliśmy w historii odkrycia bawełny strzelniczej, że największą trudnością było otrzymanie jej w stanie stabilizowanym, t. j. nadającym się do dłuższego przechowania, oraz, że wszystkie nieszczęśliwe wypadki, które miały miejsce podczas początkowych prób fabrykacji, trzeba przypisać niedostatecznemu ustabilizowaniu. Późniejsze prace Abela pokazały, że do ustabilizowania nitrocelulozy trzeba bezwzględnie usunąć z niej najdrobniejsze ślady niezwiązanego chemicznie kwasu, który zawsze zawiera włókno bawełny, oraz dalej, że trzeba koniecznie strukturę tego włók-

na zniszczyć. Dzisiaj nasze pojęcie o stabilizacji nitrocelulozy jest obszerniejsze, usuwamy z niej nie tylko wolny kwas, lecz również różne produkty mniej stałe, przede wszystkim niżej nitrowaną bawełnę, która także powstaje podczas nitracji.

Zasada stabilizacji polega na wielokrotnym przemyciu nitrocelulozy, zniszczeniu w holendrach włóknistej budowy, usunięciu resztek kwasu z postrzępionego włókna, oraz unieszkodliwieniu niestałych produktów nitracji przez ich zmydlenie. Dlatego przemycanie nitrocelulozy odbywa się w kąpeli lekko zasadowej, niezbyt silnej jednakże, tak, aby całej masy nie naruszono a tylko domieszki najwrażliwsze. Jako zasady używa się najczęściej sody, czasem węglanu amonu, często wód lekko alkalicznych, naturalnych.

Stabilizuje się zawsze na gorąco. Przy użyciu roztworu sody temperatura kąpeli nie przekracza zwykle 80°. Przy użyciu wody czystej lub bardzo mało zasadowej stabilizuje się przy wyższej temperaturze i przez dłuższy czas. Większość fabryk woli postępować w ten sposób, że gotuje nitrocelulozę przez dłuższy czas z wodą; najmniej stałe produkty nitracji bawełny ulegają wówczas zmydleniu i dopiero przy końcu stabilizacji stosuje się ostatnią kąpiel zasadową.

Niedawno wprowadzono do fabrykacji nitrocelulozy stabilizację kwaśną, która polega na zmydleniu niestałych produktów nitracji bawełny przez użycie kwasu solnego. Kwas ten również działa hydrolizująco na domieszki najmniej stałe w nitrocelulozie, podobno nawet bardzo szybko, i ta stabilizacja ma znacznie skrócić czas potrzebny do osiągnięcia dobrego produktu. Wyniki jej mają być pod każdym względem zadowalające, nawet świetne.

Teoretycznie proces chemiczny, zachodzący podczas stabilizowania nitrocelulozy, nie jest zupełnie wyświetlony. Dlatego przebieg jej jest uzależniony od doświadczenia kierownika fabrykacji, który reguluje długość i ilość kąpeli. Bardziej nitrowana bawełna wymaga dłuższego gotowania, niżej nitrowana krótszego, miarodajne pod tym względem są przepisowe próby stałości dla nitrocelulozy, którym produkt końcowy musi odpowiedzieć. Płucze się więc, przemyci i gotuje nitrocelulozę tak długo, dopóki przepisowa próba stałości nie wypadnie zadowalająco.

Nitrocelulozę po pierwszym przemyciu po nitracji wydostaje się z wody i zwykle na wózkach przewozi do oddziału holendrów.

Holendry do fabrykacji nitrocelulozy wprowadził, jak wspomnieliśmy, F. Abel z fabryk papieru, gdzie służą one do mielenia masy drzewnej. W stabilizacji nitrocelulozy mają przezna-

czenie podobne, mianowicie zniszczenie włókna bawełny przez jak najdalej posunięte postrzępienie, gdyż, jak wiemy, każde włókienko bawełny jest włoskowatą rurką, z której kwasu przez wymywanie i wygotowanie nie można całkowicie usunąć.

Holender jest przedstawiony na rysunku 19.

Najważniejszą częścią holendra jest bęben drewniany, na którym są osadzone stalowe noże. Na dnie wanny, pod bębniem, osadzona jest płyta z jednym nożem. Silnik elektryczny bezpośrednio lub przez transmisję wprowadza bęben w powolny ruch obrotowy i nitroceluloza, zawieszona w wodzie, zmuszona jest przechodzić pomiędzy nożami płyty i bębna. Odstęp między temi nożami można regulować przy pomocy osobnego mechanizmu. Pewna ilość nitrocelulozy znajduje się w wannie i krąży pomiędzy nożami tak długo, dopóki nie osiągnie się wymaganego stopnia zmielenia.

Obecnie robi się holendry bardzo dużych rozmiarów. Wanna zwykle jest żelazo-betonowa i wyłożona kafłami glazurowanymi. Wodę w holendrze utrzymuje się ciepłą i cały czas odświeża; do tego służy osobne urządzenie, które odczerpuje nadmiar wody. Czynność uważa się za ukończoną, skoro wyjęta w określonej ilości próbka, zawieszona w wąskim szklanym cylindrze, zajmie po ustaniu się przepisową objętość. Zazwyczaj przepisy odbiorcze wymagają następującego stopnia zmielenia: 10 gramów nitrocelulozy w 250 cm³ wody po godzinnym spoczynku mają zająć objętość nie większą od 110 cm³. Wówczas uważa się nitrocelulozę za zmieloną. Przeciętnie obrabianie w holendrach trwa 4—6 godzin, czas ten zależy od gatunku bawełny i sposobu potraktowania nitrocelulozy po nitracji. Nitrocelulozę poprzednio wygotowaną miele się prędzej, niż płókaną tylko na zimno. Niektóre fabryki stosują dlatego holendry na końcu stabilizacji, jednakże jest raczej wskazane wygotować cośkolwiek nitrocelulozę bezpośrednio po nitracji, następnie poddać obrabianiu w holendrach, a dopiero potem ostatecznej stabilizacji.

Właściwa stabilizacja, czyli, jak mówiliśmy, wygotowanie z płynami zasadowymi, lub kwaśnymi, albo wprost w wodzie, odbywa się w kotłach stabilizacyjnych, przedstawionych na rysunku 20.

Kotły stabilizacyjne najczęściej są żelazne, chociaż w użyciu są również kadzie drewniane. Nitrocelulozę, zawieszoną w wodzie, ciągle miesza mieszadło mechaniczne lub silny prąd pary wodnej pod znacznym ciśnieniem. W kotłach stabilizacyjnych traktuje się nitrocelulozę tak długo, dopóki nie osiągnie się wymaganego

przez próbę cieplną stopnia stałości. Czas trwania tych czynności, jak już mówiliśmy, bywa bardzo różny i zależy od sposobu stabilizowania, rodzaju pierwszego przemycia i nitracji.

Najprędzej stabilizuje się nitrocelulozę, przygotowaną sposobem Thomsona. Musimy przypuścić, że przy użyciu tej metody pewna część otrzymanych produktów, mniej stałych, zmydla się wodą już w aparacie nitracyjnym wskutek ogrzania podczas wyparcia kwasu przez wodę. Byłby to rodzaj kwaśnej stabilizacji. Fabryki, stabilizujące taką nitrocelulozę, potrzebują około 50 godzin na wygotowanie, podczas gdy dla innych gatunków nitrocelulozy trzeba na wygotowanie przyjąć 70 godzin.

Skoro nitroceluloza jest ustabilizowana, dalsze czynności fabryczne mają na celu jej mechaniczne oczyszczenie, pomieszanie i odwodnienie.

Zawartość kotła stabilizacyjnego, kiedy próba cieplna wypada zadowolająco, spuszcza się do dużego cementowego dołu, który pomieszcza 5—10,000 kg nitrocelulozy. W dole tym cała masa zawieszona w wodzie nitrocelulozy zostaje gruntownie przemieszana przez specjalne, mechanicznie poruszane mieszaki.

Pomieszanie wielkich ilości nitrocelulozy jest niezbędne do wytworzenia jednolitych partyj. Nitracja bawełny rozpada się zawsze na szereg licznych czynności z niedużą, zwykle nie przekraczającą 20 kg ilością bawełny. Pojedynczych nitracji nie można tak uregulować, aby nie było drobnych wahań pomiędzy poszczególnymi otrzymanymi produktami. Różnice zaś istniejące można najlepiej usunąć przez pomieszanie dużej ilości gotowego produktu. Ponieważ przepisy odbiorcze określają partje nitrocelulozy do odbioru na minimum 5—10 tonn, tę więc ilość trzeba pomieszać, aby otrzymać możliwie jednolity produkt pod względem właściwości chemicznych, a co zatem idzie i balistycznych. Taką ilość nitrocelulozy gromadzi fabryka w jednym dole do mieszania i kłóci ją przez pewien czas w celu ujednostajnienia. W bardzo dużych fabrykach robi się doły, mieszczące po 50.000 kg nitrocelulozy.

Następnie nitroceluloza przechodzi okres oczyszczania mechanicznego. Wraz z wielką ilością wody, której użyto do przemycia, dostaje się zwykle piasek i ten trzeba usunąć. Dlatego zawiesiny nitrocelulozy w wodzie przepuszcza się przez łapacz piasku, długie drewniane koryto, obite blachą cynkową, wpoprzek którego poustawiane są przeszkody, zatrzymujące cięższy piasek, kamyki i t. p., przepuszczające natomiast nitrocelulozę.

Z łapacza piasku zawiesiny nitrocelulozy spływają do urzą-

dzeń, oddzielających główny nadmiar wody. Najprostszym urządzeniem, używanym do tego celu, jest zwyczajna wanna, z której po ustaniu się i osadzeniu nitrocelulozy na dnie, w jakikolwiek sposób, najłatwiej zwykłym lewarem, zlewa się wierzchnią warstwę wody.

Po odwodnieniu nitroceluloza idzie na łapacz węzełków. W bawełnie zawsze tworzą się węzełki przez splątanie kilku włóków, przytem bywają one tak drobne, że przechodzą częściowo pomiędzy nożami holendra. Ponieważ węzełki przy dalszej przeróbce nitrocelulozy są przeszkodą oraz mogą składać się z niestałych produktów nitracji, usunięcie ich w jakikolwiek sposób jest wskazane.

Ostatecznie nitrocelulozę kładzie się do wirówek odwadniających. W tych wirówkach odchodzi znowu woda, lecz zawsze pozostaje jej 25—30%. Odwodnioną nitrocelulozę przechowuje się w skrzynkach drewnianych, obitych blachą cynkową, czasami w workach. Trzeba śledzić bacznie, aby zawartość wilgoci nie spadła poniżej 20%, gdyż tylko wilgotna nitroceluloza jest bezpieczna dla dalszych czynności i dopuszczona do przewożenia kolejną.

Nitroceluloza w tym stanie nie ma zastosowania jako materiał wybuchowy i służy wyłącznie za materiał wyjściowy do fabrykacji prochów bezdymnych i żelatyny wybuchowej, albo do prasowania na naboje minierskie.

Prasowana bawełna strzelnicza.

Najpierwsze stałe zastosowanie, które znalazła nitroceluloza jako materiał wybuchowy, były prasowane naboje dla minierstwa. Używa się do tego celu nitrocelulozy nierozpuszczalnej, jak najwyżej nitrowanej, której przez prasowanie pod wielkim ciśnieniem nadaje się kształty sześciątów, kostek, walców i t. p. Prasowane naboje bawełny strzelniczej, po udoskonaleniu fabrykacji przez Abela, zastosowano również do min i torped. Nabój otrzymuje wówczas kształt ściśle odpowiadający skorupie metalowej. Jeżeli ładunek jest większy, składa się on z kilku kawałków oddzielnie prasowanych, które dopasowane i złożone razem stanowią jedną całość, odpowiadającą skorupie. Naboje minierskie wzdłuż osi pionowej mają zwykle, chociaż nie wszystkie, otwór odpowiedni do założenia spłonki.

Prasowana bawełna strzelnicza ma ciężar właściwy 1,15—1,3. Przez prasowanie nitroceluloza staje się silnym kruszącym mate-

riałem wybuchowym, który doniedawna był ogólnie używany w minierstwie wojskowym.

Bawełnę strzelniczą, przeznaczoną do prasowania, rozrabia się w niedużej ilości ciepłej wody na jednolitą masę o konsystencji papki. Przy pomocy wymierzonego naczynia czerpie się równe ilości tej papki i prasuje na małej ręcznej prasie, celem odciśnięcia nadmiaru wody i nadania kształtu. Potem dopiero prasuje się na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem dochodzącym do 1000 atmosfer (rys. 21).

Otrzymane na tej prasie surowe naboje można na heblarce i tokarce mechanicznie obrabiać, t. j. ogładzać i wyrównywać bez niebezpieczeństwa, o ile nitroceluloza jest wilgotna. Naboje prasowanej bawełny strzelniczej przechowuje się również w skrzyniach drewnianych, wyłożonych blachą cynkową i zawsze w stanie wilgotnym. W tym stanie tylko jak widzieliśmy, jest ona bezpieczna, można ją krajać i toczyć. Natomiast, jeżeli zawartość wilgoci spada niżej 10⁰/₀, staje się bardzo niebezpieczna. Wówczas naboje trzeba zwilżyć wodą, co najprościej odbywa się przez zalanie skrzynki lub zanurzenie jej do wody.

Celem pobudzenia wilgotnej bawełny strzelniczej, prasowanej używa się, jako detonatora pośredniego, małego naboju ze suchej nitrocelulozy. Takie naboje są specjalnie przygotowywane w postaci niedużych cylinderków i trzeba z nimi obchodzić się bardzo ostrożnie, najlepiej suszyć możliwie bezpośrednio przed użyciem. Wilgotnej bawełny strzelniczej nie można pobudzić przy pomocy spłonki, detonator pośredni, z małego naboju nitrocelulozy suchej, jest niezbędnym. Odkrycie to, dokonane przez Browna, usunęło niebezpieczeństwa przechowywania i manipulowania z masą wysuszonej bawełny strzelniczej i znacznie zwiększyło jej zastosowanie. Prasowana bawełna strzelnicza posiada cenne zalety jako kruszący materiał wybuchowy dla minierstwa wojskowego, jednakowoż wychodzi już z użycia i zastąpiona jest przez prasowane naboje nitrozwiązków aromatycznych, które zapewniają szereg korzyści.

Bawełna strzelnicza jest drogim materiałem wybuchowym, przy przechowywaniu wymaga wiele dozoru i przede wszystkim jest mniej stała. Chociaż w stanie wilgotnym jest zupełnie bezpieczna, wyschnięta staje się ogromnie wrażliwa. Powyższe względy przemawiają na korzyść prasowanych naboju nitrozwiązków aromatycznych.

Mimo to nitrocelulozę należy uważać za jeden z najważniejszych materiałów wybuchowych, gdyż ciągle jest materiałem wy-

ściowym dla produkcji prochów bezdymnych. Ujemną stroną jest jej ograniczona stałość. Nie jest jednolitym związkem chemicznym; przy przechowaniu ulega powolnemu ciągłemu rozkładowi, połączonemu z wywiązaniem tlenków azotu, które następnie przechodzą w kwas azotowy. Wiemy już, jak szkodliwa jest obecność wolnego kwasu w nitrocelulozie i że może spowodować nawet jej samoczynny, wybuchowy rozkład. Wprawdzie nitroceluloza stabilizowana przy użyciu opisanych metod daje znaczną rękojmię bezpieczeństwa, trzeba ją jednakże poddawać periodycznym próbom stałości, których krótkim omówieniem zajmiemy się w następnym rozdziale.

Próby stałości.

Podczas ogrzewania każda nitroceluloza zaczyna się rozkładać. Według Robertsona powolny rozkład polega na zmydleniu, przy którym wydziela się najpierw dwutlenek azotu, który potem zostaje zredukowany na tlenek i podtlenek azotu.

Rozkład taki w nitrocelulozie odbywa się przy normalnych warunkach bardzo wolno lecz stale. Nieznaczne ogrzanie przyspiesza go gwałtownie. Wystarcza zwykle ogrzanie powyżej 65°C w ciągu godziny, aby zaobserwować wyraźny rozkład stabilizowanej nitrocelulozy. Wszystkie metody badania stałości polegają na ogrzaniu i zbadaniu przebiegu rozkładu nitrocelulozy. Metody te możemy podzielić na dwa rodzaje. W jednych bada się czas, który upływa od chwili rozpoczęcia ogrzewania do wystąpienia wyraźnych objawów rozkładu, w drugich oznacza się ilościowo gazowe produkty rozkładu, otrzymywane zawsze w tych samych warunkach doświadczenia. Takie próby stałości robi się również podczas stabilizowania fabrykowanej partji nitrocelulozy i odpowiednio do ich wyniku przerywa lub w dalszym ciągu wykonywa stabilizację.

Próby stałości są określane przepisami odbiorczymi dla nitrocelulozy i stanowią jeden z najważniejszych punktów tych przepisów. Niezależnie od prób stałości nitrocelulozy robi się zawsze również próby stałości gotowego prochu, oparte na tych samych zasadach ze zmianą tylko pewnych szczegółów.

Próba Abela przy 65°C . Kilkanaście gramów nitrocelulozy suszy się przez 2,5 godziny przy temperaturze około 100°C , następnie pozostawia przez pół godziny na powietrzu. Jest to niezbędne, gdyż w tych warunkach nitroceluloza przyciąga z powietrza 0,5—1,5% wilgoci, która potem służy do przeprowadzenia tlenków azotu w kwas.

Próbkę przygotowanej w powyższy sposób nitrocelulozy umieszcza się na dnie szklanej rury, zamkniętej korkiem, przez który przechodzi pałeczka szklana, wyciągnięta i zaokrąglona na haczyk. Na tym haczyku zawiesza się papierek jodoskrobiowy, zwilżony do połowy wodą z gliceryną. Rurę umieszcza się w kąpeli wodnej, ogrzanej do 65° . Przy tej temperaturze następuje po pewnym czasie rozkład nitrocelulozy, wywiązuje się tlenek azotu, który z tlenem powietrza zamkniętego w rurze przechodzi na dwutlenek, ten zaś utlenia i wydziela na papierku jodoskrobiowym jod, co można zauważyć przedewszystkiem na linii granicznej pomiędzy suchą i zwilżoną częścią papierka. W tem miejscu powstaje zwykle lekkie zabarwienie. Uważa się, że nitroceluloza jest dostatecznie ustabilizowana, jeżeli zabarwienie nie powstanie przed 25 minutami (we Francji). W Stanach Zjednoczonych wymaga się 35 minut, w Hiszpanji godziny, lecz badanie odbywa się w warunkach zmienionych.

Próba francuska przy $110^{\circ} C$ ($108,5^{\circ}$). Jest to druga oficjalna i obowiązująca próba stałości według przepisów francuskich. Bierze się około 2 gramów nitrocelulozy do takiej samej rury szklanej i zawiesza się na haczyku kawałek niebieskiego papierka lakmusowego. Papier lakmusowy musi być przygotowany zawsze w tych samych warunkach. Rurę ogrzewa się na kąpeli glicerynowej do $108,5^{\circ}$ i obserwuje papierek. Ogrzewa się tak długo, dopóki papierek nie zaróżowi się, jeżeli zaś nastąpiło to przed 7 godzinami, stałość nie jest dostateczna.

Niemiecka próba stałości przy 135° . Próby tej dokonywa się w kąpeli ksylenowej w zupełnie podobny sposób jak metodą poprzednią. Przepis wymaga, aby zaróżowienie papierka nie nastąpiło przed upływem 60 minut.

Wszystkie opisane próby należy zawsze przeprowadzać w jednakowych warunkach t. j. przy jednakowej grubości rury szklanej i jednakowej wysokości zawieszenia papierka. Prócz wymienionych wskaźników lakmusu i papierka jodoskrobiowego zaproponowano kilka innych. Używa się czasami papierka m-fenylenodwuaminowego i dwufenyloaminowego, które są bardzo czułe na drobne nawet ilości tlenków azotu.

Najnowszym wskaźnikiem, używanym w Ameryce i w Polsce, który zdaje się spełnia swe przeznaczenie bardzo dobrze, jest fiolet-metylowy. Roztwór tego intensywnie fiołkowego barwnika żółknie pod działaniem tlenków azotu, a przejście z jednej barwy w drugą jest tutaj najwyraźniejsze.

Na innej zasadzie oparte są t. zw. ilościowe próby stałości, z których najważniejsza jest próba Bergmanna i Yunccka. W próbie tej oznacza się ilość tlenu azotu, wywiązanego z 1 grama suchej nitrocelulozy ogrzewanej przez 2 godziny do temperatury 132° . Do tego celu służy specjalna rura z urządzeniem pochłaniającem tlenki azotu. Przepis wymaga, aby 1 gram nitrocelulozy w tych warunkach wydzielił najwyżej $2,5 \text{ cm}^3$ tlenu azotu. Próba Bergmanna i Yunccka obowiązuje w Niemczech, Hiszpanji, Austrii, Rumunji. Amerykańska próba stałości Sy, jest używana głównie do określenia stałości prochu bezdymnego. Polega ona na stopniowym oznaczaniu straty na wadze suchej nitrocelulozy, względnie prochu, podczas ogrzewania przez 8 godzin na dobę.

Wspomniane sposoby badania chemicznej stałości nitrocelulozy oparte są wyłącznie na doświadczeniu i przy zastosowaniu różnych metod do tej samej partji można otrzymać wyniki dodatnie lub ujemne. Pojęcie stałości nitrocelulozy nie jest ściśle określone, próby stałości nie polegają na żadnym prawie fizycznym lub chemicznym, które wynikałoby ze znajomości warunków przebiegu rozkładu nitrocelulozy. Próby te nie mogą dać bezwzględnie pewnej rękojmi.

Przed kilkunastu laty na kilku francuskich krążownikach wojennych zaszły wypadki samozapalenia się i wybuchów prochów bezdymnych, które krótko przedtem były badane i uznane za dostatecznie stałe. Po tych bardzo tragicznych wypadkach zwrócono wielką uwagę na próby stałości oraz na lepsze stabilizowanie nitrocelulozy, dobór surowców i warunki przechowywania prochów. Jak dotychczas, niebezpieczeństwo zdaje się opanowano.

Ponieważ powolny rozkład nitrocelulozy jest zawsze połączony z wywiązaniem się gazów kwaśnych, poczęto stosować domieszki ciał zasadowych lub wiążących tlenki azotu, t. zw. stabilizatory. Dodatni wpływ takich związków na stałość nitrocelulozy jest niewątpliwy.

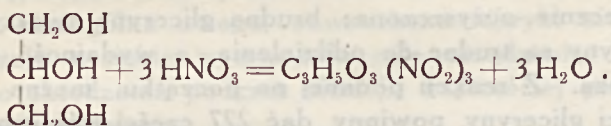
Pierwszym stabilizatorem, zaleconym przez Vieille'a, był alkohol amyłowy, który tworzy z tlenkami azotu estry. Związek ten wywiera jednakże niekorzystny wpływ później, o czym mówić będziemy przy prochu bezdymnym.

Drugim stabilizatorem, który znalazł powszechne zastosowanie, jest aromatyczna zasada dwufenyloamina. Jej działanie stabilizujące polega na wiązaniu tlenu oraz dwutlenku azotu i ich zobojętnianiu. Jest to obecnie ogólnie używany stabilizator.

O innych badaniach nitrocelulozy, przeznaczonej do fabrykacji prochu bezdymnego, mówić będziemy w dalszej części.

Nitrogliceryna.

Fabrykacja. Trójester kwasu azotowego i gliceryny, dla krótkości zwany nitrogliceryną, powstaje przez działanie mieszaniny nitrującej na glicerynę:



Proces fabrycznego otrzymywania nitrogliceryny odbywa się podług powyższego równania; ogólnie jest on podobny do nitracji bawełny, poszczególne różnice w urządzeniach fabrycznych spowodowane są przez wielką wrażliwość nitrogliceryny. Dlatego w tym wypadku urządzenia nitracyjne i stabilizacyjne muszą być możliwie proste i pewne, niedopuszczalne jest wirowanie lub mechaniczne mieszanie. Fabrykacja jest ułatwiona z tego względu, że gliceryna i trójnitrogliceryna są płynami.

Nitracja gliceryny odbywa się w ten sposób, że do przygotowanej i ochłodzonej mieszaniny nitrującej w aparacie wpuszcza się cienkim strumykiem glicerynę, mieszając pneumatycznie i chłodząc zawartość kotła. Uwaga robotnika powinna być całkowicie skierowana na temperaturę wewnątrz aparatu, aby nie przekroczyła ona 30°. Po ukończonej nitracji nitrogliceryna zbiera się na powierzchni płynów; jej ciężar gatunkowy wynosi bowiem 1,6, podczas gdy ciężar gatunkowy kwasów około 1,7. Nitroglicerynę oddziela się od kwasów przez dekantację lub wyparcie zużyтым kwasem i kilkakrotnie starannie przemywa.

Pierwszy otrzymał nitroglicerynę chemik włoski Ascanio Sobrero w 1846 r. w Turynie. Narazie nitrogliceryna żadnego technicznego zastosowania nie znalazła. Dopiero w 1863 roku A. Nobel rozpoczął próby stosowania nitrogliceryny jako materiału wybuchowego, początkowo w stanie wolnym i czystym, potem rozcieńczonej spirytusem drzewnym, następnie ugniecionej z ziemią okrzemkową jako dynamit, wreszcie po rozpuszczeniu w niej bawełny kolodjonowej, jako żelatyny wybuchowej i prochu nitroglicerynowego.

Przeznaczona do nitracji gliceryna musi być specjalnie oczyszczona. Nosi ona handlową nazwę gliceryny dla dynamitu. Celem otrzymania takiej gliceryny poddaje się materiał, otrzy-

many przez zmydlanie tłuszczów, dystylacji w próżni. Od gliceryny dla dynamitu wymaga się, aby była zupełnie bezbarwna, bez zapachu, nie redukowała azotanu srebra i posiadała ciężar gatunkowy 1.262 przy 15° C. Sucha pozostałość po wyparowaniu może wynosić najwyżej 0.25%, po wyprażeniu 0.1%.

Najważniejszą próbą dobroci gliceryny dla dynamitu jest próbna nitracja, wykonana na małą skalę w laboratorium. Służy do tego celu aparat Brunela. Próba ta wykazuje, czy gliceryna jest dostatecznie oczyszczona; brudna gliceryna tworzy emulsje, przytem płyny są trudne do oddzielenia, a wydajność nitrogliceryny mniejsza. Z reakcji podanej na początku, można wyliczyć, że 92 części gliceryny powinny dać 227 części trójnitrogliceryny, czyli 246,7%; w praktyce otrzymuje się 210 do 230%.

Poza gliceryną, otrzymaną przez zmydlanie tłuszczów, w czasie wojny w Niemczech i Austrii, w braku surowców, znaleziono sposób otrzymywania gliceryny z cukru w drodze fermentacji. Sposób ten, wprowadzony przez Connsteina i Lüdecke, oddał w swoim czasie nieocenione usługi, lecz narazie gliceryna otrzymana z cukru jest droższa niż z tłuszczów.

Fabrykacja nitrogliceryny przedstawiona jest schematycznie na rysunku 22. Składa się ona z nitracji, separacji, kilkakrotnego przemycia i filtrowania. Z fabrykacją nitrogliceryny jest zawsze połączona regeneracja i oczyszczenie kwasów zużytych. Fabryka dzieli się na grupy, każdy zabieg odbywa się w oddzielnym budynku, zbudowanym lekko i otoczonym wałem ziemnym, sięgającym do dachu.

Istnieją dwa sposoby nitracji gliceryny. Pierwszy, starszy, opracował w szczegółach A. Nobel. Aparat nitracyjny Nobla przedstawiony jest na rysunku 23.

Jest to kubał ołowiany, pomieszczony w kadzi drewnianej; pomiędzy ścianami kubła i kadzi krąży zimna woda. Wewnątrz aparatu znajdują się: węzownica ołowiana z przepływem zimnej wody, rura doprowadzająca zgęszczone powietrze do mieszania oraz termometry. U spodu aparatu, w najniższym miejscu opuszczającego się stożkowato dna, znajduje się ołowiana rura z kranem, prowadząca do separatora względnie do basenu bezpieczeństwa. W pokrywie aparatu znajdują się otwory do wpuszczania mieszaniny nitrującej i gliceryny, wyciąg dla wentylacji oraz okienko, przez które można obserwować wewnątrz aparatu i oceniać przebieg reakcji.

W aparacie tym poddaje się nitracji około 60 kg gliceryny. Aparat napełnia się najpierw mieszaniną nitrującą; należy od-

razu zwrócić uwagę, aby nie była ona zbyt gorąca, bo w takim razie trzeba ją ochłodzić wpuszczając zimne powietrze. Następnie sprawdza się, czy węzownice chłodzące są szczelne, gdyż w razie przepuszczania wody i mieszania się jej z kwasami, nie można utrzymać temperatury w pożądanym zakresie. Z tych względów do rurociągu chłodzącego włącza się często butle stalowe z płynnym bezwodnikiem węglowym lub skroplonym amoniakiem. Na dobre chłodzenie w aparacie musi być zwrócona szczególna uwaga; nowoczesne fabryki nitrogliceryny zaprowadzają u siebie w tym celu całe urządzenia, służące do sztucznego chłodzenia podczas nitracji, najczęściej przy pomocy skroplonego amoniaku.

Glicerynę wprowadzano dawniej na powierzchnię kwasów, obecnie wprowadza się na dno aparatu, gdyż ułatwia się wówczas zmieszanie z kwasami.

Podczas nitracji robotnik obserwuje termometr. Temperatura w aparacie po rozpoczęciu reakcji zaczyna się podnosić i skoro osiągnie 25° należy ją utrzymać przez cały czas. Reguluje się ją przez zamknięcie dopływu gliceryny, intensywne mieszanie i chłodzenie zawartości, stosując ewentualnie skroplone gazy o których mówiliśmy poprzednio. Przez okienko w pokrywie widzi się stan płynów w aparacie. Kiedy temperatura dochodzi do 30° , zaczynają z kąpeli nitrującej wydzielać się tlenki azotu i, jeżeli wszystkie zabiegi celem obniżenia temperatury nie skutkują, całą zawartość aparatu nitracijnego spuszcza się przez dolny otwór do basenu bezpieczeństwa, gdzie zostaje przemieszana w dużej ilości zimnej wody. Jest to środek ostateczny; o ile niema żadnych przyczyn ubocznych, nitracja przebiega spokojnie, a temperatura w aparacie, przy umiejętnym postępowaniu i pomocy różnych urządzeń chłodzących, daje się całkowicie opanować i utrzymać w wymaganych granicach.

Nitracja wskazanej powyżej ilości gliceryny trwa około pół godziny, poczem zawartość aparatu przeprowadza się do separatora. Jest to skrzynia drewniana o pochyłym dnie i wyłożona ołowiem. Skoro mieszanina się ustała i nitrogliceryna wypłynęła na powierzchnię, spuszcza się kwas przez dolny kran, jak w zwykłym lejku rozdzielczym, do zbiorników, potem nitroglicerynę do aparatów płócących. Przy innym urządzeniu separatora można, przez umieszczenie kranu spustowego na właściwym poziomie, niezwłocznie po ustaniu się i oddzieleniu obu płynów, spuścić nitroglicerynę. Zawsze należy uskutecznić to jak najprędzej, ponieważ nitrogliceryna w zetknięciu z kwaśnymi płynami jest znacz-

nie niebezpieczniejsza, niż przemyta. Dlatego w separatorze zwraca się również baczną uwagę na temperaturę płynów i łączy się go z basenem bezpieczeństwa, celem ewentualnego prędkiego opróżnienia, gdyby temperatura wskutek zachodzących reakcyj uległa podwyższeniu.

Po oddzieleniu w separatorze nitrogliceryny od kwasów, podlega ona przemyciu wodą w skrzyniach drewnianych o pochyłym dnie i wysłanych ołowiem. Podczas przemycania wodę kilkakrotnie się zmienia; nitrogliceryna w wodzie nie rozpuszcza się prawie wcale i dobrze od niej oddziela. Płócze się również wodą letnią, czasami 5% roztworem sody i znowu wodą. Cały czas zawartość kłóci się ściśnionem powietrzem; jedno przemycie trwa 10—15 minut. Następnie bierze się próbkę nitrogliceryny do laboratorjum i przeprowadza przepisową próbę cieplną. Zwykle nitrogliceryna powinna wytrzymać bez rozkładu temperaturę 75° przez 10 minut. Przemytą nitroglicerynę filtruje się przez flanelę dla oddzielenia różnych zawiesin i przechowuje w wannie ołowianej, garnkach kamionkowych lub ebonitowych.

Opisany powyżej sposób nitracji gliceryny niedawno udoskonalili chemik angielski Sir Nathan. Udoskonalenia jego polegają na usunięciu separatora, gdyż oddzielenie kwasu od nitrogliceryny dokonywa się w aparacie nitracyjnym, oraz na wprowadzeniu do tej nitracji dymiącego kwasu siarkowego. Sposób Nathana był zastosowany po raz pierwszy w roku 1903 przez fabrykę w Waltham - Abbey i niebawem został przyjęty przez wszystkie większe fabryki nitrogliceryny na kontynencie.

Wprowadzając oleum, otrzymuje się mieszaniny nitrujące bardziej stężone, co ma ogromne znaczenie dla wydajności nitrogliceryny, gdyż woda w tym wypadku na przebieg estryfikacji wpływa bardzo niekorzystnie.

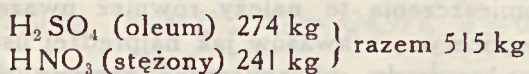
Tablica umieszczona poniżej podaje skład procentowy mieszanin nitrujących oraz zmiany wydajności nitrogliceryny.

TABLICA XXIX.

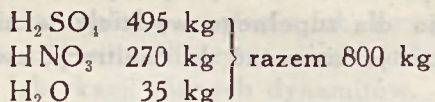
| % H_2SO_4 | % HNO_3 | % H_2O | % wydajności nitrogliceryny |
|-------------|-----------|----------|-----------------------------|
| 61.4 | 33.0 | 5.6 | 215.0 |
| 60.6 | 35.0 | 4.4 | 217.0 |
| 59.2 | 38.0 | 2.8 | 220.0 |
| 58.3 | 40.0 | 1.7 | 222.0 |
| 55.4 | 44.6 | — | 224.6 |
| 54.6 | 45.4 | — | 225.3 |
| 53.8 | 46.2 | — | 225.7 |

Widzimy, że w miarę zmniejszania zawartości wody w mieszaninie nitrującej wydajność nitrogliceryny znacznie wzrasta.

Sir Nathan do nitracji używa następującej mieszaniny:

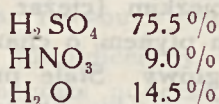


na 100 kg gliceryny i otrzymuje 230 — 232 kg nitrogliceryny. Natomiast Nobel używał:



na 100 kg gliceryny i otrzymywał około 210 kg nitrogliceryny.

Z obu procesów pozostaje kwas zużyty o składzie mniej więcej:



lecz po nitracji sposobem Nobla pozostaje około 650 kg, sposobem Nathana tylko około 360 kg kwasu z jednej operacji. Korzyści sposobu Nathana pod względem wydajności i zużytkowania kwasu rzucają się same w oczy.

Aparat do nitracji sposobem Nathana pomieszcza 250 — 300 kg gliceryny. Przedstawia go rysunek 24.

Aparat ten jest również separatorem. Wykonany z ołowiu, otoczony futerałem z drzewa, u góry ma okienko do obserwowania reakcji, wewnątrz urządzenia chłodzące i t. p. jak w aparacie Nobla. Zasadnicza różnica polega na doprowadzaniu kwasów.

Kwas świeży doprowadza się z dołu, po ukończeniu zaś nitracji, skoro płyny ostygły, również z dołu wprowadza się kwas zużyty przy poprzednich fabrykacjach. Poziom płynów podnosi się wówczas w aparacie i przez górny przelew zaczyna uchodzić nitrogliceryna, pływająca na powierzchni. Przez okienko widzi się kiedy nitrogliceryna przeszła całkowicie i wówczas zatrzymuje się dopływ kwasu. Zawartość aparatu nitracyjnego stanowi obecnie kwas zużyty ze śladami nitrogliceryny, która w postaci kropelek, przylega do ścian węzownicy i aparatu. Dla ich oddzielenia kłóci się kwas ściśnionem powietrzem, kropelki wypływają wówczas na powierzchnię. Resztki nitrogliceryny usuwa się w opisany już sposób, a kwasy zużyte kieruje do zbiorników. Aparat jest gotowy do dalszych nitracji, a nitrogliceryna skierowana do stabilizacji.

Kwasy, powracające z nitracji gliceryny, zbiera się w osobnym budynku. Zawierają one zawsze pewne ilości rozpuszczonej i zawieszanej nitrogliceryny, która ma skłonność do wybuchowego rozkładu. Pomieszczenia te należy również uważać za niebezpieczne i nitroglicerynę z kwasów jak najprędzej usuwać. Po dodaniu do kwasów wody, nitrogliceryna zaczyna się szybko wydzielać i wypływać na powierzchnię, skąd ją można łyżką zcerpywać. Kwasy jednakże muszą być pozostawione przez czas dłuższy w spokoju dla zupełnego wydzielenia nitrogliceryny, potem dopiero można je kierować do denitracji, zwykle przy użyciu pary wodnej.

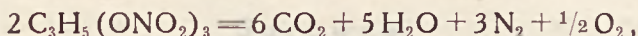
Właściwości nitrogliceryny.

Nitrogliceryna jest ciężkim (ciężar gatunkowy 1,6), zwykle lekko żółtawym, oleistym płynem o charakterystycznym zapachu, powodującym silny ból głowy. Stale pracujący z nitrogliceryną przyzwyczajają się do jej zapachu, który potem przestaje działać. Jest silnie trująca. Rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzenie, toluenie, acetonie i nitrobenzenie. Sama jest rozpuszczalnikiem dla koloksyliny i tworzy roztwory koloidalne oraz żelatyny, które znalazły zastosowanie jako kruszące materiały wybuchowe i prochy.

Nitrogliceryna krzepnie przy $+8^{\circ}$ i topi potem przy 11° . Ta łatwość zestalania się jest jedną ze stron ujemnych, gdyż udziela się ona często różnym materiałom wybuchowym, zawierającym nitroglicerynę. Zaskrzepła nitrogliceryna jest mniej wrażliwa, należy ją przed użyciem odtążyć; przytem zdarzają się często niebezpieczne wypadki. Nitrogliceryna w stanie wolnym jest bardzo wrażliwa na wszelkie mechaniczne bodźce, wybucha przez najłżejsze uderzenie lub tarcie. Z tego względu przewóz wolnej nitrogliceryny koleją jest wzbroniony.

Nitrogliceryna rozkłada się pod działaniem ciepła tem łatwiej, im gorzej jest oczyszczona. Chemicznie czystą nitroglicerynę można ogrzewać do 217° bez pobudzenia; od nitrogliceryny, przeznaczonej do wyrobu prochu, przepisy angielskie wymagają przy próbie Abela wytrzymania temperatury 82° przez 15 minut, od nitrogliceryny do dynamitów — 10 minut przy temperaturze 75° . Źle oczyszczona, a szczególnie kwaśna, nitrogliceryna jest podobnie jak nitroceluloza bardzo niebezpieczna i może również samoczynnie się rozłożyć.

Nitrogliceryna jest jednym z najsilniejszych kruszących materiałów wybuchowych. Rozkład jej przebiega podług równania:



a obliczone charakterystyczne cyfry dla wybuchowego rozkładu wynoszą:

$$f = 9220 \text{ kg}, \quad t = 3153^{\circ}, \quad V_0 = 324,97 \text{ l}, \quad \alpha = 0,324 \text{ l}$$

Rozkład nitrogliceryny polega na zupełnym spaleniu węgla i wodoru, poza tem pozostaje jeszcze wolny tlen. Jest to bardzo korzystne, ponieważ pozwala mieszać nitroglicerynę z materiałami wybuchowymi o niezupełnym spalaniu lub nawet z ciałami palnymi. Ta właściwość nitrogliceryny jest bardzo szeroko wykorzystywana przy fabrykacji różnych dynamitów.

Wskutek słabego pobudzenia nitrogliceryna może rozłożyć się nie wybuchowo. Rozkład taki zdarza się przy pobudzaniu dynamitów nieodpowiednią spłonką; wywiązuje się wówczas tlenek węgla, tlenki azotu, metan i wybuch jest nieudany.

Wielka wrażliwość nitrogliceryny zmusza do zachowania wszelkich środków ostrożności podczas fabrykacji. Odbyna się ona, jak mówiliśmy, w szeregu niedużych budynków, od siebie oddalonych i okolonych nasypem ziemnym. Nitrogliceryny w stanie wolnym nigdy przez dłuższy czas się nie przechowuje; fabryki zwykle każdodzienną produkcję odrazu przerabiają na proch lub dynamit. Na rurociągach, któremi płynie nitrogliceryna, nie wolno ustawiać kranów lub wentyli, gdyż mogłyby ją zatrzymywać; rury łączy się przy pomocy węża kauczukowego i zamyka ściskaczem. Wszystkie aparaty i przewody, wykonane z ołowiu, muszą być utrzymane w jak największym porządku i często sprawdzane pod względem szczelności. Pomieszczenia, w których znajduje się nitrogliceryna, myje się ługiem sodowym, przez co się ją zmydla i unieszkodliwia.

We wszystkich państwach dla fabryk nitrogliceryny są opracowane przepisy omawiające szczegółowo warunki fabrykacji i instalacji. Użycie i przewożenie nitrogliceryny w stanie wolnym jest wzbronione, używa się jej wyłącznie w postaci prochu nitroglicerynowego, dynamitów oraz jako dodatku do bezpiecznych materiałów wybuchowych.

III.

Nitrozwiązki aromatyczne.

Wstęp. Nitrozwiązki aromatyczne stanowią obecnie najważniejszą kategorię wojennych materiałów wybuchowych kruszących. W tej dziedzinie wyparły prawie całkowicie prasowaną bawełnę strzelniczą, nad którą mają wyższość, ponieważ są związkami o wielkiej stałości i małej wrażliwości.

Nitrozwiązki aromatyczne, używane jako materiały wybuchowe, są zdefiniowanymi połączeniami chemicznymi, które przez krystalizację otrzymuje się w stanie doskonałej czystości. Ponieważ większość z nich topi się bez rozkładu w granicach temperatur łatwych do osiągnięcia, przeto roztopione nitrozwiązki stały się idealnym materiałem do wypełnienia skorup granatów, w których następnie zastygają. Wrażliwość przetopionego nitrozwiązku jest tak mała, że do pobudzenia trzeba zwykle użyć detonatora pośredniego.

Jak najmniejsza wrażliwość kruszącego materiału wybuchowego, zamkniętego w skorupie pocisku, była konieczna wobec wymagań nowoczesnej artylerji. Materiał wybuchowy w pocisku musi wytrzymać nietylko wielki wstrząs podczas strzału, wymagania w pewnych wypadkach sięgają dalej. Nie powinien on wybuchnąć nawet przy uderzeniu o twardy cel, lecz dopiero później, pobudzony przez specjalny zapalnik czasowy, gdyż wybuch w tych warunkach daje znacznie lepsze wyniki. Tym warunkom oczywiście mogą sprostać tylko związki bardzo trwałe i niewrażliwe.

Do wypełniania granatów używa się obecnie wyłącznie nitrozwiązków aromatycznych. Również i w ministerstwie wojskowym we wszystkich państwach stosuje się te związki w postaci naboju prasowanych i lanych.

Najważniejsze są trójnitrozwiązki: trójnitrofenol i trójnitrotoluen, w mniejszym stopniu trójnitronaftalen, trójnitrobenzen, trójnitroanizol i trójnitrokrezol. Jako domieszek używa się dwunitrobenzenu, dwunitrotoluenu i dwunitronaftalenu, jako detonatorów pośrednich, krystalicznej lekko prasowanej czteronitrometyloaniliny i sześciornitrodwufenyloaminy.

Surowce.

Głównym surowcem wyjściowym dla połączeń aromatycznych jest smoła węglowa, z której otrzymuje się podstawowe związki aromatyczne: benzen, toluen, ksylen, fenol i naftalen. Smołę węglową otrzymuje się w gazowniach lub koksowniach jako jeden z produktów suchej dystalacji węgla. Koksownictwo dostarcza mniej więcej $\frac{3}{4}$ całkowitej ilości. Produkcja smoły węglowej w r. 1910 wynosiła:

| | | |
|-----------------------------|-----------|------|
| Stany Zjednoczone | 2.400.000 | tonn |
| Anglja | 1.840.000 | „ |
| Niemcy | 1.600.000 | „ |
| Francja | 320.000 | „ |
| Belgja | 300.000 | „ |
| Rosja | 200.000 | „ |
| Austrja | 180.000 | „ |
| Włochy | 56.000 | „ |

razem . 6,896.000 tonn rocznie.

Smoła węglowa ulega starannej dystalacji cząstkowej oraz przeróbce chemicznej i daje w wyniku surowe związki aromatyczne w następujących ilościach:

| | | |
|---------------------|----------|-------|
| benzenu | 0.6—0.8% | smoły |
| toluenu | 0.2—0.4% | „ |
| ksylenów | 0.1—0.2% | „ |
| fenolu | 0.2—0.3% | „ |
| kresoli | 0.5—0.8% | „ |
| naftalenu | 0.2—5.0% | „ |
| antracenu | 0.2—0.4% | „ |

Podczas ostatniej wojny produkcja związków aromatycznych w różnych państwach wojujących wynosiła:

| | | | |
|--------------------|------------|-------------|--------------|
| Stany Zjednoczone: | 1915 r. | 1916 r. | 1917 r. |
| benzenu . | 9.600 tonn | 90.000 tonn | 122.000 tonn |
| toluenu . | 3.200 „ | 22.440 „ | 44.000 „ |
| fenolu . . | 75 „ | 10.000 „ | 25.000 „ |

| | | | |
|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Anglja: | 1913 r. | 1915 r. | 1916 r. |
| benzenu . | 12.000 tonn | 65.000 tonn | 96.000 tonn |

| | | |
|------------|--------------|--------------|
| Niemcy: | 1913 r. | 1917 r. |
| benzenu | 120.000 tonn | 160.000 tonn |
| toluenu . | 10.000 „ | 40—45.000 „ |
| fenolu . . | — „ | 24.000 „ |
| ksylenów. | 15.000 „ | 25—30.000 „ |

Zestawienie tych produkcji trzech najpotężniejszych i najbardziej uprzemysłowionych uczestników wielkiej wojny jest bardzo pouczające. Niemcy przed wojną zajmowały pod względem produkcji surowej smoły węglowej trzecie miejsce, natomiast pod względem produkcji oczyszczonych związków aromatycznych górowały znacznie nad łączną produkcją Stanów Zjednoczonych i Anglii. Stwarzało to chwilowo dla Niemiec ogromnie korzystne warunki, zawdzięczały je one wysoko postawionemu przemysłowi przetworów węglowych, związanemu z produkcją syntetycznych barwników, co pozwoliło odrazu produkty dystalacji smoły węglowej w fabrykach barwników przerabiać na wybuchowe nitrozwiazki aromatyczne.

Sprzymierzeni, którzy mieli u siebie smołę węglową w poważnych ilościach, nie mieli większych instalacyj dla jej przerebienia; produkcja przedwojenna czystych związków aromatycznych w Stanach Zjednoczonych i Anglii wynosiła zaledwie około 15% produkcji niemieckiej. Trzeba było czasu i dużego wysiłku przemysłowego, aby produkcję tę rozwinąć. Widzieliśmy też, że niebawem, w latach 1915/16, produkcja oczyszczonych związków aromatycznych w Anglii i Stanach Zjednoczonych dorównywała produkcji niemieckiej, w latach 1916/17 już ją przewyższyła.

W znacznie gorszem położeniu znalazły się Francja i Rosja, które nietylko nie miały u siebie urządzeń do cząstkowej dystalacji smoły węglowej na poważniejszą skalę, lecz brakowało im odpowiedniego węgla i wogóle smoły węglowej. Wówczas przypomniano tam sobie, że badania naukowe wykazały obecność węglowodorów aromatycznych również w innym surowcu, mianowicie w ropie naftowej.

Ropa, występująca w różnych częściach świata, różni się bardzo znacznie pod względem składu chemicznego. Zazwyczaj przeważają w niej węglowodory szeregu tłuszczowego lub naftenowego, przytem węglowodory aromatyczne spotyka się w nieznacznym odsetku. Stwierdzono jednakże, że ropa z Borneo i Jawy, tak zw. holenderska, zawiera 30 — 40% węglowodorów aromatycznych i że niektóre gatunki ropy polskiej mają ich 10—15%.

Z ropy pierwszej korzystała Francja, poddając ją starannej rektyfikacji, przytem frakcje aromatyczne nitrowano tam na jednonitrozwiązek, który oczyszczano przez dystalację z parą wodną. Z ropy polskiej wydobywano w Austrii składniki aromatyczne sposobem, opracowanym przez rumuńskiego chemika Edeleanu, polegającym na ekstrakcji węglowodorów aromatycznych przez

płynny bezwodnik siarkawy. Ekstrakt taki zawiera około 50% węglowodorów aromatycznych, które następnie można było rektyfikować i otrzymywać w stanie czystym.

Metody te stosowano oczywiście tylko do rop już zawierających znacznie większy odsetek węglowodorów aromatycznych. Najważniejsze zasoby ropy, t. j. ropa amerykańska i kaukaska, zawierają ich bardzo niedużo, gdyż składają się głównie z węglowodorów szeregu parafinowego i naftenowego. Tutaj szukano więc sposobów przeprowadzenia tych węglowodorów w węglowodory aromatyczne.

Najwięcej prac w tym kierunku, uwieńczonych pomyślnymi wynikami, dokonano w Rosji, gdzie, jak mówiliśmy, nie miano ani bogatych pokładów odpowiedniego węgla, ani instalacji do przerabiania smoły węglowej, miano zato drugie pod względem wydajności światowej tereny naftowe na Kaukazie.

Przeprowadzenie węglowodorów alifatycznych w aromatyczne odbywało się w drodze przemiany wewnątrzcząsteczkowej przez ogrzanie par do wysokiej temperatury, wówczas następuje rozkład związku mniej stałego w kierunku wytworzenia połączeń, wytrzymujących wyższą temperaturę. Połączenia aromatyczne są znacznie trwalsze od alifatycznych i tworzą się podczas suchej dystalacji węgla kamiennego; podobnej więc metody użyto do aromatyzacji ropy naftowej i nazwano ją *pirogenizacją ropy*.

Pirogenizacja polega na przegrzaniu par ropy. Następują wówczas: kondensacja, polimeryzacja, redukcja i t. p. procesy chemiczne węglowodorów nasyconych i nienasyconych oraz nadtalenów, wskutek których tworzą się pierścienie związków aromatycznych. Zabieg ten, w ogólnych zarysach podobny do suchej dystalacji węgla, daje pozostałości stałe (asfalt), daje smołę i produkty lotne w postaci gazu. Węglowodory aromatyczne znajdują się częściowo w smole, częściowo w gazie, skąd wydobywa się je drogą dystalacji i przemycania.

W Rosji pirogenizacji ropy dokonywano w czasie wojny w kilku zakładach. Ze 100 kg ropy otrzymywano:

| | |
|-------------------------|----------|
| gazu | 45—50 kg |
| smoły | 40—50 „ |
| koksu i sadzy | 5—10 „ |

Przez dystalację smoły i przemycie gazu otrzymywano ostatecznie:

- 4—6 kg benzenu
 3—4 „ toluenu
 1—2 „ ksylenów
 2—4 „ naftalenu.

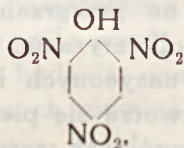
Tą drogą produkowała Rosja w latach 1916/17 około 5.000 tonn pochodnych benzenu (w stosunku rocznym).

Pirogenizacja ropy naftowej, jako metoda otrzymania węglowodorów aromatycznych, jest bardzo ważnym krokiem do rozwiązania tej sprawy z punktu widzenia nauki i przemysłu w wyjątkowych warunkach wojennych. Z punktu widzenia ekonomicznego natomiast kwestja ta przedstawia się inaczej. Ropa naftowa w normalnych warunkach posiada tak znaczne pole użytkowania jako smary, materiał pędny dla silników i t. p., że nie opłaca się jej drogą pirogenizacji przerabiać na węglowodory aromatyczne, łatwe do otrzymania w koksownictwie i gazownictwie.

Doświadczenia wielkiej wojny wykazały jak ważną dla obrony państwa jest ta gałąź przemysłu i jakie skutki może pociągnąć za sobą jej zaniedbanie.

Kwas pikrynowy.

Fabrykacja. Kwas pikrynowy jest pod względem chemicznym trójnitrofenolem albo karbolem,



Odkryty w 1788 r. przez Hausmanna, znalazł niebawem zastosowanie w przemyśle jako żółty barwnik dla wełny i jedwabiu.

W 1873 r., a więc blisko w sto lat później, Sprengel zaproponował zastosowanie mieszaniny kwasów pikrynowego i azotowego jako bardzo silnego materiału wybuchowego. Mieszania dokonywano bezpośrednio przed użyciem, ponieważ mieszanina pobudza się bardzo łatwo i detonuje z siłą prawie taką jak nitrogliceryna.

Przez krótki przeciąg czasu kwas pikrynowy, pomieszany z nitrocelulozą i saletrą, stosowano we Francji w formie prasowanych nabożów.

W 1886 r. Turpin zwrócił uwagę na właściwości czystego kwasu pikrynowego, który, prasowany w naboże albo przetopiony

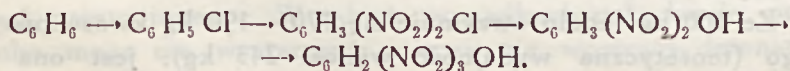
i odlany, daje się pobudzać do wybuchu i mimo niezupełnego spalania przedstawia doskonały kruszący materiał wybuchowy. Turpinowi zawdzięczamy także wskazanie sposobu wypełniania granatów przetopionym kwasem pikrynowym; sposób ten przyjęto obecnie dla większości nitrozwiązków aromatycznych.

Kwas pikrynowy dzięki tym wskazówkom Turpina stał się pierwszym nitrozwiązkiem aromatycznym, wprowadzonym na stałe do techniki wybuchowej, fabrykowanym we wszystkich państwach i używanym w bardzo dużych ilościach do wypełniania granatów w stanie przetopionym oraz jako naboje minierskie w stanie prasowanym.

W terminologii wojskowej spotyka się go pod różnemi nazwami: we Francji „*melinite*“, w Anglii „*lyddit*“, w Austrii „*ekrazyt*“, w Niemczech „*Sprengmunition 88*“ albo „*Granatfüllung 88*“, w Japonii „*szimoza*“.

Surowcem do wyrobu kwasu pikrynowego jest zwykle fenol. Smoła węglowa zawiera go 0.2—0.3%. Produkcja fenolu ze smoły węglowej zwykle nie wystarcza, zapotrzebowanie rynku jest większe, gdyż prócz kwasu pikrynowego wyrabia się zeń barwniki syntetyczne oraz używa jako antyseptyka. Dlatego nawet w czasie pokoju fabrykuje się fenol syntetyczny z benzenu przez sulfonację i przetopienie alkaliczne z potażem żrącym. Fenol syntetyczny jest czystszy od otrzymanego ze smoły węglowej i niedużo droższy.

Od 1900 r. przyjęła się w przemyśle metoda fabrykacji kwasu pikrynowego bezpośrednio z benzenu przez chlorowanie, nitrację chlorobenzenu na dwinitrochlorobenzen, zmydlenie go na dwinitrofenol i nitrację na kwas pikrynowy, według schematu:



Większą część jednakże kwasu pikrynowego dotychczas otrzymuje się przez nitrację fenolu.

W tym celu rozpuszcza się krystaliczny fenol w stężonym kwasie siarkowym (66°Be) w stosunku mniej więcej 5 części H₂SO₄ na 1 część fenolu. Otrzymany płynny sulfofenol nitruje się kwasem azotowym o stężeniu 50—60% HNO₃. Nitracja przebiega łatwo i prędko, wywiązuje się podczas niej duża ilość tlenków azotu, które ze względów ekonomicznych i higienicznych odciąga się przy pomocy wentylatora kamionkowego i zatrzymuje w wieżach, skrapianych wodą.

Do nitracji sulfofenolu używa się zwykle naczyń kamionkowych, znajdujących się w skrzynce drewnianej i umieszczonych na kółkach. Są w użyciu również większe aparaty żeliwne, nieruchome, wewnątrz emaljowane lub wyłożone kafelkami odpornymi na działanie kwasów. Aparaty muszą być zamknięte szczelnie ze względu na wywiązujące się podczas nitrowania gazy; w górnej części posiadają kilka otworów, do nalewania sulfofenolu i kwasu, dla termometru, rury doprowadzającej sprężone powietrze, celem kłócenia zawartości, oraz szeroki otwór z kołnierzem do połączenia z wentylatorem odciągającym powstałe gazy. Najpierw wlewa się do garnka kwas azotowy, potem wprowadza się częściami sulfofenol.

Niektóre fabryki nitrują sulfofenol w ten sposób, że do garnka nitracyjnego wprowadzają zamiast części kwasu azotowego saletrę chilijską, która rozpuszcza się w kwasie azotowym i w miarę wprowadzania sulfofenolu rozkłada się na dwusiarczan sodu i kwas azotowy. Nitrowanie w ten sposób wymaga wyższej temperatury, którą osiąga się przez wpuszczanie pary; daje ono pewne oszczędności w zużyciu kwasów, lecz jest kłopotliwsze, a do produktu ostatecznego mogą dostać się różne zanieczyszczenia z saletry.

Po wprowadzeniu do aparatu odważonej ilości sulfofenolu, z ostudzonej mieszaniny krystalizuje surowy kwas pikrynowy. Wówczas zlewa się płyn macierzysty, a produkt otrzymany przemywa się wodą, która, raz nasycona kwasem pikrynowym, służy zawsze do tego celu. Przemyty preparat wydostaje się z aparatu, przemywa ponownie wodą nasyconą jak poprzednio, w końcu lekko wodą czystą, odwirowywa od nadmiaru wilgoci i suszy w temperaturze 50—60°.

Ze 100 kg fenolu otrzymuje się 170—190 kg kwasu pikrynowego (teoretyczna wydajność wynosi 243 kg); jest ona dlatego tak mała, że dużo kwasu pikrynowego traci się podczas przemywania, część fenolu podczas nitracji utlenia się, a produkt wyjściowy zwykle nie jest czystym fenolem.

Kwasy ponitracyjne zawierają dużo rozpuszczonego kwasu pikrynowego, który można częściowo stamtąd wydobyć przez odpowiednie rozcieńczanie wodą. Również i z wód otrzymanych z przemycia można wydobyć pewną ilość kwasu pikrynowego przez dodanie sody, wskutek czego osiada trudnorozpuszczalny pikrynian sodu.

Przy fabrykacji kwasu pikrynowego niema właściwej regeneracji kwasu odpadowego. Nie opłaca się go denitrować ze

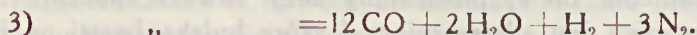
względnie na wielkie rozcieńczenie oraz zawartość kwasu pikrynowego i fenolu. Kwas ponitracyjny odlany bezpośrednio po nitracji może być użyty ponownie. Pewna ilość kwasu azotowego zbiera się we wspomnianych urządzeniach kondensacyjnych dla tlenków azotu, wywiązujących się podczas nitracji, i przy dobrze funkcjonujących urządzeniach kondensacyjnych można tam otrzymać około 15% użytego do nitracji HNO_3 w postaci rozcieńczonego czystego kwasu azotowego, który powraca do produkcji.

Właściwości. Kwas pikrynowy jest to drobnokrystaliczny, żółty proszek o właściwościach silnie barwiących. Czysty wykazuje temperaturę topienia 122.5° . Rozpuszcza się względnie łatwo w wodzie, zwykłych rozpuszczalnikach organicznych i stężonym kwasie azotowym. Trudno rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Stężony kwas siarkowy na gorąco rozkłada kwas pikrynowy. Nie można go mieszać z pewnymi solami np. z saletrą amonową, chloranem potasu a także i nitrocelulozą, gdyż posiada wyraźne cechy i charakter kwasu. Próby otrzymywania takich mieszanin wybuchowych zawiodły zupełnie. Kwas pikrynowy nagryza również pewne metale jak ołów, żelazo, miedź i glin. Nie działa natomiast na czystą cynę. Kwaśny charakter trójnitrofenolu utrudnia i ogranicza jego użycie jako materiału wybuchowego.

Podczas rozkładu kwasu pikrynowego nie mamy zupełnego spalania węgla i wodoru, zmieszanie zaś z ciałami utleniającymi jest niemożliwe. Przy zetknięciu z metalami należy wytworzyć warstwę izolującą, gdyż zawsze istnieje niebezpieczeństwo utworzenia pikrynianów, soli bardzo wrażliwych.

Sproszkowany kwas pikrynowy pobudza się do wybuchu względnie łatwo; trudniejsze jest pobudzenie silnie prasowanego i przetopionego. W takich wypadkach pobudzenie przez spłonkę może nie wystarczyć; używa się wówczas detonatora pośredniego, którym najczęściej bywa drobno sproszkowany kwas pikrynowy lub tetryl.

Rozkład może nastąpić według jednego z trzech równań:

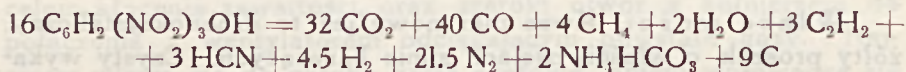


Trzecia reakcja zachodzi w wyjątkowych warunkach pod bardzo wysokim ciśnieniem. Charakterystyczne cyfry dla wybuchu, obliczone na podstawie dwóch pierwszych reakcyj, wynoszą:

$$\begin{aligned}
 1) \quad V_0 &= 828 \text{ l} \\
 t &= 2832^\circ \\
 f &= 9780 \text{ kg} \\
 \alpha &= 0.837 \text{ l} \\
 P &= 371 \text{ Tm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2) \quad V_0 &= 877 \text{ l} \\
 t &= 2634^\circ \\
 f &= 9682 \text{ kg} \\
 \alpha &= 0.877 \text{ l} \\
 P &= 323 \text{ Tm}
 \end{aligned}$$

H. Kast uważa, że rozkład wybuchowy kwasu pikrynowego najlepiej wyraża następujące równanie, które układa na podstawie analizy produktów rozkładu:



i z tej reakcji dochodzi do cyfr następujących:

$$\begin{aligned}
 V_0 &= 675 \text{ l} & Q_k &= 1000 \text{ kaloryj} \\
 t &= 3230^\circ & f &= 8950 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

Kwas pikrynowy jest materiałem wybuchowym silnie kruszącym, prędkość jego detonacji wynosi w sznurze detonującym około 7000 m/sek. dla sproszkowanego, luźno usypanego około 5000 m/sek.; dla silnie prasowanego, o ciężarze właściwym 1.74, określił Dautriche na 7645 m/sek. Dzięki swym właściwościom kruszącym ma on duże zastosowanie w minierstwie wojskowym pod nazwą melinitu, ekrazytu i t. d. w postaci prasowanych nabożów, zaś w artylerji, roztopiony i odlany, do wypełniania skorup granatów. Ścianki granatu w tym wypadku muszą być lakierowane lub pobielane cyną, ze względu na kwaśne właściwości trójnitrofenolu i możliwość utworzenia się pikrynianów, które są solami bardzo wrażliwymi i stanowią największe niebezpieczeństwo przy stosowaniu kwasu pikrynowego. Pikryniany mogą utworzyć się zawsze przy zetknięciu kwasu pikrynowego z metalami, tlenkami metali, zasadami oraz niektórymi solami. Utworzony pikrynian nawet w drobnej ilości zwiększa wrażliwość całego naboju, gdyż przy nieznacznym uderzeniu wybucha, powodując detonację całej masy.

Przetopiony kwas pikrynowy posiada ciężar właściwy około 1,6. Wysoka temperatura topienia czystego kwasu pikrynowego powoduje pewne trudności przy stapianiu, dlatego często miesza się go z innymi niskotopliwymi nitrozwiązkami aromatycznymi. Temperatura topienia takiej mieszaniny leży zawsze znacznie niżej. Kwas pikrynowy jest silnie trujący i skórę ludzką barwi na żółto. Fabrykacja i wszelkie manipulacje z kwasem pikrynowym, szczególnie suchym i sproszkowanym, są bardzo nieprzyjemne i niezdrowe.

Mimo wszystkie ujemne cechy fabrykuje się go bardzo dużo ze względu na zalety jako kruszący materiał wybuchowy oraz z racji prędkiej i łatwej produkcji, nie wymagającej ani stężonych kwasów nitrujących, ani większych instalacji, jakich wymaga np. fabrykacja trotylu. Był jednakże okres, kiedy produkcja kwasu pikrynowego znacznie spadła na korzyść trotylu, mianowicie bezpośrednio przed wielką wojną w 1912/13 roku. Podczas wojny natomiast produkcja stale wzrastała. Podane niżej cyfry odnoszą się do produkcji kwasu pikrynowego w Niemczech:

| Rok | Produkcja |
|--------|-----------|
| 1912 — | 230 tonn |
| 1913 — | 180 „ |
| 1914 — | 567 „ |
| 1915 — | 5057 „ |
| 1916 — | 8827 „ |
| 1917 — | 20630 „ |
| 1918 — | 25246 „ |

W Anglii, ku końcowi wielkiej wojny produkowano podobno około 1000 tonn tygodniowo.

Trójnitrotoluen.

Fabrykacja. Kruszącym materiałem wybuchowym, który posiada wszystkie zalety kwasu pikrynowego bez jego ujemnych stron, jest trójnitrotoluen.

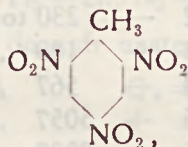
Trójnitrotoluen pierwszy otrzymał Wilbrand w 1863 roku, lecz przez dłuższy czas związek ten nie miał praktycznego znaczenia. W 1891 r. Haussermann zwrócił uwagę, że trójnitrotoluen posiada charakter doskonałego, kruszącego materiału wybuchowego, co skłoniło niemieckie władze wojskowe do wszczęcia odpowiednich prób. Wykazały one, że trójnitrotoluen bardzo dobrze nadaje się do różnych celów wojskowej techniki wybuchowej, jednakże otrzymywanie większych jego ilości jest prawie niemożliwe ze względu na konieczność użycia do nitracji dymiącego kwasu siarkowego i stężonego azotowego, których produkowanie wówczas było jeszcze trudne. Dopiero po rozwoju fabrykacji kwasu siarkowego metodą kontaktową, kiedy otrzymano do rozporządzenia w dowolnych ilościach i tanio oleum, produkcja trójnitrotolueny mogła się rozwinąć.

W 1902 r. w wojsku niemieckim wprowadzono do minierstwa prasowany trójnitrotoluen jako „Sprengmunition 02”, oraz do artylerji, jako „Granatfüllung 02” albo „Füllpulver 02”. W in-

nych państwach jeszcze przed wojną rozpoczęto również fabrykację trójnitrotoluenu, ale w ilościach nieznacznych. Dopiero podczas ostatniej wojny produkcja rozwinęła się w całej pełni.

Trójnitrotoluen wyrabiano we Francji, Anglii, Austrii, Rosji, Włoszech, Hiszpanji i Stanach Zjednoczonych pod nazwami: *tol*, *trotyl*, *tolitè*, *tutol*, *trinol*, *trilit*, *tolita* i t. p. Służył on do minierstwa, wypełniania granatów, granato-szrapneli, torped i min morskich.

Teoretycznie możliwe jest istnienie sześciu isomerycznych trójnitrotoluenów i dzisiaj wszystkie są znane. Fabrycznie otrzymuje się tylko trójnitrotoluen symetryczny o wzorze:



t. zw. α -trójnitrotoluen.

Surowcem do wyrobu trotylu jest toluen ze smoły węglowej względnie ropy naftowej. Do otrzymania dobrego produktu pożądanym jest toluen jak najczystszy; zanieczyszczenia komplikują przebieg nitracji i ze względu na uboczne reakcje oraz powstające obce ciała (nitroksyleny i krezole), otrzymuje się produkt ostateczny o zbyt niskiej temperaturze krzepnięcia. Wymaga się od dobrego toluenu, aby przedystylował całkowicie w granicach temperatury 1^o C.

Do trójnitrotoluenu można dojść drogą różnych nitracji:

1) nitracja wprost z toluolu na trójnitrotoluen. Ta nitracja wymaga zbyt dużych ilości kwasu i z tego względu dotychczas nie jest praktykowana;

2) nitracja w trzech fazach na jedno- dwu- i trójnitrotoluen z oddzieleniem każdej fazy;

3) nitracja w dwóch fazach bez wydzielania jedno- względnie dwunitrotoluenu;

4) nitracja 1,2,6 dwunitrotoluenu odpadkowego („Binitrotropfoel”). Jest to produkt odpadkowy, otrzymywany przy nitracji toluenu na 1,2,4 dwunitrotoluen w fabrykach barwników. Poprzednio nie miał żadnego zastosowania, dzisiaj w jednej operacji przeprowadza się go w trotyl. Do powyższego celu jest w Niemczech całkowicie wyzyskany.

Aparatami nitracijnymi dla toluenu są kotły z żelaza lanego lub kutego (rys. 25). Kocioł jest zamknięty szczelnie pokrywą. Wewnątrz znajduje się mieszadło mechaniczne oraz wężownica lub inne urządzenie do chłodzenia, względnie ogrzewania zawar-

tości. Na przykrywie jest kilka otworów, dla wału mieszadła, dla doprowadzenia kwasu i toluenu, dla ściśnionego powietrza, wody, względnie pary do węzownicy, dla wentylacji w czasie nitrowania, dla termometru, wreszcie dla rury, przez którą odciska się pneumatycznie nitrozwiązek. Kocioł otoczony jest jeszcze żelaznym płaszczem, w celu chłodzenia lub ogrzewania zawartości. Aparat pomieszcza od 1.000 do 3.500 kg surowca.

Właściwą nitrację prowadzi się w bardzo rozmaity sposób. Zwykle wprowadza się do aparatu toluen i wpuszcza następnie wolno porcjami kwas dla pierwszej nitracji, chłodząc i mieszając zawartość aparatu. Czasami jednakże postępują niektóre fabryki odwrotnie, t. j. napełniają aparat kwasem i wpuszczają powoli toluen. Ma to podobno dobre strony, kiedy kwas nitrujący jest w nadmiarze.

Skoro przeznaczona ilość kwasu, względnie toluen, spłynęły, ogrzewa się lekko aparat przez wpuszczenie do węzownicy pary i zawartość dłuższy czas miesza. Dla jednonitrotoluenu temperatura nie powinna przekraczać w aparacie $50-60^{\circ}$, dla dwu- i trójnitrotoluenów może sięgać wyżej 100° .

Zależnie od stężenia kwasu i wysokości temperatury otrzymuje się jedno- lub dwunitrozwiązek. Dalsze postępowanie bywa bardzo różne; czasami zlewa się kwas zużyty, związek otrzymany topi przy pomocy pary i zalewa świeżą porcją mieszaniny nitrującej dla otrzymania następnej pochodnej. Częściej jednakże zawartość aparatu nitracyjnego przy pomocy ciśnienia przepompowuje do skrzyń separacyjnych, w których nitrozwiązek zastyga, przez dolanie zaś do kwasu wody wydziela się część rozpuszczoną.

Dalsza nitracja odbywa się w takim samym kotle przy zastosowaniu silniejszej mieszaniny nitrującej i wyższej temperatury.

Sposoby nitracji toluenu mogą, jak widzimy, być bardzo różne, nieomal każda fabryka posiada swój sposób postępowania, t. j. określony stosunek surowca do kwasu nitrującego i jego stężenie przy poszczególnych nitracjach, temperaturę kąpeli, sposób separowania i przemywania.

Jest bardzo pożądane wykorzystanie kwasu zużytego w wyższych nitracjach do nitracji pierwszych, co też w pewnym stopniu daje się tutaj uskuteczyć. Jest to wskazane tem bardziej, że nitrotolueny rozpuszczają się w mieszaninie nitrującej, wracając więc kwasy do nitracji powtórnych, zyskuje się również na wydajności.

Poniżej przedstawiony jest normalny, schematyczny przebieg nitracji toluenu przez trzy fazy ze wskazaniem wydajności, ilości

kwasów i ich stężenia tak, jak jej dokonywano w jednej z większych fabryk podczas wojny:

nitracja na T_1 (jednonitrotoluen):

1 część toluenu na 2,43 części kwasu nitrującego o składzie:
 $55\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 29\% \text{HNO}_3$; wydajność 1,47 części T_1 .

Nitracja na T_2 (dwunitrotoluen):

1 część T_1 na 2,2 części kwasu o składzie:
 $65\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 25\% \text{HNO}_3$; wydajność 1,91 części T_2 .

Nitracja na T_3 (trójnitrotoluen):

1 część T_2 na 3,4 części kwasu o składzie:
 $82,5\% \text{H}_2\text{SO}_4 - 17,5\% \text{HNO}_3$; wydajność 2,08 części T_3 .

Jako zwrot z trzech nitracji otrzymywano z 1 części wyprodukowanego T_3 kwas ponitracyjny w ilości 3,89 części o składzie 71—73% H_2SO_4 i 6—7% HNO_3 , silnie zanieczyszczony w różnym stopniu nitrowanym toluenem. Kwas ten po pewnym oczyszczeniu ulegał denitracji.

Po przemyciu trójnitrotoluenu w ciepłej wodzie otrzymuje się surowy produkt w postaci lekko żółtych kawałków o temperaturze krzepnięcia 74—79° C. Materiał ten nosi nazwę trotylu niekrystalizowanego lub surowego i służy jako domieszka do innych materiałów wybuchowych; w czasie wojny służył również do napełniania granatów. Surowego trotylu nie używa się natomiast, o ile chodzi o amunicję wojenną, przeznaczoną do konserwowania, wówczas niezbędne jest przekrystalizowanie trotylu, względnie jego oczyszczenie na innej drodze.

Do oczyszczania surowego trotylu zastosowano we Francji i Anglii metodę przepłókiwania roztworem siarczynu sodu, który usuwa kwasy oraz pewne zanieczyszczenia. Metodą tą otrzymuje się produkt trwalszy i lepszy. Inne fabryki, przede wszystkim niemieckie, stosują krystalizację surowego trotylu ze spirytusu czystego lub z dodaniem benzenu. Trotyl rozpuszcza się w spirytusie względnie łatwo przy lekkim zagrzaniu, po ostudzeniu zaś wykrytalizowuje. Przekrystalizowany trotyl trzeba osuszać. W Niemczech są instalacje ciągle do krystalizowania trotylu, pracujące w próżni. Wydajność przekrystalizowanego trotylu spada do 175%, tak, że wynosi około 70% teoretycznej.

Najlepszym pomiarem czystości trotylu jest oznaczenie jego temperatury krzepnięcia. Produkt dobrze oczyszczony powinien krzepnąć przy 80—80,5° C.

Właściwości. Trotyl oczyszczony są to białe, żółkujące czasem na słońcu rombów krysztalki. W stanie che-

micznej czystości posiada t. t. 81—81,5⁰ C. W wodzie się nie rozpuszcza, rozpuszcza się natomiast w stężonych kwasach i rozpuszczalnikach organicznych, najlepiej w spirytusie, benzenie i acetonie.

W porównaniu z kwasem pikrynowym jest znacznie cenniejszy jako materiał wybuchowy, gdyż przedewszystkiem jest związkiem obojętnym, nie tworzy niebezpiecznych soli i można go mieszać z ciałami utleniającymi (azotan amonu, nitrogliceryna, saletra). Przy napełnianiu granatów pokrywanie ścianek warstwą izolującą jest zbędne. Do wypełnienia granatów w czasie wojny używano powszechnie trotylu zmieszanego w różnych proporcjach z azotanem amonu.

Niska temperatura topienia trójnitrotoluenu pozwala na stopienie go przy użyciu ciepłej wody, co znacznie ułatwia napełnianie skorupy granatu. Trujący jak kwas pikrynowy nie jest. Ciężar właściwy przetopionego wynosi 1.46, prasowanego 1.54—1.64.

Wrażliwość trotylu na uderzenie jest mniejsza, niż kwasu pikrynowego. Jest to właściwość bardzo ważna wobec wymagań dalekonośnej artylerji, ze względu na wielkie wstrząśnienie, połączone ze strzałem tej artylerji. Do pobudzenia trotylu jest konieczny detonator pośredni ze sproszkowanego kwasu pikrynowego lub tetrylu.

Wprowadzenie trotylu umożliwiło ulepszenie pocisku artyleryjskiego przez sporządzenie t. zw. granato-szrapnelu, mającego podwójne działanie. W takim pocisku trzeba było części żelazne, ołowiane lub mosiężne zalać przetopionym materiałem wybuchowym, czego z kwasem pikrynowym, ze względu na kwaśny charakter, nie można było uczynić. Pociski te wprowadzono do wojska niemieckiego i austriackiego dopiero po zastosowaniu trotylu.

Rozkład trotylu można w najprostszej formie wyrazić przez równanie:

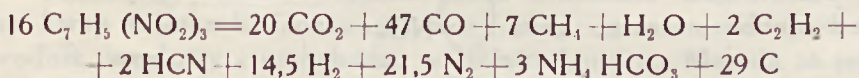


obliczone z tego równania charakterystyczne cyfry wynoszą:

$$V_0 = 981 \text{ l.}$$

$$t = 2366^0.$$

Obliczenia Kasta wychodzą z następującego równania:



$$V_0 = 690 \text{ l.}$$

$$f = 8080 \text{ kg}$$

$$t = 2820^0$$

$$Q_k = 950 \text{ kal.}$$

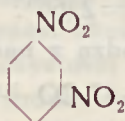
Trójnitrotoluen dzięki powyższym zaletom wchodzi do techniki wybuchowej w coraz to większym zakresie: w minierstwie wojskowym zastępuje kwas pikrynowy i prasowaną bawełnę strzelniczą, w artylerji istnieje podobna dążność do zastąpienia przez trotyl innych kruszących nitrozwiązków aromatycznych.

W cywilnej technice wybuchowej trotyl ma znaczenie jako domieszka do różnych mieszanin wybuchowych, celem udzielenia im właściwości bardziej kruszących. Nadaje się do tego doskonale ze względu na swą stałość i obojętność. Można twierdzić, że ten materiał wybuchowy pod każdym względem najlepiej odpowiada dotychczas stawianym wymaganiom. Cyfry dotyczące się jego produkcji przedstawiają się jak następuje:

| | | |
|--------------|------------|-------------|
| W Niemczech: | rok 1905— | 118 tonn |
| | „ 1910— | 1.277 „ |
| | „ 1912— | 2.530 „ |
| | „ 1913— | 4.530 „ |
| | „ 1914— | 7.330 „ |
| | „ 1915— | 34.700 „ |
| | „ 1916— | 64.800 „ |
| | „ 1917— | 71.950 „ |
| | „ 1918— | 49.500 „ |
| W Anglii: | „ 1916/17— | 21.500 tonn |
| | „ 1918— | 60.000 „ |

Podczas nitracji toluenu tworzą się jako uboczne produkty reakcji isomeryczne nitrotolueny, które nie przechodzą potem w trotyl; są to zwykle mieszaniny jedno- i dwunitrotoluenów. Te mieszaniny służą często jako domieszka do górniczych materiałów wybuchowych. Również przy krystalizowaniu trotylu otrzymuje się jako odpadek podobne mieszaniny dwunitrotoluenów i jednunitrotoluenów. Są to mieszaniny napół płynne i noszą nazwę „płynnych trójnitrotoluenów”. Służą za domieszki do różnych mieszanin wybuchowych.

m-Dwunitrobenzen.

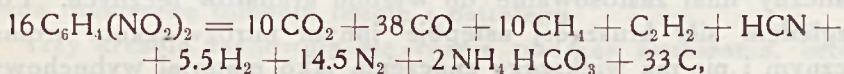


Nitrozwiązek ten ma jako materiał wybuchowy nieduże znaczenie. Użycie jego jest ograniczone ze względu na trujące

właściwości oraz charakter materiału wybuchowego, słabo kruszącego. Otrzymuje się go przez dwukrotną nitrację benzenu w podobny sposób jak toluenu, równocześnie powstają odmiany orto i para. Temperatura topienia się technicznego produktu leży przy 80—81°, podczas gdy chemicznie czysty m-dwunitrobenzen posiada t. t. 91°.

m-Dwunitrobenzen prasowany i przetopiony potrzebuje do pobudzenia bardzo silnego detonatora. Z tego powodu używa się go tylko w mieszaninie; w czasie wojny skorupy granatów wypełniano w połowie trotylem, a w połowie m-dwunitrobenzenem. W normalnych warunkach niema zastosowania do celów wojennych.

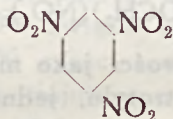
Według H. Kasta, wybuchowy rozkład dwunitrobenzenu wyraża najlepiej następujące równanie:



obliczone z tego równania:

$$\begin{array}{ll} V_0 = 670 \text{ l} & Q_{\text{kg}} = 870 \text{ kaloryj} \\ t = 2500^\circ & f = 7035 \text{ kg} \end{array}$$

Trójnitrobenzen.



Trójnitrobenzen wykazuje duże zalety jako materiał wybuchowy. Ze względu na swój obojętny charakter mógłby mieć zastosowanie większe, niż kwas pikrynowy, ale otrzymanie jego jest trudne, gdyż wprowadzenie trzeciej grupy nitrowej w tym wypadku idzie bardzo opornie. Przy użyciu bardzo stężonych mieszanin nitrujących, zaledwie $\frac{2}{3}$ dwunitrobenzenu przechodzi w trójnitrobenzen. Otrzymuje się białe kryształy o temperaturze topienia 124°, nierozpuszczalne, bardzo trwałe, dające się bez rozkładu przedystylowywać. Trójnitrobenzen pobudza się nieco trudniej od kwasu pikrynowego, lecz rozwija większą siłę kruszącą.

Można go także otrzymać przez utlenienie trójnitrotoluenu na kwas trójnitrobenzoesowy, który przy ogrzaniu oddaje bezwodnik węglowy i przechodzi w trójnitrobenzen. Metoda ta jednakże praktycznego zastosowania niema. Związek ten, o ile znamy dogodną metodę nitracji benzenu na trójnitropochodną,

może mieć jeszcze duże znaczenie jako materiał wybuchowy. Teoretyczne, obliczone przez Kasta, stałe podczas rozkładu wybuchowego wynoszą:

$$\begin{aligned} f &= 9665 \text{ kg} & V_0 &= 670 \text{ l} \\ t &= 3540^0 & Q_k &= 1065 \text{ kal.} \end{aligned}$$

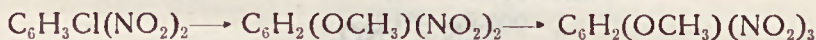
Trójnitroksylen $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$.

Odpowiednia frakcja ksylenowa smoły węglowej zawiera trzy isomeryczne ksyleny, lecz w przeważającej ilości m-ksylen.

Trójnitroksylen w okresie wielkiej wojny fabrykowany w Rosji. Posiada wysoką temperaturę topienia $176-177^0$. Z tego względu użycie jego w stanie przetopionym jest utrudnione, a kryształiczny miał zastosowanie do wyrobu granatów ręcznych. Pod względem siły kruszącej ustępuje innym nitrozwiązkom aromatycznym i nie ma większego znaczenia jako materiał wybuchowy.

Trójnitroanizol $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$.

Związek ten otrzymuje się z dwunitrochlorobenzenu przez działanie alkoholu metylowego w roztworze zasadowym i dalszą nitrację utworzonego dwunitroanizolu.



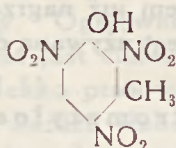
Pod względem właściwości jako materiał wybuchowy, trójnitroanizol jest podobny do trotylu, jednakże wykazuje pewne cechy ujemne. Techniczny produkt są to białe kryształy o t. t. $67-69^0$. W wodzie rozpuszcza się trudno, jednakże przy dłuższym działaniu wilgoci, znacznie prędzej pod działaniem zasad, ulega hydrolizie na alkohol metylowy i kwas pikrynowy, względnie pikryniany. Jest to właściwość ujemna, gdyż pociąga za sobą utworzenie się połączeń niebezpiecznych. Poza tem trójnitroanizol jest silną trucizną i działa bardzo szkodliwie na skórę, co również utrudnia zastosowanie.

Niska temperatura topienia powoduje, że, o ile produkt nie jest bardzo czysty, to może mięknąć wskutek działania ciepła atmosferycznego. Wówczas cała masa topiącego się trójnitroanizolu trzyma się pocisku słabo, zaś prasowanego — staje się kruchą.

Obliczone teoretyczne stałe wybuchowego rozkładu dla trójnitroanizolu wynoszą:

$$\begin{aligned} f &= 8235 \text{ kg} & V_0 &= 675 \text{ l} \\ t &= 2950^0 & Q_k &= 1010 \text{ kal.} \end{aligned}$$

Trójnitro-m-krezol.



Techniczny olej krezolowy, otrzymywany ze smoły węglowej po oddzieleniu fenolu, t. j. frakcja od 185° do 210° zawiera trzy izomeryczne krezole:

| | | |
|----------|-----------|------------|
| p-krezol | t. t. 36° | t. w. 202° |
| o-krezol | t. t. 31° | t. w. 185° |
| m-krezol | płyn | t. w. 201° |

Poza tem frakcja krezolowa smoły węglowej zawiera jeszcze pewną domieszkę toluenu, fenolu i naftalenu.

Trzy krezole zachowują się różnie podczas nitrowania, orto i para nitrują się trudno, dają najwyżej dwunitropochodne i ulegają w znacznym stopniu utlenieniu i rozkładowi. Dlatego wartość oleju krezolowego zależy w głównej mierze od zawartości pochodnej meta, która względnie łatwo daje trójnitrozwiązek. Oddzielenie trzech izomerów, a szczególnie para i meta, przez cząstkową dystalację jest niemożliwe, innymi metodami również tylko częściowo osiągalne, tak, że w najlepszym razie krezol techniczny zawiera tylko 90% związku meta. Dlatego przy nitracji wydajność jest mała, ze 100 części technicznego krezolu otrzymuje się 150 — 160 części trójnitrometakrezolu, zamiast teoretycznie możliwych 225 części.

Nitracja krezolu odbywa się w identycznych urządzeniach jak fenolu, przebiega łatwo i bez trudności specjalnych. Surowy nitrozwiązek przemywa się wodą, w której rozpuszcza się trudno i zwykle zastyga na twardy plasek. Pod względem właściwości trójnitrokrezol odpowiada kwasowi pikrynowemu, posiada charakter kwasu, jest trujący i barwiący. Temperatura topienia technicznego produktu leży w granicach 105—108°. Jako materiał wybuchowy jest słabszy, gdyż zawiera więcej węgla na tę samą ilość tlenu co kwas pikrynowy, spalenie więc jest jeszcze mniej zupełne.

Według Kasta:

$$f = 7595 \text{ kg} \qquad V_0 = 675 \text{ l}$$

$$t = 2700^\circ \qquad Q_k = 925 \text{ kal.}$$

Trójnitrokrezolu, pod nazwą „crésylite 60/40“, używano wyłącznie we Francji ze względu na taniość, był on zmieszany w tym

stosunku z kwasem pikrynowym. Mieszanina taka topi się w granicach 75 — 80°, przy lekkim już nagrzanu staje się plastyczna i w postaci miękkiej masy jest używana do wypełniania pocisków.

Czteronitrometyloanilina.

Jest to materiał wybuchowy o bardzo wielkiej sile kruszącej. Obliczone przez Kasta stałe teoretyczne wybuchowego rozkładu wynoszą:

$$f = 9770 \text{ kg}$$

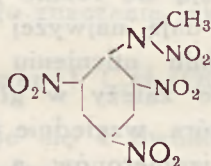
$$t = 3370^{\circ}$$

$$V_0 = 710 \text{ l.}$$

$$Q_k = 1090 \text{ kal.}$$

przekraczają więc odpowiednie liczby dla trójnitrobenzenu i kwasu pikrynowego.

Pod względem chemicznym jest to benzotrójnitro-metylonitramina o wzorze:



Nazwa handlowa i techniczna „tetryl“.

Tetryl ze względu na swą wrażliwość i siłę kruszącą znalazł zastosowanie wyłącznie jako detonator pośredni dla mniej wrażliwych nitrowiązków aromatycznych, przede wszystkim trotylu.

Jako taki, tetryl przewyższa inne detonatory pośrednie, np. krystaliczny kwas pikrynowy, nad którym posiada tę przewagę, że jest związkiem obojętnym.

Dla fabrykacji tetrylu materiałem wyjściowym jest dwumetyloanilina, którą rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym i roztwór powoli wprowadza do żelaznego, emalowanego aparatu nitracyjnego ze stężonym kwasem azotowym. Aparat jest zaopatrzony w mieszadło i urządzenie chłodzące, przy użyciu którego temperaturę utrzymuje się w granicach 30 — 40°; po zupełnym zmieszaniu obu płynów podwyższa się do 55° i miesza przez pewien czas. Reakcja może czasami mieć przebieg gwałtowny, dlatego nitruje się nieduże porcje, z zachowaniem wszelkich reguł ostrożności.

Wydajność surowego tetrylu ze 100 kg dwumetyloaniliny wynosi około 210 kg. Produkt taki przemywa się kilkakrotnie wodą zimną i gorącą, odsącza i suszy przy 45°. Często surowy tetryl oczyszcza się przez krystalizację z benzenu lub acetonu.

Tetryl techniczny topi się przy 128°. W wodzie i spirytusie jest trudno rozpuszczalny. Ogrzewany z zasadami przechodzi w kwas pikrynowy, sam zaś jest ciałem obojętnym. Zwykle używa się go w postaci naboju lekko prasowanego. Naboje takie pobudzają się przez detonację bardzo słabej spłonki (wystarcza 0,54 g piorunianu); jest doskonałym detonatorem pośrednim, gdyż podczas detonacji rozwija ogromną siłę kruszącą. W tym charakterze był używany powszechnie w czasie wojny; znalazł również zastosowanie do wyrobu tetrylowych sznurów detonujących.

Czteronitroanilina.

Związek ten otrzymuje się przez częściową redukcję m-dwunitrobenzenu na m-nitranilinę i jej dalszą nitrację. Zastosowanie czteronitroaniliny w charakterze detonatora pośredniego oraz jako materiału do wypełnienia granatów, proponował w 1913 r. Flürscheim. Jednakże związek ten nie wykazał żadnej wyższości nad tetrylem, posiada znacznie mniejszą stałość i wyższą temperaturę topienia (216°). Ze względu na małą wydajność przy fabrykacji jest droższy i praktycznego zastosowania z tego powodu dotychczas nigdzie nie znalazł.

Nitronaftaleny.

Przez nitrację naftalenu można otrzymać wiele nitronaftalenów, będących najczęściej mieszaniną kilku isomerycznych odmian. Niektóre z nich mają praktyczne znaczenie jako materiały wybuchowe.

Jednonitronaftaleny powstają przez działanie kwasu azotowego na naftalen. W przemyśle używa się do tej nitracji różnych odpadkowych mieszanin nitrujących, odpowiednio wzmocnionych.

Nitracja naftalenu odbywa się w kotle żelaznym, podwójnym i ogrzanym parą. Do kotła wlewa się np. 370 kg mieszaniny nitrującej, 123 kg kwasu siarkowego 66° Bé, 123 kg kwasu azotowego 40° Bé i wysypuje porcjami 150 kg sproszkowanego naftalenu. Temperaturę w aparacie podnosi się początkowo do 40°, potem podwyższa do 60°. Zawartość kotła miesza się przez godzinę przy tej temperaturze, potem ostudza. Nitronaftaleny krystalizują wówczas na powierzchni; przemywa się je wodą, następnie roztworem sody, powtórnie wodą i suszy.

Podczas tej nitracji wytwarzają się dwie odmiany, α oraz β nitronaftaleny.

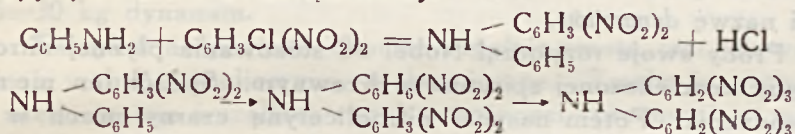
Przez pewien czas trójnitronaftalenu używano jako stabilizatora prochu bezdymnego.

Czteronitronaftalen powstaje przy traktowaniu dwunitronaftalenów na gorąco (120°) silną mieszaniną nitrującą, przyrządzoną z oleum. Otrzymuje się mieszaninę dwu odmian izomerycznych, tworzy się również nieco trójnitronaftalenu.

Temperatura topienia leży około 220°. Mieszanina ta posiada wielką siłę i zalety jako kruszący materiał wybuchowy, stoi pod tym względem blisko trotylu, lecz otrzymanie jej jest trudne i kosztowne, dlatego nie znalazła dotychczas praktycznego zastosowania.

Sześciornitrodwufenyloamina.

Jest to nowy związek wybuchowy bardzo silny lecz o nieznanym zastosowaniu. Otrzymać go można przez bezpośrednią nitrację dwufenyloaminy, lub, z lepszą wydajnością, przez kondensację aniliny z dwunitrochlorobenzenem i dwukrotną nitrację powstającej dwunitro-dwufenyloaminy:



Związek ten nosi nazwę handlową „heksamina“.

Jest to proszek żółto-brunatny, trudno rozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych a nawet i kwasach. Oczyszczyć go można przez krystalizację z nitrobenzenu lub stężonego kwasu azotowego; ogrzany rozkłada się przy 195°, przy 250° zapala się. Ma charakter kwaśny, lecz ze względu na małą rozpuszczalność sole tworzą się trudno, są jednakże bardzo wrażliwe. Posiada właściwości trujące i barwiące.

Jako materiał wybuchowy jest wrażliwszy od kwasu pikrynowego, ustępuje natomiast tetrylowi.

Obliczone przez Kasta charakterystyczne stałe wybuchowego rozkładu wynoszą:

$$\begin{array}{ll} f = 9545 \text{ kg} & V_0 = 675 \text{ l} \\ t = 3450^\circ & Q_k = 1035 \text{ kal.} \end{array}$$

Wysokość współczynnika „siły“ jest więc bliska tetrylowi i trójnitrobenzenowi.

Heksamina znalazła zastosowanie wyłącznie w mieszaninach z różnymi nitrozwiązkami aromatycznymi w celu zwiększenia siły kruszącej i wrażliwości. Była używana do wielkich min morskich.

IV.

Dynamity i bezpieczne materiały wybuchowe.

Dynamity.

Dynamit okrzemkowy. Nitrogliceryna przez piętnaście lat od daty odkrycia nie miała zastosowania technicznego. Pierwszym, który poznał i należyście ocenił jej charakter jako materiał wybuchowy, był chemik szwedzki, Alfred Nobel. Szukał on sposobów praktycznego zastosowania nitrogliceryny i w wyniku poszukiwań stał się odkrywcą ważnej i licznej grupy materiałów wybuchowych, zawierających ją jako główny składnik. Grupa ta nosi nazwę *dynamitów*.

Próby swoje rozpoczął Nobel od stosowania płynnej nitrogliceryny, rozcieńczonej spirytusem drzewnym. Sposób ten nie miał powodzenia. Potem nasycił nitrogliceryną czarny proch w pudełkach blaszanych. Wkrótce przypadek naprowadził go na ważne odkrycie. Zauważył, jak rozlana nitrogliceryna wsiąka w piasek, ta obserwacja nasunęła mu myśl przesycenia nitrogliceryną piasku i utworzenia z powstającej masy plastycznej naboju. Tak powstał pierwszy dynamit w 1863 r.

Najlepszym materiałem do powyższego celu okazał się t. zw. „*Kieselguhr*“ albo *ziemia okrzemkowa*, znajdująca się koło Hanoweru, która może wchłonąć do 82% nitrogliceryny. Właściwość ta polega na strukturze ziemi okrzemkowej, składającej się, jak widać pod mikroskopem, z krzemionkowych panczyków zamaryłych wodorostów—okrzemek. Ziemie okrzemkowe, posiadające tę samą właściwość, znaleziono potem we Francji, w Randan koło Auvergne (randanit), jak również w Szkocji i Norwegii.

Mieszanina nitrogliceryny z ziemią okrzemkową nosi nazwę *dynamitu okrzemkowego*. Najwięcej używany jest dynamit okrzemkowy Nr. 1; składa się on z 75% nitrogliceryny i 25% ziemi okrzemkowej, znacznie mniej używany jest dynamit okrzemkowy Nr. 2, zawierający 35% nitrogliceryny, i Nr. 3, zawierający jej tylko 25%.

Ziemia okrzemkowa w stanie surowym składa się z 88% dwutlenku krzemu, 8% wody, 2% ciał organicznych, resztę stanowią

tlenki wapnia, glinu i żelaza. Przed użyciem ziemia okrzemkowa zostaje wyżarzona dla zniszczenia ciał organicznych i usunięcia wilgoci, potem przesiewa się ją przez sito i miesza z niedużą ilością węgla magnezu lub sodu, które grają rolę stabilizatora. Czasami barwi się ją na żółto odpowiednim barwnikiem.

Przygotowaną ziemię okrzemkową zalewa się w płaskiej wannie porcelanowej lub ołowianej nitrogliceryną i miesza ręcznie, dopóki nie utworzy się jednolita masa plastyczna. Zmieszania trzeba dokonać bardzo starannie, jest to najważniejszy zabieg przy fabrykacji dynamitu, złe przygotowanie masy pociąga później bardzo niemiłe konsekwencje. Przygotowaną masę przenosi się do pomieszczenia, w którym wyrabia się naboje. Do produkcji nabojów służą ręcznie poruszane małe prasy, od pewnego czasu skonstruowano również urządzenia automatyczne. Naboje górnicze dynamitu muszą mieć przepisaną grubość i długość. Niezwłocznie po uformowaniu zawija się je w papier pergaminowy, wiąże w paczki i układa do skrzynek. Jedna skrzynka zawiera 25—30 kg dynamitu.

Fabrykacja dynamitu, chociaż zupełnie prosta, jest, jak wszystkie z wolną nitrogliceryną, niebezpieczna. Trzeba ją prowadzić z zachowaniem wszelkich reguł ostrożności, pracować w małych specjalnych pomieszczeniach, z możliwie niedużymi ilościami tego niebezpiecznego płynu. Budynki fabryczne powinny być okolone nasypem ziemnym.

Nitrogliceryna w postaci dynamitu okrzemkowego przedstawia niebezpieczeństwo znacznie mniejsze. Jej wrażliwość na uderzenie, określona na młotku spadającym, jest prawie dwa razy mniejsza. Dynamit okrzemkowy, odpowiednio opakowany, dopuszczono do przewożenia kolejami żelaznymi z zastrzeżeniem pewnych warunków.

Podczas przechowywania dynamit zmianom nie ulega o ile był dobrze przygotowany, natomiast, o ile masa była źle wymieszana, wydziela się nitrogliceryna, która przesiąka przez papier i wówczas naboje się „pocą”. Takie naboje stają się niebezpieczne, ponieważ nitrogliceryna może się łatwo pobudzić; po usunięciu wypoconej nitrogliceryny wybuchają już gorzej. Należy je jak najprędzej zużyć lub zniszczyć przez spalenie.

Nitrogliceryna udzieliła dynamitowi dużo swych przykrych właściwości, jest on trujący i łatwo marznie. Spostrzeżono, że absolutnie sucha nitrogliceryna marznie dopiero przy -18° , ale w tym stanie suchości w magazynach przechowywać się nie daje, ślady wilgoci w dynamicie sprawiają, że nitrogliceryna

zestala się przy 6 — 8°. Utrudnia to użycie dynamitu w zimie, gdyż zamrznięty pobudza się gorzej; odtajanie należy uskutecznić bardzo ostrożnie, na kąpieli wodnej przy temperaturze najwyżej 30°, przy temperaturze wyższej naboje zaczynają się pocić. Z powyższego względu składy dynamitu muszą być w zimie ogrzewane.

Znaleziono sposoby otrzymywania dynamitów niemarznięcych, a właściwie trudno marznięcych. Zawierają one jako domieszkę nitroglikol, nitrotoluen, dwunitroglicerynę lub nitrochlorhydrynę, temperatura zamarzania leży wówczas około 0° lub niżej. Dynamity te są opatrzone zwykle literą S.

Użycie dynamitu okrzemkowego staje się coraz mniejsze. Do celów wojennych okazał się niepraktyczny, w nitrocelulozie i nitrozwiązkach aromatycznych znaleziono niebawem materiały kruszące znacznie odpowiedniejsze. W technice cywilnej żąda się albo znacznie większej siły kruszącej, albo bezpieczeństwa względem gazu kopalnianego. Najslabszą stroną dynamitu okrzemkowego jest to, że w najlepszym razie 25% stanowi w nim ciało bierne, nie biorące udziału w wybuchu, t. j. ziemia okrzemkowa. Alfred Nobel wiedział o tem, a ponieważ wiedział również, że podczas wybuchu nitrogliceryny uwalnia się tlen, chciał koniecznie mieszać ją z ciałami palnymi. Kiedy więc zauważył, że nitrogliceryna rozpuszcza bawełnę kolodjonową i wytwarza ciało stałe, ocenił całą doniosłość tej właściwości i postępując tak otrzymał w 1875 r. *żelatynę wybuchową*, najsilniejszy dotychczas kruszący materiał wybuchowy: niebawem zaś w podobny sposób wynalazł dynamity żelatynowane i bezdymny proch nitroglicerynowy.

Żelatyna wybuchowa i dynamity żelatynowane. Żelatynę wybuchową otrzymuje się przez rozpuszczanie bawełny kolodjonowej w nitroglicerynie, ogrzanej do 40 — 50°. Po wymieszaniu i ostudzeniu masa zestala się na żelatynę mniej lub bardziej twardą, zależy to od ilości każdego składnika. Zwykle żelatyna wybuchowa zawiera:

nitrogliceryny 92 — 94 %

nitrocelulozy 8 — 6 %

Z miękkiej masy przyrządza się naboje. Są one znacznie mniej wrażliwe od dynamitu okrzemkowego, co wymaga naturalnie silniejszego pobudzenia. Są również trwalsze, mniej niebezpieczne, nie obawiają się wilgoci i nadają lepiej do przewożenia.

Rozkład chemiczny żelatyny wybuchowej ujmujemy w następujące równanie:



spalenie jest więc zupełne, a obliczone charakterystyczne stałe wybuchu wynoszą:

$$\begin{aligned} Q_{kp} &= 1533 \text{ kal.} & t &= 3213^{\circ} \\ Q_{kv} &= 1551 \text{ kal.} & f &= 9396 \text{ kg} \\ V_k &= 710 \text{ l} & \alpha &= 0,71 \text{ l.} \end{aligned}$$

Jest to materiał wybuchowy o właściwościach wybitnie kruszących, przez co jego zastosowanie jest ograniczone. Znacznie więcej produkuje się t. zw. *dynamitów żelatynowanych* albo *dynamitów na zasadzie czynnej*. Dynamity takie zawierają mniej nitrogliceryny, natomiast zmieszane są z solami nieorganicznymi, bogatymi w tlen, oraz z organicznymi ciałami palnymi.

Ponizej mamy zestawione ważniejsze dynamity żelatynowane; liczba ich jest bardzo znaczna i wymienione tutaj jej nie wyczerpują,

T A B L I C A XXX.

| Składniki | Gomme B | Gomme II B | Gomme II A | Gelatine I B | Gellignite | Dynamite 4 | Dynamite gel. 2c | Gomme E | Superforcite | Forcite I | Forcite II P | Dynamite O | Forcite ex. |
|---|---------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------------|---------|--------------|-----------|--------------|------------|-------------|
| nitrogliceryna . . . | 86 | 82 | 74 | 64 | 60 | 59 | 50 | 49 | 64 | 49 | 36 | 50 | 64 |
| bawełna kolodjon. | 5 | 6 | 4 | 3 | 3 | 1,5 | 1,5 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2,5 | 3,5 |
| KNO ₃ | 4 | 9 | 11 | — | 26,6 | — | 42 | — | 23 | — | 46 | — | — |
| NaNO ₃ | — | — | — | 24 | — | 25 | — | 36 | — | 36 | — | — | — |
| NH ₄ NO ₃ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 44,5 | 25 |
| mąka drzewna . . . | 5 | 3 | 10,5 | 8 | 10 | 14 | 6,5 | 10 | 9 | 13 | — | — | 6,5 |
| mąka żytnia | — | — | — | — | — | — | — | 3 | — | — | 15 | 2,5 | — |
| magnezja | — | — | 0,5 | 1 | 0,4 | — | — | — | 1 | — | 1 | — | 1 |
| soda | — | — | — | — | — | 0,35 | — | — | — | — | — | — | — |
| ochra | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | — | — | — | — |
| sadza | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,5 | — |

Dynamity żelatynowane otrzymuje się przez rozpuszczenie bawełny kolodjonowej w ciepłej nitroglicerynie; do wanny dodaje się domieszki i miesza masę ręką. Potem zwykle przenosi się zawartość do ugniataarki. Naboje z gotowej masy wytwarza się na prasach, tak ręcznych jak automatycznych, zawija w papier i pakuje do skrzynek.

Dynamity żelatynowane stanowią ważną grupę związków wybuchowych górniczych, tak dla kamieniołomów jak też w kopal-

nictwie węgla. W następnym rozdziale zobaczymy, że pewne odmiany dynamitów żelatynowanych, w których zawartość nitrogliceryny jeszcze zmniejszono, zaliczono do „bezpiecznych“ materiałów wybuchowych, co znacznie zwiększyło ich zastosowanie.

Dynamity żelatynowane przedstawiają się jako żółtawa, plastyczna masa. Dzięki plastyczności są naogół mniej wrażliwe, jednakże od silniejszego uderzenia wybuchają. Spalane na powietrzu płoną bez wybuchu, mogą jednakże wybuchnąć przy spalaniu w wielkiej ilości wskutek przegrzania. Podobnie jak w dynamicie okrzemkowym i tutaj nitrogliceryna w niższej temperaturze marznie; odegrowanie mniej wrażliwego dynamitu zmarznętego bywa przyczyną częstych wypadków. Przez dodanie tych samych domieszek, jak w dynamicie okrzemkowym, otrzymuje się dynamity żelatynowane trudno marznące, np.:

| | |
|--------------------------------|--------|
| nitrogliceryny | 66,4 % |
| nitroglikolu | 16,6 „ |
| bawełny kolodjonowej | 5,0 „ |
| saletry | 10,0 „ |
| mąki drzewnej | 2,0 „ |

Jest to trudno marznący dynamit francuski.

Badanie dynamitu. Stałość dynamitu nie jest nieograniczona, ulegać on może czasami zmianom chemicznym przez rozkład nitrogliceryny i nitrocelulozy oraz zmianom fizycznym, polegającym na oddzielaniu się poszczególnych składników. Wrażliwość dynamitu w stanie częściowego rozkładu staje się bardzo duża, kontrola podczas przechowania jest konieczna. Zwykle ogranicza się ona do następujących prób:

1) badanie na kwasowość polega na próbie przy pomocy wilgotnego papierka lakmusowego, który przykłada się do przełamanej naboju.

2) Stałość dynamitu jest trudna do określenia. Można oznaczać ją przy pomocy próby Abela, ale niema po temu dostatecznego sprawdzianu. Najlepiej jest oddzielić nitroglicerynę. W dynamicie okrzemkowym wystarcza w tym celu ogrzanie z wodą do 70°; z dynamitu żelatynowanego można wydzielić nitroglicerynę przez ekstrakcję eterem w aparacie Soxhleta i zbadać. Jednakże w obu wypadkach zawsze podczas ekstrahowania eterem lub wygotowywania z wodą, nitrogliceryna ponownie się stabilizuje. W praktyce próby stałości dynamitów nie mają większego znaczenia, gdyż prawie nigdy nie produkuje się dynamitu z zamiarem dłuższego przechowywania, sprawdzenie kwasowości naboju pa-

pierkiem lakmusowym wystarcza zwykle do stwierdzenia, czy może on jeszcze leżeć, czy też musi być zużyty, względnie zniszczony.

3) Próby mechaniczne związania dynamitu. Próba związania służy do stwierdzenia, jak łatwo wydziela się nitrogliceryna z dynamitu pod ciśnieniem. Używa się do tego badania mosiężnej rury drobno dziurkowanej, w której ściska się dynamit przy pomocy tłoka, pod ciśnieniem o wysokości 5 kg na cm^2 . Określa się czas potrzebny do wydzielenia przez otworki w rurze pierwszych kropelek nitrogliceryny. Próbę wykonywuje się przy 20° i 50° ; dobrze związany dynamit powinien wytrzymać tę próbę przez godzinę przy 20° i dwadzieścia minut przy 50° .

4) Badanie na konsystencję ma na celu określenie czy masa nie jest zbyt miękka, wskutek czego naboje mogłyby podczas przewozu ulec zupełnemu zniekształceniu. Do badania wykrawuje się cylinderek z masy dynamitowej wymiaru 15×15 mm, ustawia się go na papierze i obserwuje przez 6 dni w temperaturze 35° . Przy odpowiedniej twardości masy może on spłazczyć się zaledwie o $\frac{1}{4}$ początkowej wysokości.

Bezpieczne materiały wybuchowe.

Wstęp Kopalnictwo węgla, jeden z poważniejszych odbiorców materiałów wybuchowych, stawia, ze względu na gaz kopalniany, wymagania specjalne. Gaz kopalniany jest mieszaniną powietrza z metanem, utworzonym wskutek rozkładu związków organicznych. Mieszanina ta może zapalać się od wybuchu materiałów, przeznaczonych do rozsadzania złomów skalnych i twardej pokładów węglowych; zapalona w większej ilości może zakończyć detonacją, która bywa powodem wielkich katastrof kopalnianych. Podobne, niewiele mniejsze niebezpieczeństwo, przedstawia pył węglowy, zawieszony w powietrzu, który stanowi materiał bardzo zapalny i łatwy do detonacji. Dlatego, gdy rozpoczęto w kopalniach węgla masowe stosowanie ciał wybuchowych, stało się niezbędne znalezienie materiałów, których wybuch zabezpieczałby chociaż w pewnym stopniu górników od wielkich katastrof, spowodowanych przez zapalenie gazu kopalnianego.

Takie materiały, ujęte w jedną grupę, noszą obecnie nazwę „bezpiecznych“ względem gazu kopalnianego.

Niebezpieczeństwo zapalenia tego gazu istniało oddawna. Dzięki wprowadzeniu do kopalń lampy Davy'ego, było ono w znacznej mierze usunięte; lampa ta, skonstruowana początkowo bardzo pierwotnie, z biegiem czasu uległa udoskonaleniu i obec-

nie niebezpieczeństwo zapalenia gazu w związku z oświetleniem kopalni jest opanowane. Natomiast rozpowszechnienie robót minierskich w kopalniach węgla przywróciło niebezpieczeństwo zapalenia gazu w stopniu równie znacznym. Kilka tragicznych katastrof kopalnianych zmusiły rządy do szukania sposobów zapobiegania im na przyszłość.

We Francji badanie zagadnienia zapalności gazu kopalnianego podczas robót minierskich powierzono specjalnie powołanej w 1877 r. komisji (commission du grisou), w skład której weszli najwybitniejsi uczeni. Prace komisji dały bardzo cenne wyniki: określiła ona warunki zapłnienia gazu kopalnianego, rodzaje materiałów wybuchowych dopuszczalnych do kopalń zawierających gaz, oraz sposoby badania tych materiałów na bezpieczeństwo.

Było wiadome, że mieszanina metanu z powietrzem pali się, o ile pomiędzy składnikami zachowana jest pewna proporcja, mianowicie 6—13% metanu. Robiono więc doświadczenia nad zapalnością takiej mieszaniny i stwierdzono, że jej temperatura zapłnienia leży około 600° , a ponieważ wszystkie materiały osiągają podczas wybuchu temperaturę znacznie wyższą, zdawałoby się teoretycznie, że każdy materiał wybuchowy zapali gaz kopalniany. Niebawem jednakże Mallard i le Chatelier, dwaj członkowie wspomnianej komisji, ogłosili swe spostrzeżenia nad zapalnością mieszaniny metanu z powietrzem, które wykazały, że jest możliwe, wprowadzić nie zupełne usunięcie niebezpieczeństwa zapalenia gazu kopalnianego, ale jego opanowanie w znacznym stopniu.

Mallard i le Chatelier stwierdzili, że:

1) gaz kopalniany zapala się ogrzany do temperatury około 650° , ale w tej temperaturze zapłnienie jest opóźnione o 10 sekund. Przy ogrzaniu do wyższej temperatury opóźnienie jest mniejsze. Wynikało z tego, że temperatura 650° może być nie tylko osiągnięta i przekroczona, lecz dla zapalenia gazu kopalnianego musi być pewien czas (przy 650° dziesięć sekund) utrzymana;

2) materiały wybuchowe osiągają podczas detonacji temperaturę znacznie wyższą, ale gazy wywiązane, wskutek rozprężania się i wykonanej pracy, chłodną raptownie, tak, iż jest możliwe, że temperatura opadnie poniżej 650° , zanim gaz kopalniany zdąży się ogrzać i zapalić.

Wynikało z tych doświadczeń, że największe gwarancje bezpieczeństwa dają materiały o niskiej temperaturze podczas wy-

buchu, chociaż nawet bezwzględnie wyższej niż 650° , jeżeli tylko szybkość detonacji będzie tak duża, że gaz kopalniany nie będzie przez 10 sekund ogrzany do swej temperatury zapłoniczenia.

Następnie Mallard i le Chatelier po wykonanych próbach praktycznych wypowiedzieli twierdzenie, że za bezpieczne można uważać te materiały, które podczas wybuchu osiągną temperaturę niższą od 2200° .

Twierdzenie to było zbyt kategoryczne, nie brało ono wcale pod uwagę płomienia podczas wybuchu, którego długość i czas trwania wywiera znaczny wpływ na łatwość zapalenia oraz doświadczonego doświadczalnie faktu, że każdy materiał wybuchowy, wzięty w dostatecznej ilości, może zapalić gaz kopalniany.

Obecne wymagania dla bezpieczeństwa górniczych materiałów wybuchowych można ująć krótko: jak najniższa temperatura, osiągnięta przez rozkład wybuchowy, oraz jak najmniejszy płomień. Stopień bezpieczeństwa dla materiałów, przeznaczonych do użycia w kopalniach zawierających gaz, oznacza się doświadczalnie w próbnym galerjach.

Próbne galerje są to rury żelazne albo tunele murowane i betonowe o długości 10—30 m i wysokości 2,0—2,5 m. Wypełnia się je metanem, gazem świetlnym lub gazem kopalnianym z sąsiedniej kopalni i miesza z powietrzem. Nabój badanego na bezpieczeństwo materiału wybuchowego zawieszają w rurze lub też umieszczają w moździerzu ustawionym w galerji i pobudzają przy pomocy zapalnika elektrycznego. Należy zawsze próbować w tych samych warunkach doświadczenia, to samo opakowanie i umieszczenie naboju (swobodnie zawieszony albo pobudzony w moździerzu) oraz jak najbardziej zbliżony skład mieszaniny gazowej. Po kilku próbnym wybuchach, oznaczając, zwiększając ładunek miny, t. zw. *ładunek dopuszczalny* (charge limité), jest to pierwszy ładunek, który zapalił mieszaninę gazów.

Poza określeniem ładunku dopuszczalnego, dla oceny bezpieczeństwa, ważne jest poznanie wielkości i charakteru tworzącego się podczas wybuchu płomienia. Osiąga się to przez fotografowanie wybuchu w nocy. Materiały o małym płomieniu dają naturalnie największe gwarancje bezpieczeństwa. Wiemy poza tem, że płomień co do swego charakteru i rozmiarów może być różny, płomień wtórny polega na spłoniczeniu gazów palnych, pochodzących z materiałów wybuchowych o niezupełnym spalaniu węgla i wodoru. Takie materiały do górnictwa nie mogą być

dopuszczone, ze względu na zawartość w gazach po wybuchu trującego tlenu węgla.

Celem zmniejszenia płomienia podczas wybuchu zastosowano, podobnie jak w artylerji, domieszki soli potasowców, ostatnio też chlorku amonu. Przez te domieszki zwiększono stopień bezpieczeństwa, to znaczy można było powiększyć ładunek dopuszczalny.

Ograniczenie wielkości ładunku i wysokości temperatury podczas wybuchu materiału, bezwzględnej pewności „bezpieczeństwa” nie daje. Zapalność gazu kopalnianego zależy prawdopodobnie również od wielu czynników i warunków, których jeszcze nie znamy; katastrofy w kopalniach węgla od zapalenia gazu przez minę zdarzają się, lecz liczba ich jest mniejsza pomimo coraz większego stosowania materiałów wybuchowych. Dowodzi to, że niebezpieczeństwo jest częściowo opanowane, że materiały wybuchowe używane w górnictwie są coraz „bezpieczniejsze”.

Należy nadmienić, że nazwa „bezpieczne” materiały wybuchowe odnosi się tylko do gazu i pyłu kopalnianego, nie zaś mniejszej wrażliwości na pobudzenie lub większej pewności podczas fabrykacji, przewozu i t. p.

Fabrykacja i odmiany bezpiecznych materiałów wybuchowych. Dla otrzymania jak największego „bezpieczeństwa” materiałów wybuchowych względem gazu kopalnianego usiłowano poniżyć temperaturę podczas wybuchu. Pierwsze próby wykonywano w ten sposób, że nabój materiału umieszczano w woreczku z wodą dla obniżenia temperatury i ugaszenia płomieni. Próby te wskazały na jeden ze sposobów postępowania. Do mieszanin wybuchowych, przeznaczonych dla kopalnictwa, zaczęto dodawać soli o dużej zawartości wody krystalizacyjnej, albo soli, które podczas rozkładu wywiązują znaczne ilości obojętnych produktów gazowych.

Z pierwszych soli znalazły zastosowanie krystaliczny siarczan magnezu i soda, z drugich, szczawian amonu. Tych związków dodaje się obecnie często do dynamitów żelatynowanych, które wtedy noszą nazwy „węglokarbonity” i *dynamity powietrzne (wetterdynamite)*. Są to przeróżne mieszaniny o niskiej zawartości nitrogliceryny (25—50%), odpowiadają one mniej lub więcej wymaganiom bezpieczeństwa w kopalnictwie.

Poniżej mamy zestawione najważniejsze karbonity i dynamity powietrzne wraz ze składnikami i temperaturą, osiąganą podczas wybuchu; przy niektórych jest podany ładunek dopuszczalny (a) w gramach.

TABLICA XXXI.

| Nazwa | 0/0 nitro- glicer. | Domieszki w 0/0 | t | a |
|------------------------------------|--------------------------|---|-------------------|------|
| dynamit powietrzny pierwotny . . . | 52 | 13 ziemi krzemkowej, 35 sody krystalicznej | 1300 ⁰ | |
| dynamit powietrzny angielski . . . | 40 | 45 szczawianu amonu, 15 NaNO ₃ | 1300 ⁰ | |
| grisutine D | 40—45 | 10—12 ziemi okrzem., 42—49 siarczanu magn. i sody | 1300 ⁰ | |
| grisutite | 42—46 | 9—12 celulozy, 44—46 siarczanu magnezu | 1300 ⁰ | |
| Proch Nobel-Ardeer | 31—34 | 11—14 ziemi bkrzem., 47—51 siarczanu magn. 4-6 KNO ₃ | 1300 ⁰ | |
| węglorkonit pierwotny | 25 | 34 KNO ₃ , 39,5 mąki żyt., 0,5 sody kryst. i Ba(NO ₃) ₂ | 1845 | 1000 |
| „ I | 25 | 30,5 NaNO ₃ , 39,5 mąki żytniej, 5 K ₂ Cr ₂ O ₇ | 1868 | 1000 |
| „ II | 30 | 24,5 NaNO ₃ , 40,5 mąki żytniej, 5 K ₂ Cr ₂ O ₇ | 1821 | |
| karbonit żelatynowany | 25,3 | 0,7 baweł. kolod., 6,9 żelat., 25,6 NaCl, 41,5 NH ₄ NO ₃ | — | 500 |
| brytonit Nr. 1 | 25—27 | 31—34 KNO ₃ , 39—43 mąki drzew. 0,5 sody kryst. | — | 600 |

KARBONITY ANGIELSKIE.

TABLICA XXXII.

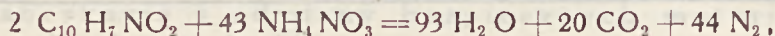
| Składniki w 0/0 | Britonite N ^o 2 | Cam-brite | Kynarkite | Petite N ^o 2 | Superkolax | Tutul N ^o 2 | Proch Kent |
|---|----------------------------|-----------|-----------|-------------------------|------------|------------------------|------------|
| nitrogliceryny | 23—25 | 22—24 | 24—26 | 23—25 | 24,5—26,5 | 24—26 | 23—25 |
| KNO ₃ | 29—32 | 26—29 | 27—29 | 28—31 | 24,5—26,5 | — | 30,5—33,5 |
| NaNO ₃ | — | — | — | — | — | 28—30 | — |
| Ba(NO ₃) ₂ | — | 3—4,5 | 2—4 | — | 4—6 | — | — |
| mąki drzewnej. | 33,5—36,5 | 32—35 | 33,5—36,5 | 33—36 | 26—28 | 31—34 | 28—31 |
| skrobi. | — | — | — | — | 6—8 | — | — |
| szczawianu amonu. | 7—9 | 7—9 | 4—6 | 7—9 | 6—8 | — | 9 11 |
| CaCO ₃ | — | 0,5 | — | — | — | 0,5 NaHCO ₃ | — |
| NaCl | — | — | — | — | — | 8,5—10,5 | — |
| wilgoci | 2,5—5 | 3,5—6 | 2—5,5 | 2,5—5 | 2—4 | 2,5—5 | 3—6 |

Najważniejszą grupę bezpiecznych materiałów wybuchowych stanowią mieszaniny, zawierające jako główny składnik azotan amonu. Związek ten daje podczas wybuchu niską temperaturę (1051⁰), wywiązuje równocześnie wolny tlen oraz znaczną ilość

gazów, fabrykacja jego jest prosta i bezpieczna. Pomieszany z materiałami palnymi, jak: węgiel drzewny, opiółki drzewne, mąka, żywice, stałe węglowodory, albo dla udzielenia większej siły z ciałami wybuchowymi, jak nitrogliceryna, nitroceluloza, nitrozwiązki aromatyczne, daje mieszaniny wybuchowe bezpieczne, w kopalnictwie węgla bardzo cenione.

Liczba ich jest bardzo znaczna, gdyż wprowadzono przeróżne odmiany. Można je najprościej ukłasyfikować na dwie grupy: jedna zawiera azotan amonu pomieszany z ciałami palnymi i wybuchowymi lecz bez nitrogliceryny; druga, mniej więcej te same składniki, oraz, dla zwiększenia siły i wrażliwości, nieznaczny odsetek nitrogliceryny. Azotan amonu dla pobudzenia potrzebuje silnej spłonki gdyż czasami, szczególnie wilgotny, może zawieść. Dodanie 2—5% nitrogliceryny usuwa tę niedogodność.

Rozkład bezpiecznego materiału wybuchowego, jeżeli weźmiemy dla przykładu mieszaninę 90,86% azotanu amonu i 9,14% nitronaftalenu, można wyrazić przez następujące równanie i wyliczyć z niego stałe dla wybuchowego rozkładu:



$$\begin{aligned} V_0 &= 925 \text{ l}, & a &= 0,925 \text{ l}, \\ f &= 8229 \text{ kg}, & P &= 408 \text{ Tm}, \\ t &= 2061^\circ, \end{aligned}$$

rozkład mieszaniny 87,4% azotanu amonu i 12,6% dwunitronaftalenu:



$$\begin{aligned} V_0 &= 912 \text{ l}, & a &= 0,912 \text{ l}, \\ f &= 8405 \text{ kg}, & P &= 415 \text{ Tm}. \\ t &= 2163^\circ, \end{aligned}$$

Taka mieszanina odpowiada co do siły mniej więcej dynamitowi okrzemkowemu Nr. 1.

Poniżej mamy zestawienia najważniejszych bezpiecznych materiałów wybuchowych z azotanem amonu: francuskich bez nitrogliceryny, tak zw. „*explosifs Favier*”, francuskich z nitrogliceryną, t. zw. „*grisou dynamite*” i niemieckich, których liczba jest bardzo duża.

TABLICA XXXIII.

| N a z w a | NH_4NO_3 | NaNO_3 | NH_4Cl | dwunitro- naftalen | trotyl |
|---|--------------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|--------|
| grisou naphtalite couche N_1 a | 95 | — | — | — | 5 |
| „ „ salpêtrée N_4 | 90 | 5 | — | — | 5 |
| „ „ roche N_1 b | 91,5 | — | — | 8,5 | — |
| „ „ salpêtrée N b | 86,5 | 5 | — | 8,5 | — |
| antigrisou Favier N_0 3 belge. | 81 | — | 13 | 6 | — |
| proch Favier | 87,4 | — | — | 12,6 | — |

TABLICA XXXIV.

| Składniki | grisou dynamite couche | | grisou dynamite roche | |
|-------------------------------|---------------------------|------|--------------------------|------|
| nitrogliceryna | 12 | 12 | 29 | 29 |
| bawełna kolodjonowa | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,0 |
| azotan amonu | 87,5 | 82,5 | 70 | 65,0 |
| azotan potasu | — | 5,0 | — | 5,0 |

TABLICA XXXV.

| Nazwa handlowa | NH_4NO_3 0/0 | Składniki pozostałe w 0/0 0/0 | t | a |
|---------------------------------|---------------------------------|---|-------------------|-----|
| dahmenit | 91,3 | 6,5 naftalenu, 2,2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 2064 ⁰ | 450 |
| roburit I | 87,5 | 7 dwunitrotoluenu, 0,5 K Mn O_4 , 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 1616 ⁰ | 300 |
| roburit I A. | 82,5 | 5 KNO_3 , 7 dwunitrotoluenu, 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 K Mn O_4 | — | — |
| koloń. rotw. proch bezpiecz. | 93 | 4,9 oleju lnianego, 1,2 S, 6,9 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | 1774 | 200 |
| westfalit | 91 | 4 KNO_3 , 5 żywicy. | | |
| amon-karbonit | 82 | 10 KNO_3 , 3,8 nitroglic., 0,2 baweł. kolod., 4,0 mąki. | | |
| tunderyt | 92 | 4 mąki, 4 trotylu. | | |
| donaryt | 80 | 3,8 nitroglicer., 0,2 bawełny kolod., 4 mąki, 12 trotylu. | | |
| dynamon | 88 | 12 węgla drzewn. czerwonego. | | |
| badenit | 85 | 15 trotylu. | | |
| elektronit | 71 75 | 12—20 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 7—10 mąki drzew. | | |

Wytwarzanie bezpiecznych mieszanin wybuchowych jest mechaniczne, polega ono na zmieleniu składników, zmieszaniu jak najdokładniejszym, wysuszeniu, patronowaniu i szczelnemu, ze względu na hygroskopijność azotanu amonu, opakowaniu.

Dostrzeżono, że najwyższy stopień bezpieczeństwa dają mieszaniny, w których składniki bardzo dobrze zmielono i zmieszano. Do mielenia używa się młynków, bębnow lub gniotowników, zależy to od twardości i rodzaju mielonego materiału. Do mieszania suchych materiałów używa się gniotownika zwykłego lub połączonego z sitem (rys. 26), albo bębna (rys. 27). Zmieszanie z płynami odbywa się w ugniatarce, albo w korycie (rys. 28).

Naboje formuje się ręcznie albo maszynowo. Odważoną ilość mieszaniny wybuchowej wsypuje się do papierowej tuby, którą natychmiast zawija się i parafinuje. Z kilkunastu nabojev tworzy się paczki, które zawija się w papier i również parafinuje. Opakowanie i parafinowanie muszą być wykonane jak najstaranniej; jak już mówiliśmy, saletra amonowa przyciąga wilgoć z powietrza i rozpływa się, a mieszanina wybuchowa może stracić wówczas całkowicie swą wartość.

V.

Prochy bezdymne.

Wstęp. Proch bezdymny jest największym wynalazkiem XIX wieku w dziedzinie materiałów wybuchowych, na który złożyło się wiele pracy naukowej i prób technicznych. Należało przedtem nitrocelulozę, główny materiał wyjściowy, otrzymać w stanie ustabilizowanym, co, jak widzieliśmy, zajęło czas dłuższy; propozycja Schönbeina zastosowania nieprzerobionej bawełny strzelniczej, jako miotającego materiału wybuchowego, nie mogła być zrealizowana, jak również nie dały trwałych wyników próby i poczynania kapitana Lenka.

Nitroceluloza, po ustabilizowaniu jej przez Abela, służyła od lat dwudziestu z całkowitem powodzeniem jako kruszący materiał wybuchowy. W tym czasie wprowadzono inne kruszące materiały, dynamit okrzemkowy i kwas pikrynowy. Proch dymny miał już współzawodników na tem polu przewyższających jego wartość pod każdym względem. Należało oczekiwać, że rozwijający się przemysł chemiczny przyniesie technice broni palnej nowy miotający materiał wybuchowy o lepszej wartości balistycznej. Zanim to mogło nastąpić, należało poznać teorię i warunki przebiegu wybuchowego rozkładu, a przede wszystkim prawa rozwoju ciśnień podczas wybuchu w zamkniętej przestrzeni.

Dokonali tego prawie wyłącznie uczeni francuscy i we Francji został wynaleziony i zastosowany pierwszy proch bezdymny.

Po nieudanych doświadczeniach kapitana Lenka było wiadome, że należy usunąć przede wszystkim dwie trudności, aby nitrocelulozę można było fabrykować i nią strzelać. Pierwsza trudność—mała stałość nitrocelulozy po pracach Abela, została w dostatecznej mierze opanowana. Pozostawała trudność druga—wielka siła krusząca, wywiązana podczas detonacji nitrocelulozy, powodowała w prędkim czasie zniszczenie lufy broni palnej i jej pękanie. Zmniejszenie siły kruszącej, uregulowanie szybkości spłnienia do pewnych granic, zakreślonych przez wytrzymałość lufy, stały się zadaniem na którego rozwiązaniu polegało zagadnienie strzelania nitrocelulozą. Prace nad tem zagadnieniem zapoczątkował Berthelot, do pomyselnego rozwiązania praktycznego doprowadził Vieille.

Vieille jest wynalazcą procesu żelatynizacji. Dostrzegł on, że przez potraktowanie rozpuszczalnej nitrocelulozy alkoholem z eterem, w ilości niedostatecznej dla otrzymania zupełnego roztworu, tworzy się plastyczna masa, po odparowaniu zaś rozpuszczalników, rogowata substancja, o zupełnie innym wyglądzie i charakterze niż materiał wybuchowy. Początkowo użył on wyłącznie koloksyliny, którą w mieszkadle, zwanem obecnie ugniataką, zalał alkoholem z eterem i dłuższy czas ugniatał, otrzymaną masę poddawał prasowaniu albo walcowaniu, gdzie otrzymywała pod ciśnieniem pożądaną formę. Po prasowaniu, w miarę ulatniania się rozpuszczalników, masa twardnieje, można z nią wykonywać potrzebne czynności; jest to proch surowy. Tak powstał pierwszy proch bezdymny i na tych zasadach jest obecnie wyrabiany. We Francji nosi on nazwę prochu „B”.

Nitroceluloza po żelatynizacji i przejściu przez prasę straciła w znacznej mierze właściwości kruszącego materiału wybuchowego. Zapalona w zamkniętej przestrzeni spala się wolniej lub prędzej, lecz nie osiąga maksymalnej szybkości wybuchowego rozkładu, czyli nie detonuje. Wspomnieliśmy w części I, że proch bezdymny posiada właściwość płonienia warstwami równoległymi od powierzchni wstęgi lub płytki w głąb masy, że szybkość spłonicia, a więc i szybkość wzrostu ciśnienia, jest proporcjonalna do grubości wstęgi. Kształt, który otrzymuje masa prochowa w prasie, rozstrzyga o szybkości wzrostu ciśnienia przy spłoniciu, a ponieważ masa jest plastyczna, można z łatwością nadawać jej pożądaną formę.

Te fakty musiały rozstrzygnąć o powodzeniu wynalazku, gdyż pozwoliły dostosować proch bezdymny do wszelkich rodzajów broni palnej, począwszy od rewolwerów, skończywszy na ciężkich działach fortecznych i morskich. Środkami bardzo prostymi osiągnięto ogromne wyniki balistyczne. Nitroceluloza o większej lub mniejszej zawartości grup nitrowych pozwala powiększać siłę prochu. Wynalazek Vieille'a skierował na nowe tory sztukę artyleryjską i zmienił charakter wojen.

W 1887 r. rząd francuski wprowadził proch „B” do wojska. Tajemnica jego przygotowania nie przechowała się długo. W r. 1889 Nobel opatentował drugi proch bezdymny, składający się z nitrocelulozy, żelatynowanej przez nitroglicerynę; w r. 1890 Abel i Dewar wynaleźli trzeci rodzaj prochu bezdymnego, sporządzony z nitrocelulozy i nitrogliceryny, żelatynowanych przy pomocy wspólnego rozpuszczalnika, acetonu.

Są to typy używanych dzisiaj we wszystkich państwach pro-

chów bezdymnych; dzielimy je na prochy nitrocelulozowe, których wzorem jest proch „B”, oraz prochy nitroglicerynowe, składające się również z nitrocelulozy jako składnika głównego oraz nitrogliceryny, żelatynowanych bez użycia lotnego rozpuszczalnika, czyli t. zw. *balistyty*, lub żelatynowanych przy pomocy wspólnego rozpuszczalnika dla bawełny strzelniczej i nitrogliceryny, czyli t. zw. *kordyty*.

W niżej umieszczonej tablicy podane są porównawczo różne korzyści balistyczne, które dało zastosowanie w wojskach prochu bezdymnego.

TABLICA XXXVI.

| | Proch czarny | | Proch bezdymny | |
|-------------------------------------|--------------|---------|----------------|---------|
| | 1870 r. | 1884 r. | 1888 r. | 1905 r. |
| Średnica lufy karabina mm | 15,4 | 11,0 | 7,9 | 7,9 |
| Ciężar kuli g | 21,5 | 25,0 | 14,7 | 10,1 |
| Ładunek prochu g | 4,8 | 5,0 | 2,6 | 3,2 |
| Prędkość początkowa pocisku m/sek . | 340 | 430 | 628 | 860 |
| Energja pocisku mkg | 140 | 250 | 310 | 410 |

Ogólnie wyższość prochu bezdymnego nad czarnym wyraża się w następujących punktach:

1) trzykrotnie prawie większa siła. Teoretycznie obliczony współczynnik siły f wynosi:

dla prochu czarnego. . . $f=3100$ kg

„ „ bezdymnego . $f=9596$ kg

2) Mała ilość dymu po spaleniu (proch bezdymny w ścisłym tego słowa znaczeniu takim nie jest) oraz minimalna ilość popiołu.

3) Łatwość przystosowania do różnych wymiarów i rodzajów broni palnej przez zmianę kształtu, gatunku nitrocelulozy lub stosunku składników.

4) Mała wrażliwość na wilgoć.

5) Brak pyłu, który zawsze tworzy się podczas operacji z prochem czarnym.

6) Znacznie bezpieczniejsze wytwarzanie,

Proch bezdymny ma jednakże swoje ujemne strony w porównaniu z czarnym, które wystąpiły wkrótce po wprowadzeniu.

1) Proch bezdymny jest mniej stały niż czarny. Ostatni składa się z dwóch pierwiastków i jednej soli mineralnej. O ile był odpowiednio opakowany i przechowany, zagadnienie stałości nie istniało, mógł leżeć długie lata bez obawy, że ulegnie zmianom chemicznym. Proch bezdymny jako główny składnik zawiera

nitrocelulozę, związek organiczny, nie będący jednolitem ciałem chemicznym. Otrzymanie jego w stanie dostatecznie stałym napotkało na duże trudności i dzisiaj także prochów bezdymnych nie można uważać na długotrwałe. Wiemy, że nitroceluloza zawsze przy wyższej temperaturze zaczyna się rozkładać, rozkład ten odbija się naturalnie na prochach, które się psują. Trwałość prochu bezdymnego jest ograniczona.

2) Proch bezdymny powoduje większe i prędsze niszczenie się broni palnej ze względu na wyższą temperaturę, osiąganą podczas wybuchu, i większe ciśnienie gazów. Poza tem proch czarny pozostawia po wybuchu, jako popiół, sole o charakterze poczęści zasadowym, które poniekąd zubożniają działanie kwaśnych gazów na lufę.

3) Proch bezdymny jest prawie trzykrotnie droższy od czarnego.

Korzyści balistyczne, wynikłe przy wprowadzeniu prochu bezdymnego, były jednakże tak duże, że musiały niezwłocznie przeważać na jego stronę.

Wytwarzanie prochu nitrocelulozowego.

Nitroceluloza, jak wspomnieliśmy, zawsze jest przechowywana w stanie wilgotnym i woda musi być z niej przy pierwszym zabiegu usunięta. Ponieważ suszenie nitrocelulozy przy podwyższonej temperaturze jest niebezpieczne i niepożądane, jak również dalsze czynności z suchą nitrocelulozą byłyby prawie niemożliwe, zastosowano sposoby przesycań wilgotnej nitrocelulozy alkoholem. Nazywa się to alkoholizacją nitrocelulozy i polega na usunięciu pod ciśnieniem wody przez spirytus, który w dalszych czynnościach jest w nitrocelulozie niezbędny. Przez alkoholizację unika się wogóle wszelkich czynności z nitrocelulozą suchą, otrzymuje odrazu materiał przesycony alkoholem i gotowy po zalaniu eterem do następującego potem procesu żelatynizacji.

Wytwórnie posługują się dwoma sposobami alkoholizowania.

Pierwszy sposób polega na wtłoczeniu spirytusu pod ciśnieniem powietrza do wiszących zbiorników, napełnionych wilgotną nitrocelulozą. Urządzenie takie przedstawione jest na rysunku 29.

Pod ciśnieniem uchodzi ze spodu każdego zbiornika najpierw czysta woda, następnie, skoro nitroceluloza przesiąknie alkoholem, słaby roztwór spirytusu, potem coraz silniejszy. Alkoholizacja zostaje ukończona, kiedy zaczyna wyciekać spirytus odpowiedniej mocy.

Drugi sposób jest prostszy, chociaż ogólne zużycie spirytusu większe. Polega on na wirowaniu wilgotnej nitrocelulozy, pod-

czas którego wprowadza się od środka wirówki strumień spirytusu. Spirytus pod działaniem siły odśrodkowej przechodzi całą warstwę nitrocelulozy, która układa się przy koszu wirówki. Po pewnym czasie nitroceluloza jest zalkoholizowana, poznaje się to również po stężeniu spirytusu, wyciekającego z wirówki.

W wyniku, postępując jednym lub drugim sposobem, otrzymuje się rozcieńczony spirytus, który pobrał całą wodę z nitrocelulozy. Spirytus ten kieruje się do rektyfikacji i stęży ponownie. Nitroceluloza alkoholizowana zawiera około 35% spirytusu.

Proces alkoholizacji nitrocelulozy, prócz usuwania niebezpieczeństwa, związanego z jej suszeniem, ma jeszcze inną dobrą stronę. Nitroceluloza uległa tutaj intensywnemu przemyciu alkoholem. Wiemy, że w nitrocelulozie są zawsze produkty niżej nitrowanej bawełny (7—8% N) i że te produkty są niestałe. Są one natomiast rozpuszczalne w spirytusie i podczas alkoholizowania część ich idzie do roztworu. Przez alkoholizowanie nitroceluloza zostaje poniekąd jeszcze raz stabilizowana, traci produkty mniej stałe, których usunięcie jest bardzo pożądane, gdyż ogólny stopień stałości znacznie na tem zyskuje.

Alkoholizowaną nitrocelulozę przenosi się do drugiego oddziału w wytwórni, do t. zw. ugniatarek (*malaxage*).

Ugniatarki są to maszyny bardzo rozpowszechnione w wytwórniach materiałów wybuchowych. Używa się ugniatarek różnych systemów, lecz zasada i przeznaczenie są jednakowe—jak najlepsze przemieszanie alkoholizowanej nitrocelulozy po zalaniu jej eterem, jeżeli zachodzi tego potrzeba również jeszcze alkoholem, w celu otrzymania jednolitej, żelatynowanej masy prochowej.

Naczynie samo wykonane jest z żelaza, posiada kształt bębna lub koryta, wewnątrz którego obracają się mieszadła z brązu odpowiednio wygięte (rys. 30).

Konstrukcja ugniatarki pozwala puszczać mieszadła w obie strony. Ścianki jej są podwójne dla umożliwienia chłodzenia lub ogrzewania zawartości. Po ukończonem ugniataniu maszyna mechanicznie się przewraca i masa prochowa wysypuje się do naczyń dla przewozu. W pobliżu ugniatarki znajduje się zwykle zbiornik z eterem.

W ugniatarce następuje właściwa żelatynizacja nitrocelulozy. Obecnie tylko w szczególnych wypadkach prochy nitrocelulozowe są przygotowywane z samej bawełny kolodjonowej. Większość prochów nitrocelulozowych wyrabia się z mieszaniny BS_1 i BS_2 w różnym stosunku, odpowiednio do wymagań balistycznych. Oba gatunki nitrocelulozy, po alkoholizowaniu, mieszają się w ugniatarce, BS_2 ulega działaniu rozpuszczalników, BS_1 zostaje zupełnie

zmieszana i razem tworzą jednolitą masę prochową. Często do ugniataarki wrzuca się odpadki prochu z poprzednich operacyj, zalewa się je alkoholem z eterem i miesza. Do ugniataarki wlewa się także roztwór stabilizatorów.

Ugniataarka mieści 80—100 kg nitrocelulozy. Mieszanie trwa 1—3 godzin, musi utworzyć się jednolite ciasto, plastyczne, w palcach łatwo rozcierające się, nazwane masą prochową. Przenosi się ją możliwie szybko do oddziału pras. Do przewozu masy prochowej służą cynkowe blaszane naczynia o szczelnem zamknięciu, aby nie tracić bardzo lotnych rozpuszczalników.

Prasę dla prochu nitrocelulozowego przedstawia rysunek 31.

Prasa składa się z pompy wodnej, złączonej z prasą, jak na rysunku, lub ustawionej oddzielnie, z tłoka poruszanego przez ciśnienie hydrauliczne bezpośrednio od pompy lub od akumulatora wodnego, dwóch garnków obracających się o 180° wokoło osi pionowej, które kolejno wypełnia się masą prochową i podstawia pod tłok, urządzenia do ubijania masy prochowej w garnkach, wreszcie taśmy bez końca, która unosi wyprasowany proch do sąsiedniego pomieszczenia.

Masa prochowa otrzymuje formę w matrycy. Matryca jest to okrągła płytką mosiężna, umieszczona na spodzie każdego z garnków. Znajdują się w niej otwórki o przekroju takim, jaki chcemy nadać prochowi. Dla zwykłego prochu karabinowego matryca ma otwórki przeciętnie $0,5 \times 1,5$ mm, otrzymuje się wówczas wstążeczki surowego prochu tej grubości i szerokości. Dla prochów armatnich używa się matryc o większych otworach w świetle, dla prochów rurkowych matryca ma otwory okrągłe, w każdym zaś tkwi t.zw. cień.

W prasach systemu francuskiego masa prochowa przechodzi pomiędzy dwoma nożami, ustawionymi w odpowiedniej odległości. Otrzymuje się wówczas szeroką wstęgę, którą potem kraje się na kwadraty w krajalnicach o wirującym nożu. Prasy systemu austriackiego ustawione są poziomo, proch karabinowy otrzymuje się w postaci sznurków, które bezpośrednio za matrycą są krajane przez cztery wachlarzowato ustawione obracające się noże.

Ciśnienie w prasie, o ile prasuje się proch na cienkie nitki, więc np. proch karabinowy, bywa wysokie z powodu wielkiego oporu, który stawia masa prochowa przy tłoczeniu przez wąskie otwórki. Dochodzi ono do 400 atmosfer, jeżeli je przekracza, to dowodzi, że masa jest nieczysta, źle żelatynowana lub zbyt sucha.

Wstęgi lub niteczki surowego prochu po wyjściu z matrycy schną bardzo szybko, gdyż rozpuszczalniki parują teraz na znacznie większej powierzchni; masa prochowa twardnieje i po kilku minutach, bez obawy uszkodzenia, można ją przenosić. Należy proch surowy jak najprędzej pokrajać, gdyż świeży kraje się znacznie łatwiej. W prasach systemu austriackiego, jak wspomnieliśmy, proch po przetłoczeniu jest krajany tuż za matrycą, w tym wypadku prasa jest połączona z kralajnicą. Gatunki prochu grubszego twardnieją i zasychają znacznie wolniej, przed pokrajaniem suszy się je zwykle przez pewien czas w szafach ogrzewanych i wentylowanych.

Kralajnice dla prochu przedstawione są na rysunku 32 i 33. Są to kralajnice systemu niemieckiego. Cały pęk wstęg lub rurek wchodzi odrazu pod nóż, podawany przez dwa obracające się walce. Ruch tych walców jest tak regulowany, że podaje zawsze tak samo długie pęki i nóż kraje płytki lub rurki jednakowej długości. Również są w użyciu, szczególnie dla najgrubszych gatunków prochu, kralajnice ręczne (rys. 34).

Opisane zabiegi z masą prochową i prochem surowym, w języku fabrycznym zwanym również zielonym, są bardzo przykre i niebezpieczne ze względu na ciągłe parowanie alkoholu i eteru. Atmosfera wszystkich pracowni przesycona jest temi parami co utrudnia pracę, czyni ją niehigieniczną i jest powodem strat rozpuszczalników.

W wytwórniach prochu bezdymnego powstało zagadnienie częściowego odzyskania tych cennych materiałów, co jest utrudnione ze względu na rozcieńczenie w znacznej objętości powietrza. Wszystkie jednakże większe wytwórnie wprowadziły urządzenia dla odzyskiwania rozpuszczalników; znamy obecnie kilka sposobów.

W celu odzyskiwania rozpuszczalników, jak również dla higieny i bezpieczeństwa, wszystkie sale robocze, aparaty, szafy i t. p., w których znajduje się proch zielony, są silnie wentylowane, a powietrze odessane przez wentylatory i nasycone parami rozpuszczalników ulega przemyciu lub intensywnemu chłodzeniu. Do przemycia stosuje się stężony kwas siarkowy który zatrzymuje pary alkoholu i eteru, potem używa się tego kwasu do wyrobu eteru etylowego. Zastosowano również przemycanie krezolem. Chłodzące urządzenia rekuperacyjne pracują ze znacznie lepszą wydajnością, lecz ustawienie ich jest bardzo drogie, w większych wytwórniach jednakże niezbędne; oszczędności na rozpuszczalnikach w krótkim czasie pokrywają drogę kosztu urządzenia. Obecnie są

dokonywane próby zastosowania do tego celu aktywowanego węgla drzewnego.

Bardzo ważną operacją jest suszenie prochu nitrocelulozowego. O ile pierwszy nadmiar rozpuszczalników, a szczególnie eteru, uchodzi prędko i łatwo, to dalsze ich usunięcie trwa długo i wcale nie jest proste. Suszenie prochu trzeba rozłożyć na kilka części. W nowocześnie urządzonych wytwórniach odbywa się ono w następujący sposób.

Suszarnie prochu, zawsze oddzielone od zespołu pozostałych budynków fabrycznych, pobudowane są w znacznej odległości od siebie. Pierwsze suszenie odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem w t. zw. suszarniach w próżni. Są to szafy żeliwne, okrągłe lub kwadratowe, wewnątrz mają szereg półek podwójnych, ogrzewanych ciepłą wodą. W każdej szafie znajduje się kilka klap bezpieczeństwa — otworów przykrywanych płytami. W razie zapalenia się prochu płyty te zostają przez ciśnienie gazów odrzucone i gazy uchodzą nazewnątrz. Proch w mosiężnych tacach ustawia się na półkach, zamyka drzwi szafy, uruchamia kompresor ssący, który odciąga z szafy powietrze wraz z parami rozpuszczalników i przepycha je przez kilka kolumn ochładzanych, gdzie pary zostają skroplone. Temperatura w suszarni wynosi około 50°. Pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik paruje prędeziej, klapy bezpieczeństwa dają pewne gwarancje, że w razie zapalenia się prochu i rozpuszczalników wybuch nie nastąpi; wogóle suszenie w próżni jest bardzo dogodne. Trwa ono od 1 do 3 godzin, zależnie od grubości prochu; po wpuszczeniu podegrzanego powietrza szafy są gotowe do dalszego użytku. Proch jest podsuszony, lecz bynajmniej nie wysuszony całkowicie. Praktyka pokazała, że przez samo ogrzewanie nie można całkowicie usunąć alkoholu z żelatynowanej nitrocelulozy. Obecnie wszędzie zastosowano jeszcze moczenie prochu w ciepłej wodzie.

Proch podsuszony, naładowany do worków, zanurza się na kilka godzin do gorącej wody (80—90°). Przy tej temperaturze uchodzi z prochu reszta eteru, zaś alkohol i kwas octowy, powstały przez utlenienie alkoholu, rozpuszczają się w wodzie. Proch wycoczony w ten sposób suszy się przez kilka godzin ponownie, tym razem już w suszarniach zwykłych, ogrzewanych ciepłem powietrzem, wodą lub parą. Proch jest rozsypany na siatkach albo płótnie, paruje z niego teraz głównie woda; pozostawia się go w suszarni tak długo, dopóki nie nabierze pożądanego stopnia suchości. Czasami trzeba operacje moczenia i suszenia kilkakrotnie powtórzyć, aby proch odpowiedział wymaganiom przepisów co do

zawartości wilgoci i lotnych rozpuszczalników. Suszenie grubych gatunków prochu nitrocelulozowego trwa długo, często po parę tygodni. Czasami odwrotnie, proch wysuszony trzeba zwilżać przez pozostawienie go w atmosferze wilgoci. Widzimy, że operacja suszenia prochu nitrocelulozowego jest bardzo długa i kłopotliwa.

Dalsze procesy wytwarzania można ogólnie nazwać wykończeniem prochu, bieg ich zależy od gatunku wytwarzanej partji. Prochy drobne, więc przedewszystkiem karabinowy, przesiewa się przez mechaniczne sito (rys. 35), dla oddzielenia nieprawidłowo pokrajanych ziarenek oraz kurzu.

Następnie pewne gatunki prochu się grafituje. Pokrycie ziarenka prochu warstwą grafitu ma na celu powiększenie jego ciężaru gatunkowego, zatkanie por i otworków, wygładzenie i wyrównanie ostrych brzegów. Proch grafitowany przez tarcie elektryzuje się znacznie mniej, pali się wolniej i jest mniej wrażliwy na zmiany atmosferyczne. Grafitowanie prochu, które zwykle bywa połączone z polerowaniem, odbywa się w bębnach mosiężnych lub drewnianych, do których wsypuje się proch oraz odważoną ilość sproszkowanego grafitu w jak najlepszym gatunku. Do bębna wrzuca się także kule drewniane, co przyspiesza bieg procesu.

Podczas grafitowania odbywa się często kamforyzacja prochu. Kamfora łączy się, a raczej rozpuszcza nitrocelulozę; powszechnie znanym roztworem stałym tego rodzaju jest celuloid. Wykorzystano tę właściwość kamfory do wyrobu prochu, gdy dostrzeżono, że proch nitrocelulozowy, spryskany roztworem kamfory w spirytusie, zyskuje znacznie na właściwościach balistycznych. Proch kamforyzowany pali się wolniej, daje podczas strzału niższe ciśnienia maksymalne, natomiast prędkość początkowa pocisku zmniejsza się nieznacznie. Korzystny wpływ kamfory w tym kierunku jest stwierdzony, lecz nie wszyscy stosują kamforyzację prochu w przekonaniu, że działanie jej jest przemijające, że prochy kamforyzowane zczasem, po ulotnieniu się kamfory, tracą nabrane właściwości. Zdaje się jednakże, że ten pogląd jest mylny; nie wiemy, w jaki sposób łączy się nitroceluloza z kamforą, lecz połączenie to jest w celuloidzie trwałe i kamfora wcale się zeń nie ulatnia. Podobnie powinno być z prochem.

Nowszym dodatkiem do prochu o podobnym, jak kamfora, działaniu jest preparat syntetyczny, zwany *centralitem*, pod względem chemicznym dwufenylo-dwumetylo-mocznik. Rozczyn centralitu w spirytusie działa żelatynizująco na powierzchnię ziarna prochu. Jest to jakby powtórna powierzchniowa żelatynizacja, proch taki daje bardzo wielkie skutki balistyczne i nazywa się progresywnym

oprac. Torka

zobacz
Torka
149

prochem niemieckim, gdyż centralit otrzymano w Niemczech. Innym, nowszym stabilizatorem jest *akardyt*, niesymetryczny dwufenylo-mocznik.

Po grafitowaniu prochu, o ile ono było połączone z kamforyzowaniem, proch trzeba ponownie suszyć, często nawet moczyć dla usunięcia spirytusu. Potem prochy drobne przesiewa się jeszcze raz przez sita o różnej gęstości oczek, również celem oddzielenia nieprawidłowych ziarenek i kurzu.

Dla otrzymania jednolitej pod względem balistycznym partji prochu trzeba zastosować to samo, co powiedzieliśmy przedtem dla nitrocelulozy. Partja prochu do odbioru wynosi 5 — 10.000 kg, wyrób jej składa się z szeregu czynności, zawsze z drobną ilością, które dopiero połączone razem tworzą partję. Trzeba koniecznie wszystko doskonale pomieszać, aby pod względem żelatynowania, wysuszenia, grafitowania i ewentualnie kamforyzowania, utworzyła się partja jednolita, gdyż wówczas tylko będą zgodne wyniki z szeregu strzałów próbnych, określających wartości balistyczne partji prochu.

Opakowanie prochu bezdymnego musi być bardzo staranne, przede wszystkim szczelne, aby przez stratę rozpuszczalników, lub zmiany stopnia wysuszenia, nie uległy wahaniom charakterystyczne dane balistyczne, troskliwie zmierzone i ustanowione dla każdej partji prochu. Proch przechowuje się w pudełkach metalowych lub skrzyniach drewnianych, obitych wewnątrz blachą cynkową. Opakowanie przed użyciem bada się pod ciśnieniem na szczelność.

Wytwarzanie prochów nitroglicerynowych.

Prochy nitroglicerynowe podzieliliśmy na przygotowane bez użycia lotnego rozpuszczalnika oraz na żelatynowane przy pomocy wspólnego rozpuszczalnika dla nitrocelulozy i nitrogliceryny, zwykle acetonu. Pierwszą grupę stanowią t. zw. *balistyty*, wyrób ich różni się tem od innych, że są zbyt ciężkie i długie procesy suszenia i moczenia, które utrudniały wyrób prochu nitrocelulozowego. W balistytach rozpuszczalnikiem jest nitrogliceryna, wsiąka ona z łatwością w bawełnę kolodjonową, przy dalszych operacjach w wyższej temperaturze żelatynuje ją i tworzy bardzo twardą masę prochową, której przez prasowanie lub walcowanie nadaje się odpowiednią formę. Suszenia niema tutaj wcale, wyrób balistyty jest krótki i prędki.

Bawełny kolodjonowej również nie trzeba suszyć ani alkoholizować. Wilgotną nitrocelulozę (BS₂) zanurza się do dużej ilości

cieplej wody w miedzianym zbiorniku i wlewa się odpowiednią ilość nitrogliceryny. Zawartość zbiornika kłóci się ściśnionem powietrzem; po pewnym czasie następuje wchłonięcie zupełne nitrogliceryny przez nitrocelulozę. Wodę, która wcale już nie zawiera nitrogliceryny, zlewa się po ukończonem kłóceniu, nitrocelulozę z pochłoniętą nitrogliceryną odwadnia przez wirowanie lub lekkie prasowanie. Sposób ten, wynaleziony przez Lundholma i Sayersa, jest zupełnie bezpieczny i stosuje się go we wszystkich wytwórniach balistytu.

Nitrocelulozę przesiąkniętą nitrogliceryną poddaje się najważniejszej operacji w wyrabianiu balistytu, walcowaniu na gorąco.

Walce dla balistytu przedstawia rysunek 36, są one wewnątrz ogrzewane parą pod ciśnieniem.

Nitrocelulozę podaje się pomiędzy walce z góry. Pod wpływem ciepła woda zaczyna odrazu parować. Potem, w miarę wysychania, następuje żelatynizacja, tworzy się masa prochowa coraz twardsza, przechodzi między walcami coraz trudniej. Walce muszą mieć bardzo silną konstrukcję, do ich obracania służy silnik mocy 50 M. K. Po kilkunastokrotnem przepuszczeniu pomiędzy walcami tworzy się rogowata, jednolita i bardzo twarda masa. Jeżeli wyrabia się proch płytkowy, walcuje się do zupełnej żelatynizacji; o ile ma się zamiar otrzymać proch rurkowy, po ukończonem walcowaniu poddaje się jeszcze masę prochową prasowaniu. Prasy dla balistytu mają konstrukcję podobną, jak prasy dla prochu nitrocelulozowego, lecz są znacznie mocniej zbudowane, gdyż ciśnienie podczas prasowania twardej masy osiąga 1000 atmosfer. Poza tem garnki mają ścianki podwójne dla ogrzania masy parą.

Na prasie (rys. 37), po przepuszczeniu przez matrycę o odpowiednich otworach, otrzymuje się balistyt sznurowy lub rurkowy. Po wywalcowaniu, względnie prasowaniu, balistyt jest gotów. Pozostaje pokrajanie, które odbywa się na aparatach ręcznych lub maszynach, podobnych do już opisanych. Czasami płytki balistytu są jeszcze grafitowane. Wyrób, jak widzimy, bardzo prędko i krótko; wyrób balistytu kończy się w jeden dzień.

Wyrabianie to natomiast jest bardzo niebezpieczne ze względu na konieczność operowania z nitrogliceryną w wyższej temperaturze. Podczas walcowania surowej masy, kropelki nitrogliceryny pomiędzy gorącymi walcami powodują częste, nieomal ciągłe małe wybuchy, które nie udzielają się całej wilgotnej masie, nie są więc groźne, ale bardzo nieprzyjemne. Z tego względu łatwo jest o pożar na walcach, który, o ile przerzuci się na większą ilość goto-

wego prochu, może zakończyć się detonacją. Walcowanie balistyty wymaga ogromnie wprawnego robotnika, przyzwyczajonego do pracy pod ciągłą grozą pożaru oraz zastosowania przeróżnych środków ostrożności. Nad każdą parą walców umieszcza się urządzenie hydrauliczne, uruchamiane z zewnątrz budynku, dla zalania walców wodą w razie większego pożaru. Każde walce mają oddzielne pomieszczenie z kilkoma drzwiami, zawsze podczas roboty otwartymi. Budynek musi być wykonany zupełnie bez użycia drzewa.

Wszystko to czyni wyrabianie balistyty niebezpiecznym. Jednakże wielka prędkość i prostota jego wyrobu oraz różne inne zalety sprawiają, że wyrabia się go coraz więcej. W niektórych państwach wyrób balistyty stanął na bardzo wysokim poziomie. Przez dobór odpowiedniego stosunku obu głównych składników, oraz specjalne domieszki, otrzymuje się balistyty o doskonałych właściwościach balistycznych i bardzo dobrej stałości.

Początkowo balistyt, wyrabiany przez A. Nobla, zawierał 40% nitrogliceryny i 60% nitrocelulozy. Duży procent nitrogliceryny ze względu na wysoką temperaturę, osiąganą podczas wybuchu, wpływał bardzo niszcząco na lufę działa. Dlatego zaczęto pomniejszać jej zawartość; dzisiaj balistyty zawierają często tylko 15% nitrogliceryny. Również zaczęto do balistytów dodawać stabilizatory np. dwufenyloaminę oraz flegmatyzatory, jak centralit.

Najnowsze balistyty, prócz nitrogliceryny i nitrocelulozy, jako główne składniki, zawierają jeszcze często nitrozwiązki aromatyczne. Poniżej mamy kilka recept takich balistytów; należy zwrócić uwagę, że niektóre nie zawierają wcale nitrogliceryny, nitroceluloza jest w nich żelatynowana na gorąco przez roztopiony trójnitrotoluen, względnie trójnitroanizol. Ciekawy jest również proch niemiecki, opatentowany w czasie wojny, który zawiera szescionitroetan, jako środek żelatynizujący.

Balistyt francuski.

20 nitrogliceryny,
50 nitrocelulozy,
25 dwunitrotolueny,
5 stabilizatorów i wazeliny.

Balistyt norweski.

50 nitrocelulozy,
40 nitrogliceryny,
5 nitronaftalenu,
5 aniliny.

Balistyt „Köln-Rotweil”.

70 nitrocelulozy,
30 trotylu.

Balistyt amerykański.

60 nitrocelulozy,
40 trójnitroanizolu.

Balistyt niemiecki z sześciomnitroetanem.

68 nitrocelulozy,
16 sześciomnitroetanu,
9 trotylu,
7 centralitu.

Są to prochy najnowsze, o ich zaletach lub brakach nie można jeszcze mieć wyrobionego zdania. Wpływ nitrozwiązków aromatycznych na właściwości prochów tego rodzaju nie jest jeszcze wysświetlony. Działanie ich jest prawdopodobnie zupełnie inne niż nitrogliceryny, rozkład której jest związany z wydzieleniem wolnego tlenu. Nitrogliceryna jest więc dostarczycielem tlenu w prochu, nitrozwiązki aromatyczne natomiast nie ulegają zupełnemu spaleni i wywiązują gazy redukujące.

Można przypuszczać, że przed prochami nitroglicerynowymi typu balistytu droga do dalszego udoskonalania jest otwarta i że w tej dziedzinie należy oczekiwać najlepszych wyników. Proch „B” w swem udoskoleniu doszedł prawdopodobnie do kresu i trudno będzie osiągnąć więcej.

Drugim gatunkiem prochu nitroglicerynowego jest *kordyt*, proch, składający się z nitrocelulozy i nitrogliceryny, żelatynowanych przy pomocy acetonu.

Ojczyzną kordytu jest Anglja, gdzie się go najwięcej dotychczas wyrabia. Prócz dwóch składników zasadniczych zawiera zawsze 3—5% wazeliny, dodatek której podnosi wartość balistyczną i zmniejsza niszczące działanie na lufę. Wogóle, w tym samym celu, rozpoczęto dodawanie wazeliny również i do innych gatunków prochu bezdymnego.

Wyrabianie kordytu jest podobne do wyrabiania prochu nitrocelulozowego.

Użycie acetonu jako rozpuszczalnika pozwala na zastosowanie wysoko nitrowanej bawełny strzelniczej, którą odwadnia się przez alkoholizację. Pierwsze zmieszanie z nitrogliceryną odbywa się często w wannie miedzianej ręcznie, następnie zawartość przenosi się do ugniataрки, zalewa acetonem, po pewnym czasie dodaje się wazeliny i stabilizatora i ugniata aż do otrzymania jednolitej masy prochowej.

Kordyt prasuje się zawsze na sznurki. Prasowanie odbywa się w tych samych warunkach jak i prochu nitrocelulozowego. Przy suszeniu kordytu aceton uchodzi łatwiej niż spirytus, moczenie jest zbyteczne, natomiast ze względu na obecność nitro-

gliceryny kordyt należy suszyć przy temperaturze niższej, najwyżej 50°.

Wytwarzanie kordytu nie jest tak prędkie i proste jak balistytu, ze względu na nitroglicerynę jest niebezpieczniejsze od wytwarzania prochu nitrocelulozowego, wymaga urządzenia wytwórni nitrogliceryny, proch ten jest również droższy.

Prochy nitroglicerynowe są silniejsze od nitrocelulozowych. Równe ładunki obu prochów dadzą podczas strzału w tych samych warunkach, prędkość początkową pocisku przy prochu nitroglicerynowym o 5—10% większą, przy mniej więcej równym ciśnieniu maksymalnym. Jeżeli jednakże powiększyć ładunek prochu nitrocelulozowego o 5%, otrzyma się prawie taki sam skutek balistyczny, natomiast zniszczenie lufy działa będzie mniejsze, gdyż prochy nitrocelulozowe osiągają niższą temperaturę podczas wybuchu.

Właściwości prochów bezdymnych.

Prochy bezdymne są ciałami koloidalnymi, twardymi, o zewnętrznym wyglądzie rogowym, koloru żółtego lub brązowego, czasami zabarwione barwikami syntetycznymi lub grafitowane, ich c. wł. wynosi 1,6—1,7. Na powietrzu przyciągają 2—2,5% wody. Są materiałem wybuchowym bardzo niewrażliwym na mechaniczne bodźce, pobudzają się trudno. Ogrzane zapalają się przy temperaturze około 180° i palą się wolno. Od płomienia zapalają się odrazu. Zapał z rtęci piorunującej często powoduje płonienie zbyt wolne, dla przyspieszenia spłonięcia większe ładunki prochu bezdymnego mają dodatkowy mały nabój prochu czarnego jako podpał, bardzo duże ładunki—kilka takich naboju. Na powietrzu proch bezdymny, nawet w większej ilości, spala się spokojnie, jednakże przegrzany może wybuchnąć. Wywiązane przez spalanie gazy zawierają tlenek węgla i wodór, są więc jeszcze palne i po zmieszaniu z powietrzem mogą dać wtórny wybuch. Podczas strzału tworzą się płomienie, dla ich usunięcia dodaje się soli potasowców, które po rozpyleniu tłumią płomienie. Są to prochy bezpłomienne, właściwie małopłomienne.

Przez operację żelatynizacji nitroceluloza względnie również nitrogliceryna zatraciły charakter materiałów wybuchowych silnie kruszących i stały się materiałami o uregulowanej szybkości spłonięcia, czyli prochami. Przemiana tych kruszących materiałów wybuchowych na miotające odbywa się w stopniu większym lub mniejszym; w zależności od szybkości wzrostu ciśnienia, wywiązywanego podczas wybuchu, mówimy obecnie, że proch jest łagodniejszy lub żywszy. W zwykłych warunkach przy próbach prochu bez-

dymnego nie robimy pomiarów szybkości wzrostu ciśnienia podczas spłonięcia prochu, a ograniczamy się tylko do zmierzenia ciśnienia maksymalnego. Pomiary szybkości wzrostu ciśnienia są jednakże konieczne przy wprowadzaniu prochów nowych. Odbywają się one w bombie manometrycznej Vieille'a, zaopatrzonej w urządzenie kreszerowe i przyrząd notujący stopniową deformację cylinderka jako wznoszącą się krzywą. Przebieg tej krzywej jest obrazem szybkości wzrostu ciśnienia, znając zaś czas potrzebny do spłonięcia możemy wyliczyć „współczynnik żywości prochu” (coefficient de vivacité), który wyraża się w tonnach na sekundę. Wysokość tego współczynnika zależy, jak wiemy, w głównej mierze od grubości prochu, poza tem od stopnia nitracji bawełny, zawartości lotnych rozpuszczalników, wilgoci i gęstości prochu. Współczynnik żywości bywa bardzo różny, waha się od 1.400 t/sek. dla prochów drobnych, do 60 t/sek. dla prochów najgrubszych.

Najważniejszą dla prochów bezdymnych jest sprawa ich stałości.

Stalością związku wybuchowego nazwiemy właściwość zachowania bez zmiany swego stanu pod względem chemicznym i fizycznym, w ciągu jak najdłuższego czasu. Jako czynniki mogące wpływać na stałość w tym wypadku uważamy podwyższoną temperaturę, wilgoć, tlen powietrza oraz katalizatory, pod działaniem których proch bezdymny ulega zmianom. Prócz stałości tak rozumianej, proch nie powinien także z biegiem czasu zmieniać swoich stałych balistycznych, zmierzonych wkrótce po wytworzeniu.

Pod względem stałości proch czarny stoi wyżej od bezdymnego. Obawia się on więcej wilgoci i wstrząśnień mechanicznych, wskutek których może się kruszyć, natomiast zmianom chemicznym pod wpływem pozostałych czynników nie ulega prawie wcale.

W prochu bezdymnym natomiast zajść mogą z biegiem czasu różne przemiany, które wpływają na jego stałość i wartości balistyczne. Te ostatnie mogą się zmienić przez ujście lotnego rozpuszczalnika, przybranie wilgoci i stratę kamfory. Tak stałość jak i wartość balistyczna zmieniają się wskutek denitracji zachodzącej w nitrocelulozie.

Zjawisko denitracji jest najważniejsze z punktu widzenia konserwacji prochu. Nitroceluloza wywiązuje różne tlenki azotu, dające ostatecznie kwas azotowy. Reakcja ta jest egzotermiczna, jeżeli ciepło reakcji niema warunków dla rozproszenia się, proces chemiczny denitracji przebiega coraz prędzej w miarę wzrostu temperatury; wiadomo z praktyki, że ciepło to może spowodować zapło-

nienie prochu. Przyczynia się do tego niewątpliwie powstający wolny kwas, który działa sprzyjająco na dalszy rozkład nitrocelulozy.

W normalnych warunkach proces denitracji zachodzi bardzo wolno, dla zbadania warunków i objawów jego przebiegu potrzeba miesięcy. Przez ogrzanie proces zostaje przyspieszony. Na takim ogrzaniu polega próba cieplna, o której mówiliśmy przy badaniach stałości nitrocelulozy i która tutaj ma jeszcze większe znaczenie.

Próba cieplna dla prochów nie odpowiada bynajmniej warunkom, w których przebywa i rozkłada się proch bezdymny, przechowywany w składach amunicji. Tam działają nań różne czynniki wspomniane oraz przebywa on czas dłuższy w zetknięciu z obcymi ciałami. W tych warunkach proch bezdymny ulega prawdopodobnie innym przemianom, niż ogrzewany w termostacie podczas próby cieplnej. Vieille nazwał swój proch organizmem żyjącym, który starzeje się z biegiem czasu i ulega zniszczeniu wcześniej lub później. Może on ulegać różnym chorobom i mieć różne objawy psucia się. Próby cieplne mogą prowadzić do fałszywych wniosków, np. proch, który się zdenitrował do 50% zawartości azotu jest wtedy nie do użycia, stając się bezwartościowym; próba cieplna pokaże, że jest tylko niebezpieczny do przechowywania.

Próby stałości prochu, wychodząc z powyższych rozważań, należy podzielić na próby kontrolujące wartość prochu pod względem balistycznym oraz próby cieplne stałości prochu, polegające na oznaczeniu stopnia stałości jedną lub kilkoma z przepisanych metod. Odbywają się one w sposób podobny do opisanego w rozdziale, traktującym o nitrocelulozie. Przez ogrzanie wywołuje się jakby sztuczne postarzenie prochu i mierzy się albo czas, który upływa na zaobserwowanie, przy użyciu odpowiedniego wskaźnika, wyraźnych objawów rozkładu prochu, albo ilość wywiązanych produktów rozkładu w przepisany czas i z określonej ilości, albo wreszcie stratę na wadze podczas ogrzewania.

Najczęściej stosuje się angielską próbę Abła przy temperaturze 65° z papierkiem jodo-skrobiowym, jako wskaźnikiem (obecnie papierkiem, nasyconym roztworem fioletu metylowego), niemiecką próbę Bergmanna i Yuncka, amerykańską próbę Sy, wreszcie przepisową francuską przy 110°. Zajmiemy się przedewszystkiem opisaniem tej ostatniej, ponieważ dokonywa się jej w warunkach innych, niż tak samo nazwaną próbę z nitrocelulozą.

Bierze się 10 g pokrajanego na drobne kawałki prochu nitrocelulozowego do rury szklanej; jako wskaźnik służy niebieski

i lakmus, podobny proch pod względem geometrycznym i zawartości lotnego rozpuszczalnika.

Vieille studjował wszechstronnie przebieg denitracji prochu B wskutek ogrzewania i określił straty azotu w temperaturze 110°, 75°, 60° i 40°. Stwierdził on, że ogrzanie przez jedną godzinę do 110° jest mniej więcej równoważne co do stopnia rozkładu z ogrzaniem przez dobę do 75°, lub przez tydzień do 60°, względnie przez miesiąc do 40°. Badania Vieille'a służą obecnie za podstawę do kontroli stałości prochu B podczas jego konserwowania, chociaż, jak wspomnieliśmy, sztuczne postarzenie prochu i przyspieszenie rozkładu przez ogrzanie nie odpowiada bynajmniej nawet w przybliżeniu warunkom, w jakich przebywa proch w składach amunicji i w prochowniach. Tam bowiem rozkład może być znacznie przyspieszony przez dostęp tlenu powietrza, zmiany wilgoci, lotny rozpuszczalnik i zetknięcie z obcymi ciałami.

Rozkład powolny nitrocelulozy polega na jej zmydleniu oraz częściowem utlenieniu i uwodnieniu produktów rozpadu.

Azot uchodzi w postaci N, N₂O i NO, ten ostatni z tlenem powietrza przechodzi w NO₂, prócz tego zachodzą inne reakcje chemiczne, dwutlenek azotu działa na nitrocelulozę utleniająco, wskutek czego powstają gazy CO, CO₂ i H₂O oraz jako ciała stałe kwasy cukrowe i kwas szczawiowy, co uwidacznia się w postaci białych plam na wstęgach prochu. Poza tem dwutlenek azotu łączy się z alkoholem, tworząc azotyn etylu, alkohol byłby więc poniekąd stabilizatorem, lecz jest go w prochu niedużo i azotyn etylu również ulega z łatwością zmydleniu. Pewien czas stosowano, jako stabilizator, alkohol amyłowy, lecz bardzo prędko przekonano się, że azotyn amyłu również zmydla się łatwo, a alkohol amyłowy utlenia się na kwas izowalerjanowy, wobec czego działanie jego jest czasowe, a potem nawet wręcz szkodliwe.

Widzimy z powiedzianego wyżej, że najszkodliwszy wpływ podczas konserwacji prochu bezdymnego wywierają ciepło, wilgoć i tlen powietrza. Dlatego proch musi być bardzo starannie i ściśle opakowany, przechowywany w składach jak najchłodniejszych, w specjalnych wypadkach (na okrętach, w krajach podzwrotnikowych) z zastosowaniem sztucznych urządzeń chłodzących.

Kiedy dokładnie poznano warunki i przebieg rozkładu prochu bezdymnego, zaczęto stosować środki zapobiegawcze. Ponieważ powiększają one ogólną stałość prochu, nazywamy je *stabilizatorami*. Pierwszym stabilizatorem był już wspomniany, zalecony przez Vieille'a alkohol amyłowy, który z tlenkiem azotu tworzy azotyny. Alkoholu amyłowego dodawano do prochów dla marynarki aż do

8⁰/₀; początkowo stwierdzono pewne korzyści, lecz czasem wpływ okazał się ujemny. Wkrótce znaleziono stabilizatory znacznie odpowiedniejsze.

W Niemczech zastosowano jako stabilizator dwufenyloaminę i niebawem ogólnie przyznano wyższość tego ciała nad wszystkimi innymi proponowanymi stabilizatorami jak anilina, mocznik i t. p.

Dwufenyloamina, jako drugorzędna zasada aromatyczna, prócz swych właściwości lekko zasadowych, posiada zdolność łączenia się z tlenkiem i dwutlenkiem azotu; tworzą się wówczas związki stałe i obojętne, głównie nitrozoaminy, pochodne nitrozowe i nitrowe, które na nitrocelulozę nie działają. Zdolność przyswajania tlenków azotu w dwufenyloaminie jest bardzo znaczna i większa niż we wszystkich innych proponowanych stabilizatorach. Przeprowadzone przez Vieille'a i Marqueyrola studia nad właściwościami dwufenyloaminy, jako stabilizatora, dały wyniki bardzo korzystne. Proch B z 8⁰/₀ alkoholu amyłowego, porównany z tymże prochem po dodaniu 2⁰/₀ dwufenyloaminy, okazał podczas próby przy 110⁰ stałość 2,5 razy wyższą. Stwierdzili oni również doświadczalnie, że denitracja prochu B przy zastosowaniu dwufenyloaminy, jako stabilizatora, postępuje znacznie wolniej. Niżej umieszczone zestawienie podaje wyniki doświadczeń Marqueyrola, który proch B z alkoholem amyłowym (2⁰/₀), przygotowany w latach 1905 i 1908, i proch takż z 2⁰/₀ dwufenyloaminy ogrzewał przez dłuższy czas

TABLICA XXXVII.

| Ogrzewano dni | Proch BAm ₂ 2-05 S.L. cm ³ NO | Proch BD ₂ 1-05 S.L. cm ³ NO | Proch BAm ₂ 11-08 S.L. cm ³ NO | Proch BD ₂ 12-08 S.L. cm ³ NO |
|---------------|---|--|--|---|
| 0 | 203,1 | 200,4 | 202,2 | 199,5 |
| 24 | 203,1 | 200,4 | 199,7 | 200,7 |
| 48 | 199,3 | 199,0 | 195,9 | 200,7 |
| 55 | 199,3 | 199,0 | 170,1 | 198,7 |
| 86 | 191,4 | 199,0 | 157,1 | 194,7 |
| 122 | p r o c h z e p s u t y | 199,0 | p r o c h z u p e ł n i e z e p s u t y | 194,7 |
| 146 | | 196,8 | | 197,0 |
| 223 | | 196,8 | | 194,0 |
| 290 | | 192,2 | | 194,0 |
| 348 | | 196,6 | | 197,0 |
| 414 | | 193,6 | | 196,0 |
| 490 | | 180,8 | | 196,0 |
| 512 | | 171,6 | | 193,7 |
| 590 | | | | 192,2 |
| 652 | | | | proch zepsuty |

do temperatury 75⁰ i co kilkanaście dni oznaczał zawartość azotu. Jest to bardzo interesujący obraz postępującej denitracji prochu nitrocelulozowego. Oznaczenie azotu było dokonane w nitrometrze Lungego, podane cyfry wyrażają otrzymane cm³ NO z grama prochu.

Widzimy, że proch z alkoholem amylovym po przechowaniu w ciągu niespełna trzech miesięcy w temperaturze 75⁰ był nie do użycia, natomiast proch z dwufenyloaminą wytrzymał w tych samych warunkach bez znacniejszych zmian prawie półtora roku.

Obecnie wszystkie prochy bezdymne, przeznaczone do konserwowania, zawierają 1—2% dwufenyloaminy, którą dodaje się, jak mówiliśmy, do masy prochowej w ugniatarce.

Odbiór partji prochu.

Odbiór partji prochu z wytwórni składa się z szeregu badań, które pod względem charakteru należy podzielić na badania chemiczne, właściwie fizyko-chemiczne i balistyczne. Niezależnie od tego podlegają również badaniu według przepisów odbiorczych wszystkie surowce, użyte do wyrobu prochu, i materiały pomocnicze, jak bawełna, kwasy, alkohol, eter, grafit i t. d. Sposobów badania tych materiałów opisywać nie będziemy, gdyż zwykle podane są one w podręcznikach analizy technicznej.

Badania fizyko-chemiczne. Badania te należy częściowo wykonać oddzielnie nad nitrocelulozą, przeznaczoną do wyrobu prochu, i nad prochem gotowym. Badania nitrocelulozy omówiliśmy już w najważniejszych punktach, obecnie przejdziemy krótko jeszcze raz główne oznaczenia.

Z magazynu nitrocelulozy należy wziąć jak najwięcej próbek, np. z każdej piątej skrzyni, pomieszać je dobrze, aby wytworzyć próbę średnią, podzielić ją na dwie części, jedną użyć do analiz, drugą zachować dla kontroli.

Wykonywa się oznaczenia następujące:

1) próba stałości, przy pomocy jednej z przepisanych metod, więc próbę Abła, próbę przy 110⁰, lub próbę Bergmanna i Yuncka.

2) Oznaczenie zawartości azotu, które obecnie prawie zawsze wykonywa się w nitrometrze Lungego. Sposób ten polega na redukcji wywiązanego z nitrocelulozy NO₂ na NO przy pomocy metalicznej rtęci i zmierzeniu objętości utworzonego NO. Wynik wyraża się albo w %/0 N, albo w cm³ NO, otrzymanych z 1 g suchej nitrocelulozy.

3) Oznaczenie rozpuszczalności nitrocelulozy. Badanie to ma na celu określenie zawartości piroksyliny i koloksyliny, t. j. nitro-

celulozy nierozpuszczalnej i rozpuszczalnej w mieszaninie alkoholu z eterem (2 : 3). Wysuszoną nitrocelulozę traktuje się taką mieszaniną na zimno, odsącza część nierozpuszczoną, z roztworu strąca rozpuszczoną. Według przepisów odbiorczych zwykle BS_1 , t. j. nitroceluloza nierozpuszczalna, może zawierać 5% rozpuszczalnej, zaś BS_2 powinna rozpuszczać się do 94%.

Niektóre przepisy odbiorcze wymagają również oznaczenia rozpuszczalności nitrocelulozy w 95% alkoholu etylowym. Badanie to ma określić zawartość nisko nitrowanych pochodnych celulozy, które to związki są bardzo niestale, ulegają łatwo zmydleniu i denitracji. Warunki odbiorcze przewidują rozpuszczalność w alkoholu nie wyżej 9%.

4) Stopień rozdrobienia nitrocelulozy, który świadczy o dokładności pracy na holendrze, oznacza się przez zmierzenie objętości, którą zajmie 10 g nitrocelulozy, skłóconej z wodą w cylindrze szklanym, o pojemności 250 cm³, po godzinnym spoczynku. Objętość ta powinna być mniejsza od 110 cm³.

5) Oznaczenie popiołu uskutecznia się przez spalenie w tygielku odważonej ilości nitrocelulozy, czasami z dodaniem czystej parafiny.

Są to główne badania nad nitrocelulozą, wymagane przez warunki odbiorcze. Badania fizyko-chemiczne prochu mają inny charakter. Chodzi w nich przede wszystkim o stwierdzenie, czy wstęgi, rurki lub płytki prochu są jednakowe pod względem wymiarów i gęstości, czy nie wykazują białych plam od nieżelatynowanej nitrocelulozy i pęcherzyków powietrza, nie zawierają kurzu, czy odpowiadają przepisom pod względem kształtu i długości oraz czy są odpowiednio pokrajane i powiązane.

W prochu oznacza się również stałość przy pomocy przepisanej próby cieplnej, bada się na zawartość popiołu i azotu, która teraz zależy od stosunku w jakim zmieszano BS_1 i BS_2 . Co do tego stosunku pozostawia się zazwyczaj wytwórni wolną rękę, wymagając jedynie zachowania ogólnego %N, we wskazanych granicach.

W bezdymnym prochu nitrocelulozowym najważniejszym oznaczeniem jest określenie zawartości lotnego rozpuszczalnika. Widzieliśmy podczas wyrobu prochu nitrocelulozowego, że usunięcie zupełne alkoholu i eteru było bardzo trudne i wymagało specjalnych zabiegów moczenia i suszenia naprzemian, co przedłużało i komplikowało wyrabianie. Rozpuszczalniki pozostawione w prochu wywierają wpływ niekorzystny. Alkohol utlenia się czasami na kwas octowy, który obniża stałość prochu, prochy źle wysu-

szone dają podczas wybuchu większe ciśnienie maksymalne, zaś w miarę ulatniania się z prochu alkoholu i eteru, zmieniają się balistyczne wartości, troskliwie zmierzone przed przyjęciem partji.

Oznaczenie rozpuszczalników, pozostałych w prochu nitrocelulozowym, jest trudne, gdyż proch bezdymny zawsze przyciąga nieco wilgoci z powietrza, więc zwykle wysuszenie nie wskaże ilości alkoholu i eteru oraz wody. Vieille, który zajął się również i tą sprawą, wprowadził pojęcie „współczynnika ulatniania się rozpuszczalnika z prochu“ i określił go w następujący sposób:

„współczynnik ulatniania się rozpuszczalników z prochu B wyrażony jest przez stratę na wadze, która następuje podczas ogrzewania do 110°C pomiędzy 4 i 20 godziną“.

Przypuszcza więc Vieille, że przez pierwsze cztery godziny ogrzewania do wskazanej temperatury uchodzi z prochu B tylko i całkowicie woda, przez następne szesnaście rozpuszczalniki.

W myśl tego określenia przyjęto we Francji następującą metodę oznaczania lotnych rozpuszczalników, pozostających w prochu B.

Próbkę pokrajanego prochu suszy się przez cztery godziny przy 110° , następnie waży, różnicę wagi przyjmuje się jako wilgoć. Potem znowu suszy się proch przez dalsze szesnaście godzin, zawieszając go w alkoholo-eterze, strąca wodą nitrocelulozę, odsącza i suszy znowu do ustalenia wagi. Od otrzymanego wyniku odejmuje się zawartość wilgoci, różnica powstała oznacza lotne rozpuszczalniki. Zawartość ich bywa bardzo różna i zależy w głównej mierze od grubości prochu.

Przepisy rosyjskie dla prochu bezdymnego, który był przygotowywany podobnie jak proch francuski, wskazywały inną drogę postępowania. Wilgoć była oznaczona przez sześciogodzinne suszenie do 110° , reszta oznaczenia odbywała się tak samo jak w próbie francuskiej.

Dla drobnego prochu bezdymnego oznacza się zawsze ciężar kubiczny, który zwykle wyraża się przez ciężar jednego litra gotowego prochu. Oznaczenie to jest najważniejsze dla prochu karabinowego, służy do tego celu specjalne naczynie litrowe (rys. 38). Naczynie waży się najpierw próżne, potem wstawia lejek, wsypuje luźno proch, usuwa lejek, wyrównywa linią górną powierzchnię prochu i waży ponownie. Różnica obu wagań równa się ciężarowi jednego litra prochu; dla prochu karabinowego wynosi ona około 850 g dla prochów płytkowych 640–690 g, prochów ćwiczebnych 120–180g.

Prócz tego oznaczenia, dla prochów armatnich określa się ciężar właściwy, należy przytem odróżnić ciężar właściwy względny, wyrażony przez gęstość poszczególnych ziarenek prochu tak

jak one są, t. j. wraz z porami, oraz ciężar właściwy bezwzględny, wyrażony przez gęstość ściślej masy prochowej.

Dla tych oznaczeń używa się wagi rtęciowej Body'ego oraz gęstościomierza Bianchi'ego (rys. 39 i 40). Na wadze Body'ego określa się ciężar właściwy względny. Oznacza się przytem wagę ciężaru niezbędną do zanurzenia prochu w rtęci. W aparacie Bianchi'ego określa się wagę rtęci, wypartej przez proch zanurzony po wypompowaniu powietrza.

Oznaczenia te są ważne, gdyż od nich zależy wysokość maksymalnego ładunku oraz są one wstępem do badań balistycznych prochu.

Badania balistyczne. Badania balistyczne prochu są niemniej ważne od fizyko-chemicznych. Ponieważ zwykle wyrabia się prochy o zbliżonym składzie chemicznym i wymiarach, normalne odbiorcze badania balistyczne ograniczają się do dwóch oznaczeń. Pierwsze—zmierzenie prędkości początkowej, którą nadaje pociskowi badany proch w ściśle określonych warunkach strzału (temperatura, ciężar pocisku, ilość prochu), drugie — zmierzenie ciśnienia maksymalnego, otrzymanego przy użyciu określonego ładunku prochu. Badania odbywają się na strzelnicy, zaopatrzonej w specjalne aparaty balistyczne.

Oznaczenie szybkości początkowej. Do tego celu używa się obecnie najczęściej aparatu, zwanego „*chronografem le Boulanger*” (rys. 41).

Aparat ten składa się z pionowego słupa D, osadzonego na podstawie A, opartej na trzech nóżkach ze śrubami B. Przy podstawie wisi pochwa C. Na słupie D znajdują się dwa elektromagnesy E_1 i E_2 , oba zapomocą przewodników złączone są z akumulatorem elektrycznym lub ogniwami i z przerywaczami ramowymi prądu, znajdującymi się we właściwej strzelnicy na linii strzału.

Przerywacze prądu składają się z ramy drewnianej, na której rozpięto drut miedziany tak gęsto, że przelatujący pocisk musi go zerwać; wówczas zostaje przerwany dopływ prądu do elektromagnesu. Przerywacze są ustawione od siebie w tej odległości, w jakiej chcemy zmierzyć szybkość pocisku.

Na elektromagnesie E_1 wisi okrągła sztabka żelazna, na którą nakłada się cynkową pochwę. Sztabka ta jest trzymana wyłącznie przez siłę elektromagnetyczną; z chwilą przerwania przez pocisk drutu w przyrządzie ramowym i dopływu prądu sztabka zaczyna spadać do pochwy C.

Na elektromagnesie E_2 wisi w podobny sposób także sztabka żelazna, tylko znacznie krótsza. Pierwsza sztabka nazywa się chronometrem, druga registratorem. Registrator, z chwilą przerwania prądu w drugim przerywaczu ramowym, zaczyna również spadać i uderza na przyrząd dźwigowy H, który przy tem uderzeniu robi znak na pochwie cynkowej spadającego chronometru. Jeżeli ten znak określimy przez a , to wysokość spadku chronometru od punktu o będzie:

$$h = oa,$$

w czasie T .

Na podstawie prawa spadku:

$$h = \frac{T^2 \cdot g}{2}$$

gdzie g - przyspieszenie ziemskie = 9,81 m. Czas T składa się z czasu t , który upłynął pomiędzy przzerwaniem prądu w obu przerywaczach ramowych oraz czasu t_1 , potrzebnego do opadnięcia registratora na urządzenie dźwigowe:

$$T = t + t_1, \text{ czyli } h = (t + t_1)^2 \frac{g}{2}.$$

Przez przesuwanie elektromagnesu E_2 wzdłuż słupa D reguluje się obecnie wysokość spadku registratora tak, że wynosi ona 110,37 mm, wówczas:

$$t_1 = 0,15 \text{ sek.}$$

Dane powyższe są zazwyczaj ustalone raz na zawsze, gdy aparat jest uregulowany. Oznaczenie prędkości pocisku polega wówczas na zmierzeniu metrówką h , czyli odległości naciętego znaku od stałego repera i odczytaniu wyniku z tablicy w m/sek dla prędkości V_{25} , V_{50} , V_{100} t. j. w dwudziestu pięciu, pięćdziesięciu lub stu metrach, zależnie od ustawienia przerywaczy ramowych.

Dla oznaczeń prędkości kuli karabinowej pierwszy przerywacz umieszczony jest na wylocie lufy karabina i składa się z jednego drucika. Jako drugi przerywacz służy tarcza przechylająca się pod uderzeniem kuli i przerywająca pochyleniem dopływ prądu.

Przepisy odbiorcze dla prochu pod względem szybkości początkowej, nadawanej pociskom, jak już parokrotnie wspominaliśmy są bardzo surowe. Chodzi tutaj nie tylko o osiągnięcie wymaganego maksimum, lecz również o zgodne wyniki z poszczególnych strzałów, które nie mogą zbyt od siebie odbiegać. Wahania świadczą o niejednorodności partji prochu i celność broni palnej bardzo by

wówczas cierpiała. Dla każdego gatunku prochu jest przepisane jakie odchylenia przy poszczególnych strzałach są dopuszczalne. Np. dla prochu karabinowego daje się 10 strzałów, w karabinie Mausera przeciętna prędkość powinna wynieść 860 m/sek. ± 10 m, zaś maksymalne różnice pomiędzy poszczególnymi strzałami ± 30 m.

Oznaczenie ciśnienia maksymalnego. Wysokość maksymalnego ciśnienia podczas strzału wskazuje między innymi, w jakim stopniu nitroceluloza przez operację żelatynizacji została przemieniona w miotający materiał wybuchowy. Do tego celu znacznie właściwsze i bardziej miarodajne byłoby określenie szybkości wzrostu, do maksimum ciśnienia podczas wybuchu. Przy zwykłych jednakże próbach odbiorczych prochu na strzelnicy oznaczenia takiego się nie przeprowadza, gdyż jest ono zbyt kłopotliwe a prochy robi się według jednej, stałej recepty.

Dla oznaczenia ciśnienia podczas strzału posługujemy się przyrządem kreszerowym. Kreszer jest to cylinder z miedzi o ściśle określonych wymiarach, umieszczony w specjalnym przyrządzie stalowym, który przyśrubowuje się do lufy karabina względnie działa, czasami do zamka lub komory. Ciśnienie gazów, wywiązanych podczas wybuchu, działa na kreszer bezpośrednio, lub też jest przeniesione przez bardzo dobrze dopasowany tłok. Kreszer wskutek ciśnienia zostaje, w większym lub mniejszym stopniu, zdeformowany.

Po wystrzale deformację kreszera mierzy się przy pomocy śruby mikrometrycznej, lub, znacznie dokładniej, zapomocą specjalnego bębna, przedstawionego na rysunku 42.

Ciśnienie gazów, rzecz prosta, jest w różnych częściach lufy różne, dlatego pomiary należy czynić zawsze w tem samym miejscu. Również dla temperatury otoczenia należy robić poprawkę: przyjęto dla $+1^{\circ}$ C poprawkę 8 kg zaś 15° C jako normę.

Karabin Mausera, przeznaczony dla pomiarów ciśnienia maksymalnego, wraz z całkowitem urządzeniem kreszerowym widzimy na rysunku 43.

Kreszery są wykonywane najczęściej w następujących wymiarach:

10 \times 15 mm, 8 \times 13 mm, 5 \times 7 mm, 3 \times 6 mm.

Muszą one być przygotowane i wypróbowane w jednakowych zawsze warunkach. Próba kreszerów jest oznaczeniem bardzo ważnem i decydującem. Zwykle więksi odbiorcy sami dostarczają kreszerów do badań zamówionego prochu. Próbowanie kreszerów odbywa się przy pomocy specjalnych pras lub wag róż-

nicznych; poddaje się je znacznym ciśnieniom i mierzy stopień deformacji, z wyników zestawia się tablice, z których następnie przy badaniu nowych prochów odczytuje wyniki.

Mierzenie ciśnień przez deformację kreszera nie jest dokładne, głównie ze względu na różnicę charakteru ciśnienia, pod którym kreszer został wypróbowany, i ciśnienia, któremu ulega podczas strzału. Do tarowania kreszerów używa się przyrządów, wywierających nań ciśnienia statyczne, kiedy natomiast podczas strzału ulega on raptownemu uderzeniu.

Na podstawie porównań można oceniać, że skutek uderzenia dynamicznego na kreszer jest prawie dwa razy większy od ciśnienia statycznego. W poszczególnych oznaczeniach zachodzą znaczne różnice. Przepisy odbiorcze liczą się z tem i uwzględniają, np. przepisy rosyjskie dla prochu karabinowego ograniczały maksymalne ciśnienie do 3200 kg, wynik średni z 10 strzałów nie mógł przekraczać 2750 kg. Przepisy niemieckie są podobne: ciśnienie najwyższe 3200 kg, ciśnienie średnie z 10 strzałów 3000 kg. Widzimy, jak znaczne należało dopuścić wahania ze względu na niedokładność dokonywanych pomiarów. Pomiaru te są jednakże wszędzie wykonywane, gdyż dotychczas nie mamy lepszych aparatów dla mierzenia tak wysokich ciśnień.

Prochy różnych państw.

Wszystkie trzy rodzaje prochu bezdymnego są w użyciu; każdy posiada swoje zalety i swoich zwolenników, zagadnienie, który jest lepszy, było i jest ciągle przedmiotem fachowych dyskusyj, które do uzgodnienia poglądów dotychczas nie doprowadziły.

Najstarszy francuski proch bezdymny, proch B, przygotowany jest na alkoholu z eterem w sposób, który omówiliśmy. Wszystkie jego gatunki oznaczone są literą B, z dodaniem różnych znaków, wskazujących przeznaczenie, czas i miejsce wyrabiania, rodzaj stabilizatora i t. p.

We Francji są wyrabiane następujące gatunki prochu B, przy niektórych podane są wymiary oraz główne stałe balistyczne:

BF poudre fusil — proch karabinowy,

BC poudre pour canon de campagne — proch dla dział polowych,
wymiar $80 \times 40 \times 0,7$ mm

$V_{33} = 450$ m/sek., $P_{max} = 1,600$ kg/cm²,

ład. = 0,72 kg, pocisk = 8 kg,

BSP poudre de siège ou de place — proch dla dział ciężkich,

BM poudre de la marine — proch dla marynarki (bywa różnych wymiarów),

BM₃ wymiar 190 × 15 × 1,3 mm,
V₀ = 710 m, P_{max} = 2.000 kg/cm²,
ład. = 0,87 kg, pocisk = 4 kg,

BM₁₅ wymiar 300 × 50 × 3,5 mm,
V₀ = 920 m, P_{max} = 2.500 km/cm²,
ładunek = 76 kg, pocisk = 170 kg,

BA_m proch z alkoholem amyłowym,

BD proch z dwufenyloaminą.

Przykład znaków na opakowaniu:

BM₇, Am₈, 4, 01, SM (albo SL), B, 2.02,

oznacza:

B — proch bezdymny,

M₇ — dla marynarki, kaliber 7,

Am₈ — 8% alkoholu amyłowego,

4 — numer partji prochu,

01 — przygotowanej w 1901 roku,

SM (SL) w wytwórni St.-Médard (Sevrans-Livry),

B — Brest, miejsce przygotowania ładunku,

2.02 — w lutym 1902 roku.

Prochy B, jak mówiliśmy, są przygotowane z dwóch gatunków nitrocelulozy CP₁ i CP₂. Stosunek ten bywa różny, zależnie od wymaganych skutków balistycznych; dla prochu karabinowego przeciętnie 80:20, dla prochów artyleryjskich średnio 50:40.

Najnowszy karabinowy proch francuski, flegmatyzowany, jest oznaczony BN₃F, daje bardzo wysokie cyfry balistyczne.

Prochy niemieckie wykazują znacznie większą różnorodność. Analiza prochu niemieckiego S, t. j. dla ostrej kuli karabinowej systemu Mausera, dała następujący wynik:

| | |
|--------------------------|---|
| wymiar 1,8 × 1 × 0,4 mm. | ilość płytek w litrze — 912, |
| gęstość 1,62 | zawartość azotu w nitrocelulo- |
| nitrocelulozy 97,14% | zie 13,2%, |
| spirytusu 0,3% | V ₂₅ = 860 m/sek., |
| kamfory 1,08% | P _{max} = 3.235 kg/cm ² , |
| eteru 0,6% | ładunek = 3,5 g, |
| centralitu 0,75% | ciężar kuli = 7,6 g. |
| grafitu 0,13% | |

Artylerja niemiecka używa zarówno prochów nitrocelulozowych, rurkowych, pod nazwą „Röhrenpulver” (RP), jako też balistyku kostkowego, pod nazwą „Würfelpulver” (WP).

RP jest wyrabiany w następujących gatunkach.

TABLICA XXXVIII.

| | RP 97 | RP 99 | RP 03 | Man. RP 97 | RP 05 |
|-------------|-------|-------|-------|------------|-------|
| długość mm | 380 | 380 | 750 | 380 | 185 |
| śred.zew. „ | 5 | 4,5 | 6,5 | 2 | 4,4 |
| „ wew. „ | 2 | 2 | 2,5—3 | 1,3 | 2,8 |

Badanie jednego z nowszych niemieckich RP wykazało:

| | | | |
|---------|----------------------------------|------------|------------------------------|
| wymiar | $130 \times 4 \times 1,5$ mm | ładunek | 450 g |
| gęstość | 1,61 | pocisk | 6,85 kg |
| wilgoć | 1,77 ⁰ / ₀ | V_0 | = 406 m/sek |
| kamfory | 1,3 ⁰ / ₀ | P_{\max} | = 1.594 kg/cm ² . |

W prochach tych często można spotkać do 7⁰/₀ centralitu oraz różne domieszki: szczawianu sodu 0,3—3,5⁰/₀, winianu potasu do 2⁰/₀ i t. p. Używane one były głównie w lekkiej artylerji polowej.

W ciężkiej artylerji Niemcy stosowali kostkowe prochy nitroglicerynowe WP; miały one 30—40⁰/₀ nitrogliceryny i zwykle 5—7⁰/₀ centralitu. Były wyrabiane w następujących wymiarach:

| | |
|--|---|
| WP ($\frac{1}{2}$) | WP ($4 \times 4 \times 1$) |
| WP ($2 \times 2 \times \frac{3}{4}$) | WP ($10 \times 10 \times 1\frac{1}{2}$) |
| WP (2) | WP ($12 \times 12 \times 2$) |

Cyfry w nawiasach wskazują długość, grubość i szerokość kostki. Prochy te były grafitowane.

Poza temi dwoma gatunkami były również w użyciu prochy nitrocelulozowe płytkowe (Bl.P) o nast. wymiarach:

| | Gesch. Bl. P. | Gr. Gesch. Bl. P. |
|------------|---------------|-------------------|
| długość mm | 2,5 | 5,5 |
| grubość mm | 0,45 | 0,7 |

Jako artyleryjskiego prochu ćwiczebnego używali Niemcy dwóch gatunków:

Man. Rg. P.—jest to nitrocelulozowy proch rurkowy, pokrajany na pierścienie o następujących wymiarach:

wys. 1,5 mm, śred. wew. 0,75 mm, śred. zew. 1,5 mm;

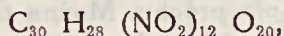
Man. St. P.—są to gwiazdki z otworem w środku, otrzymuje się je przez prasowanie prochu rurkowego przez odpowiednie matryce i pokrajanie.

Prochy te odznaczały się lekkością, jeden litr Man. St. P. ważył 120—150 g, Man. Rg. P. 250—300 g, gdyż były to prochy porowate i zawierały trójnitrotoluen, częściowo potem wylugowany przez alkohol.

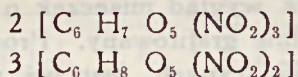
Podczas wojny wprowadziła fabryka Köln-Rotweiler Pulverfabrik do użycia następujące balistyty:

| | | | |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1) nitrocelulozy . . . | 61 ⁰ / ₀ | 2) nitrocelulozy . . . | 70 ⁰ / ₀ |
| nitrogliceryny . . . | 20 ⁰ / ₀ | trotylu | 30 ⁰ / ₀ |
| trotylu | 15,25 ⁰ / ₀ | | |
| dwunitrotoluenu . . . | 3,5 ⁰ / ₀ | | |
| centralitu | 0,25 ⁰ / ₀ | | |

Rosyjski proch bezdymny wzorowany był na prochu B tak pod względem chemicznym jak też i wyglądzie zewnętrznym. Wyrabiano go z dwóch gatunków nitrocelulozy. Później znany rosyjski chemik Mendielejew otrzymał nową odmianę nitrocelulozy, którą nazwał *pirokolodjum*. Z pirokolodjum zaczęto w Rosji wyrabiać proch bezdymny. Pirokolodjum jest to nitroceluloza o zawartości azotu około 12,5⁰/₀, bardzo dobrze rozpuszczalna w alkohol-eterze; według Mendielejewa ma wzór:



odznacza się doskonałą stałością, gdyż zdaniem odkrywcy jest związkiem jednolitym. Niektórzy chemicy temu zaprzeczają — pirokolodjum ma być mieszaniną dwóch nitroceluloz w następującym stosunku:



Jest to spór czysto teoretyczny, znaczenie jego polega na chęci stwierdzenia, czy proch pirokolodjonowy jest jednolity, czy też składa się z mieszaniny dwóch gatunków nitrocelulozy. Proch pirokolodjonowy znalazł licznych zwolenników, rosyjskie przepisy odbiorcze z 1913 r. wymagały zawartości azotu w nitrocelulozie 12,5⁰/₀, (albo 199,3 cm³ NO z grama) i rozpuszczalności prawie zupełnej. Wyniki takie można otrzymać tylko z pirokolodjum. Takie prochy w czasie wojny zaczęto wyrabiać również w St. Zjednoczonych. Ostatecznie jednak opinie co do chemicznego charakteru pirokolodjum i wyższości tego prochu pod jakimkolwiek względem nie są ustalone, ani wyraźnie stwierdzone.

Austrjacki proch karabinowy różnił się od opisanych swym wyglądem i sposobem przyrządzania.

Wspomnieliśmy już o tem, że był on otrzymywany na prasie poziomej w formie sznurów o średnicy 2 mm i bezpośrednio za matrycą krajany wirującymi nożami. Pod względem chemicznym proch ten różnił się tem, że przygotowywano go nie na alkoholesterze, lecz na acetonie.

Z zastosowania acetonu jako rozpuszczalnika dla nitrocelulozy wynika szereg korzyści. Aceton przede wszystkim rozpuszcza nitrocelulozę o wysokiej zawartości azotu, można więc takim prochem osiągnąć wyższe skutki balistyczne. Aceton jest mniej lotny od eteru a bardziej od spirytusu, wynika z tego, że praca w warsztatach z wilgotnym prochem jest mniej niebezpieczna i bardziej higieniczna a suszenie prochu surowego przebiega łatwiej; operacja moczenia jest tutaj zbędna. Aceton jest również związkiem pod względem chemicznym znacznie trwalszym od spirytusu, nie ulega utlenieniu na kwas, wobec czego późniejsze kwaśne oddziaływania na proch są wykluczone. Teoretycznie wszystko zdaje się przemawiać za tem, że proch przygotowany na acetonie powinien być znacznie trwalszy. Wziąwszy pod uwagę powyższe korzyści, które daje aceton użyty jako rozpuszczalnik nitrocelulozy, dziwić się należy, że dotychczas nie znalazł on powszechnego zastosowania do wyrabiania prochu. Można to tłumaczyć tylko tem, że aceton nie jest w handlu tak rozpowszechniony jak spirytus, którego wytwarzanie jest znacznie większe.

Opisany wyżej austriacki proch karabinowy nosi nazwę prochu Schwaba; został wprowadzony w r. 1889 r. Po pokrajanii i wysuszeniu przybiera wygląd miseczek o średnicy 2 mm i grubości 0,2 mm, jest silnie grafitowany. Proch ten nie daje zbyt wielkich skutków balistycznych, jest już przestarzały i dlatego w Austrii po wprowadzeniu pocisku ostrego poczęto wyrabiać proch zbliżony do prochu niemieckiego S dla Mausera.

Austriackie prochy artyleryjskie były wyrabiane z nitrogliceryną; były to balistyty walcowane na płytki (Pl. P.), lub balistyty prasowane na rurki R. P. albo kordyty. W ostatnich latach zaczęto silnie zmniejszać zawartość nitrogliceryny.

Tablica XXXIX podaje skład chemiczny austriackiej masy prochowej, nazwy skrócone i wymiary prochów, poczynawszy od r. 1892 do 1917.

Angielski proch wojskowy jest to kordyt, przygotowywany w klasyczny sposób z piroksyliny, nitrogliceryny i acetonu z dodatkiem wazeliny. Kordyt wprowadzony w r. 1892 przez Dewara i Abła miał skład chemiczny następujący:

TABLICA XXXIX.

| Rok wprowadzenia | 1892 | 1892a | 1892b | 1893 | 1893a | 1897 | 1897a | 1897c | 1897f | 1897g | 1897i | 1897k | 1909 | 1911 | 1912 | 1917 | 1917i/36 |
|-------------------------------------|-----------|------------|----------|----------|----------|---------|--------|-----------------|--------|-----------------|-----------|-----------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
| Zawartość N w % w nitrocelulozie | 12.3—12.5 | 17.9±0.05 | 12.3±0.2 | 13.3±0.1 | 13.3±0.1 | 12.65 | 12.65 | 12.3±0.1 | 12.65 | 12.3±0.1 | 12.8±0.05 | 13.0±0.05 | 12.94 | 12.90 | 12.2±0.05 | 12.6—12.8 | 12.4±0.05 |
| % nitrocelulozy. | 100 | 100 | 100 | 60 | 60 | 51.33 | 50.43 | 40.98 | 62 | 35 | 55.5 | 52.0 | 100 | 100 | 67 | 86.5 | 54±1 |
| % nitrogliceryny | — | — | — | 50 | 50 | 37.17 | 36.52 | 40.98 | 25 | 35 | 44 | 44 | — | — | 26 | 13 | 43.5±1 |
| % Ba(NO ₃) ₂ | — | — | — | — | — | 8.855 | 8.70 | 16.40 | 8.66 | 20 | — | — | — | — | — | — | — |
| % wazelinny | — | — | — | — | — | 2.645 | 4.35 | 1.64 | 4.34 | — | — | 1.5 | — | — | 2 | — | — |
| % bezw. ftalowego | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.5 | 2.5 | — | — | 5 | — | 2±0.2 |
| % kam. winnego | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10 | — | — | — | — | — | — | 0.5±0.1 |
| % centralitu | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.25±0.05 |
| Wymiary | 0.5/2 | 0.2/2 | 0.5/1 | 1/2 | 9/212 | 7.6/230 | 21/700 | 0.25/2.5 | 12/770 | 0.25/2.5 | 1.5/8 | 1.5/10 | 0.2/1.4 | 0.1/0.5 | 6/550 | 4/212 | 1.3/10 |
| i | M.92 | M.92a | M.92b | M.93 | M.93a | R.P. | R.P. | Sch.P | M.97f | M.97f | M.97i | M.97k | M.9 | M.11 | M.12 | M.17 | M.97 |
| nazwa prochu | Sch.P. | Ex. Sch.P. | Zyl.P. | PIP. | R.P. | 8/340 | M.92a | Jagd-Pulv. N° 2 | R.P. | Sch.P. | PIP. | Rg.P. | PIP. | PIP. | R.P. | R.P. | i M16 |
| | | | | | | Bnd.P. | | | | Jagd-Pulv. N° 1 | | | 0.3/1.4 | | | | Pl. P. |
| | | | | | | M.97 | | | | | | | M.9 | | | | |

Angielski proch wojskowy jest to kordyt, przygotowany w klasyczny sposób z piroksyliny, nitrogliceryny i acetonu z dodatkiem wazeliny. Kordyt wprowadzony w r. 1892 przez Dewara i Abela miał skład chemiczny następujący:

37% nitrogliceryny,
58% nitrocelulozy (12.5% N),
5% wazeliny.

Również i w Anglii zmniejszono ilość nitrogliceryny wskutek niszczącego działania na broń. Obecnie produkowany „cordit MD” zawiera:

65% nitrocelulozy,
30% nitrogliceryny,
5% wazeliny.

Kordyt jest fabrykowany wyłącznie w postaci sznurów z otworem. Kordyt karabinowy ma średnicę 0.2 mm, długość 38 mm. Kordyty artyleryjskie, zależnie od kalibru działa, średnicę 0.82—12.4 mm, długość 28—41 cm.

Proch włoski jest to balistyt, nazywany tam *filitem*. Recepta z 1890 r. opiewa:

50% bawełny kolodjonowej,
50% nitrogliceryny.

Późniejsza recepta:

66% bawełny kolodjonowej,
33% nitrogliceryny,
1% stabilizatorów.

Proch w St. Zjednoczonych jest obecnie wyrabiany z pirokolodjum. Ponieważ podczas ostatniej wojny St. Zjednoczone były największym dostawcą amunicji dla sprzymierzonych, proch ten rozpoznał się wszędzie. Szczególnie dużo używano prochu amerykańskiego w postaci cylinderków 10 mm wysokich, 4 mm grubych z siedmioma otworkami o średnicy 0.2 mm. Proch taki pod marką US₃ daje doskonałe wyniki balistyczne, był też używany do dział różnego kalibru. Jak ogólna produkcja prochu bezdymnego w St. Zjednoczonych podczas wojny wzrosła, widzimy z cyfr następujących:

wywóz 1914 r. 484 tonny
„ 1918 „ 15.399 tonn.

Produkcja prochu rządowych fabryk niemieckich w ostatnich latach wynosiła:

| rok | proch nitro- celulozowy | proch nitro- glicerynowy |
|------|----------------------------|-----------------------------|
| 1905 | 1704 tonny | — |
| 1910 | 1439 " | — |
| 1913 | 1786 " | — |
| 1914 | 4941 " | — |
| 1916 | 13601 " | 36 tonn |
| 1917 | 16440 " | 2596 " |
| 1918 | 10934 " | 4536 " |

Całkowita produkcja w Niemczech:

| rok | proch nitro- celulozowy | proch nitro- glicerynowy |
|------|----------------------------|-----------------------------|
| 1905 | 2643 tonny | 1167 tonny |
| 1910 | 2064 " | 1946 " |
| 1913 | 3278 " | 3294 " |
| 1914 | 8330 " | 6285 " |
| 1916 | 38872 " | 35427 " |
| 1917 | 46880 " | 46871 " |
| 1918 | 41316 " | 59172 " |

W powyższem zestawieniu jest godnem uwagi to, że produkcja prochu nitroglicerynowego przewyższyła pod koniec wojny produkcję prochu nitrocelulozowego.

VI.

Zapały i lonty.

Zapały.

Wstęp. Przeznaczeniem zapalu jest spowodowanie wybuchowego rozkładu materiału, czyli danie odpowiedniego bodźca. Tym bodźcem jest energia uwolniona podczas rozkładu zapalu który musi być związkiem lub mieszaniną bardzo wrażliwą na ogrzanie i uderzenie. Jeżeli wywiązana energia jest wystarczająca, spowoduje ona również rozkład materiału wybuchowego, znajdującego się w zetknięciu z zapalem.

Zapały, ze względu na sposób pobudzania, podzielimy na dwa rodzaje:

1. *zapały właściwe albo zapalacze*, które pobudzają materiał wybuchowy przez ogrzanie i zapalenie, niekoniecznie do detonacji;
2. *detonatory*, które pobudzają przez uderzenie wybuchowej fali i wywołują detonację materiału.

Zapalem właściwym jest np. w łusce ładunku artyleryjskiego zapłonnik,*) który zapala nabój prochu. Od takiego zapalu wymaga się pewności zapalenia, to znaczy długiego i trwałego płomienia. Pobudzenie do detonacji jest tutaj niepożądane, nawet wręcz szkodliwe.

Od detonatora natomiast wymaga się innych właściwości. Przypomnijmy sobie, że pobudzenie do detonacji, o ile nie powstała ona z deflagracji, potrzebowało bodźca bardzo szybkiego i silnego i, że najodpowiedniejsze jest działanie mechaniczne, które wywołuje skutek znacznie prędszej. Przy użyciu detonatora takim mechanicznym działaniem jest siła krusząca, wytworzona podczas jego rozkładu. Detonator powinien być więc kruszącym materiałem wybuchowym, dosyć wrażliwym, aby sam łatwo się pobudzał, siłę kruszącą powinien rozwijać w całej pełni w jak najkrótszym czasie. Widzimy, że najlepiej, aby to był materiał wybuchowy silnie kruszący.

Doniedawna znano tylko jeden związek wybuchowy, rtęć piorunującą, która tym wymaganiom odpowiada w zadowalającym stopniu.

*) Zwany dawniej pistonem lub kapiszonem.

Praktycznie wartość detonatora wyraża się w ilości, której należy użyć, aby pobudzić do detonacji określony ładunek materiału wybuchowego. Rtęć piorunująca stanowi główny składnik tak w mieszaninach zapalających, jak też i detonatorach. W miarę stosowania materiałów wybuchowych coraz to mniej wrażliwych, działanie zwykłych detonatorów okazało się zbyt słabe do niezawodnego pobudzenia. Przypomnijmy sobie trudność, jaka wyłoniła się przy wprowadzaniu prasowanej nitrocelulozy do minierstwa. Nitroceluloza tylko w stanie wilgotnym daje gwarancje bezpieczeństwa podczas transportu i różnych manipulacjach, a pobudzenie jej przez splonkę w tym stanie było niemożliwe, dopóki Brown nie wprowadził detonatora pośredniego w postaci małego naboju suchej, prasowanej bawełny strzelniczej.

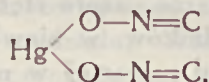
Wobec wzrastającego użycia nitrozwiązków aromatycznych stało się konieczne szerokie zastosowanie detonatorów pośrednich. Większość tych nitrozwiązków, w stanie przetopionym i prasowanym jest mało wrażliwa, dla pobudzenia należałoby wziąć większą ilość piorunianu, na czem cierpiałoby ogólne bezpieczeństwo, czasami znowu nie pozwalały na to względy natury technicznej. Natomiast detonator pośredni, chociaż sam jest znacznie mniej wrażliwy od wszelkich mieszanin pobudzających, pobudza się łatwo i pociąga za sobą detonację całego ładunku kruszącego materiału wybuchowego w minie lub granacie.

Jako detonatory pośrednie służą te same nitrozwiązki aromatyczne, lecz w stanie krystalicznym. Lekko ubijany lub prasowany kwas pikrynowy i trotyl, często specjalnie do tego celu wyrabiany tetryl, czasami w granatach balistyt—są zwykłymi detonatorami pośrednimi.

Rtęć piorunująca.

Jest to, jak mówiliśmy, najważniejszy składnik mieszanin zapalających i pobudzających.

Rtęć piorunującą otrzymał pierwszy Howard w r. 1799. Jej budowa chemiczna przez dłuższy czas pozostawała niewyjaśniona i była przedmiotem sporu naukowego. Dzisiaj przychylamy się do wzoru, który podaje Nef:



byłby to zatem związek dwuwartościowego węgla.

Rtęć piorunująca powstaje przez zmieszanie alkoholu etylowego z roztworem rtęci w kwasie azotowym. Reakcja ma przebieg bardzo gwałtowny, płyn rozgrzewa się do wrzenia, wydzielają się dużo par i gazów. Po kilkunastu minutach mieszanina przestaje reagować, z roztworu po ochłodzeniu wypadają kryształy piorunianu rtęci.

Przebieg reakcji dotychczas nie jest znany, w uchodzących gazach prócz tlenków azotu znajdują się pary alkoholu, aldehydu, azotynu etylu i kwasu octowego.

W fabrykach otrzymuje się rtęć piorunującą w sposób zupełnie podobny do laboratoryjnego. Metaliczną rtęć, znajdującą się w szklanej retorce rozpuszcza się w kwasie azotowym (czystym) i dodaje całą ilość alkoholu od razu, lub w kilku porcjach. Retortę szybko łączy się z kanałem wentylacyjnym lub instalacją dla kondensowania wywiązanych par. Reakcja trwa 10—15 minut, po pierwszym gwałtownym przebiegu dodaje się zwykle jeszcze spirytusu, czeka $\frac{1}{2}$ godziny, zalewa zawartość retorty wodą, odsącza przez wełnianą chustę i przemywa do zupełnego usunięcia kwasu. Ilościowo stosunek wziętych do reakcji składników bywa następujący.

| Przepis austriacki: | Przepis niemiecki: |
|---|-----------------------------|
| 500 g rtęci, | 150 g rtęci, |
| 4500 „ kwasu azotowego 1,38, | 1500 „ kwasu azotowego 1,4, |
| 5000 cm ³ spirytusu 96 ⁰ / ₀ . | 1400 „ spirytusu. |

Różnica, jak widzimy, pomiędzy receptą austriacką i niemiecką jest nieduża. Wydajność rtęci piorunującej ze 100 kg rtęci metalicznej wynosi 110—130 kg.

Rtęć piorunującą znamy w dwóch odmianach—jako szarą i białą.

Przypuszczano początkowo, że produkt „szary” jest odmianą mniej czystą i że to zabarwienie pochodzi od metalicznej rtęci. Dokładna analiza wykazała, że jest wręcz odwrotnie; produkt szary jest od białego czystszy, rozpuszcza się w kwasie solnym 99,7—99,9⁰/₀, podczas kiedy produkt zupełnie biały rozpuszcza się tylko w 99,3—99,4⁰/₀. Przypuszczenie, że szara barwa pochodzi od metalicznej rtęci nie jest słuszne, szara rtęć piorunująca jest czysta, chociaż przy użyciu składników w niewłaściwej proporcji można otrzymać produkt szary od zawartej w nim metalicznej rtęci, ale barwa jest wówczas znacznie ciemniejsza. Dobrze przyrządzona szara rtęć piorunująca jest dostatecznie czysta i pod każdym

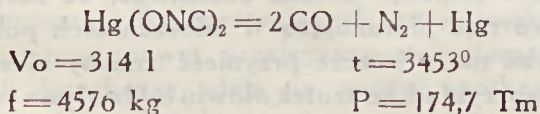
względem odpowiada swemu przeznaczeniu. Różnica pomiędzy szarą i białą rtęcią piorunującą jest prawdopodobnie optyczna i polega na różnym załamywaniu światła przez kryształy. Szara rtęć piorunująca tworzy zwykle kryształy znacznie większe i bardziej wyraźne od białych; przez roztarcie z kryształów szarych otrzymuje się białe.

Rtęć piorunującą przechowuje się zawsze w stanie wilgotnym, z zawartością 5—10% H_2O . Często trzyma się ją pod wodą. O ile jest potrzebna sucha rtęć piorunująca, suszy się ją najlepiej w suszarniach próżniowych, z zachowaniem wszelkich środków ostrożności. Obecnie rtęć piorunującą przerabia się zwykle na mieszaniny zapalające i detonujące w stanie wilgotnym i takie dopiero w miarę potrzeby suszy.

Kryształy rtęci piorunującej mają c. wł. 4,42. W wodzie prawie się nie rozpuszczają lecz ogrzane w wodzie ulegają rozkładowi. Najlepszymi rozpuszczalnikami dla rtęci piorunującej są: amonjak, roztwór cjanku potasu oraz pirydyna. Dłuższego ogrzewania rtęć piorunująca nie wytrzymuje, objawy rozkładu można zauważyć po dłuższem ogrzaniu do 50° . Ogrzana szybko do $160—165^{\circ}$ wybucha natychmiast, chociaż, przy bardzo powolnem i ostrożnem ogrzewaniu doprowadzono temperaturę bez wybuchu do 230° .

Wilgotna rtęć piorunująca w zetknięciu z pewnymi metalami ulega rozkładowi, przy fabrykacji zapalów należy dlatego pokrywać powierzchnię zetknięcia lakierem. Rozcieńczone kwasy na rtęć piorunującą nie działają, natomiast zasady rozkładają ją wydzieleniem rtęci metalicznej.

Rozkład rtęci piorunującej wyrażony jest przez następujące równanie, z którego wyliczamy charakterystyczne stałe dla rozkładu wybuchowego:



Powyższe cyfry są znacznie niższe od cyfr charakterystycznych dla różnych kruszących materiałów wybuchowych, ale rtęć piorunująca jako główny składnik mieszanin zapalających i pobudzających musi posiadać szereg innych właściwości, o których mówiliśmy na początku rozdziału. Właściwości te posiada ona w znacznym stopniu, co czyni, że jest dotychczas ciągle w takich mieszaninach nie do zastąpienia. Wytwórczość rtęci piorunującej w Niemczech wyraża się w następujących cyfrach:

| | |
|--------------|-----------|
| rok 1910 . . | 104 tonny |
| „ 1912 . . | 124 „ |
| „ 1914 . . | 108 „ |
| „ 1916 . . | 235 „ |
| „ 1917 . . | 357 „ |
| „ 1918 . . | 178 „ |

Zawartość wilgoci zmniejsza znacznie wrażliwość rtęci piorunującej. W podobny sposób wpływają tłuszcze, parafina, wazelina i gliceryna; dzięki temu przyrządzono z rtęci piorunującej sznury detonujące, według pomysłu austriackiego pułkownika Hessa.

Azotek ołowiu.

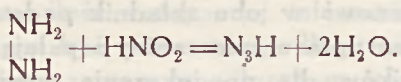
Ostatnie lata przyniosły pewną nowość na polu detonatorów, wzamian rtęci piorunującej zaczęto stosować azotek ołowiu. Użycie tego związku zwiększyło się tylko w Niemczech, prawdopodobnie wskutek braku rtęci podczas wojny.

Kwas azotowodorowy N_3H znany jest od roku 1890; wiadano, że sam kwas i niektóre jego sole mają charakter bardzo wrażliwych i kruszących materiałów wybuchowych. Sole potasowców i ziem alkalicznych są zbyt łatwo rozpuszczalne w wodzie, sole ciężkich metali są niestale lub zbyt wrażliwe, prócz soli ołowiowej, którą można otrzymać względnie łatwo w stanie czystym i która posiada właściwości niezbędne dla detonatora. Użycie azotku ołowiu do powyższego celu zaproponował w r. 1907 Hyronimus. Praktyczne zastosowanie jako detonatora datuje się od kilkunastu lat; jest to okres czasu zbyt krótki, aby na zasadzie uzyskanego doświadczenia powziąć dostateczną decyzję. Według Wöhlera ten azotek posiada właściwość pobudzania do detonacji w stopniu silniejszym od rtęci piorunującej, a również znacznie większą trwałość cieplną. Można oczekiwać, że zastąpi przynajmniej częściowo rtęć piorunującą w mieszaninach pobudzających, chociaż praktyka może jeszcze przynieść zmiany niespodziewane. Stwierdzono naprzykład, że azotek ołowiu oddziałuje na miedzianą powłokę spłonki i tworzy azotek miedzi, ciało bardzo niebezpieczne.

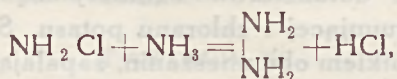
Produktem wyjściowym do otrzymania azotku ołowiu jest azotek sodu. Należy unikać otrzymania wolnego kwasu azotowodorowego, który nawet w rozcieńczonych roztworach jest trujący i niebezpieczny. Do otrzymania azotku sodu mamy kilka metod, najstarsza pochodzi od Hyronimusa i polega na przepuszczaniu podtlenku azotu nad amidkiem sodu:



Drugą metodę opracowali Thiele i Stolle; polega ona na działaniu kwasu azotawego w postaci azotynu amylu na wodorotlenek hydrazyny, w roztworze zasadowym:



Ponieważ hydrazyna, fabrykowana obecnie sposobem Raschiga:



stała się związkim, którego otrzymywanie nie nastęrcza trudności, metodę Thiego i Stollego ogólnie przyjęto.

Azotek ołowiu PbN_6 , otrzymuje się z wodnych roztworów azotku sodu i octanu ołowiu. Wypada wówczas biała, trudno w wodzie rozpuszczalna sól, którą odsącza się i przemywa.

Azotek ołowiu przechowuje się pod wodą, jak dotychczas żadnych zmian chemicznych przez działanie wody na zimno nie zauważono. Jego c. wł. wynosi 4,79, jest więc wyższy od ciężaru właściwego rtęci piorunującej, cecha bardzo ważna, gdyż pozwała na pomieszczenie większej ilości w tej samej objętości. Na powietrzu kryształły azotku ołowiu brunatnieją, lecz nie wpływa to na jego charakter jako detonatora. Przez ogrzanie wybuchu gwałtownie, pierwsze objawy rozkładu dają się zauważyć przy 50° , natomiast temperatura pobudzenia przy szybkim nawet ogrzaniu, leży przy $327\text{--}360^\circ$. Na uderzenie i tarcie jest mniej wrażliwy od rtęci piorunującej, dla powiększenia wrażliwości miesza się go z piaskiem. Zawartość wilgoci nie zmniejsza wrażliwości, azotek ołowiu z zawartością 30% wody jest prawie równie wrażliwy, jak i suchy.

Jako detonator dla przetopionych nitrozwiązków aromatycznych nie ustępuje, nawet przewyższa rtęć piorunującą. Właściwości te jak dotychczas zdają się wróżyć azotkowi ołowiu wielkie zastosowanie w charakterze detonatora.

Mieszanki dla detonatorów i zapalaczy.

Mieszanki te nazwaliśmy pobudzającymi i zapalającymi, służą one do wypełniania spłonek wybuchowych dla min i granatów, oraz zapłonników dla nabojęw karabinowych i artyleryjskich.

Podział na mieszanki zapalające i pobudzające należało zachować ze względu na różne przeznaczenie; pierwsze, jak wiemy,

muszą być łatwo zapalne i dawać podczas spalenia trwałe i długie płomień, drugie mają rozwijać podczas rozkładu maksimum siły kruszącej. Skład chemiczny obu mieszanin różni się nie wiele, rtęć piorunująca stanowi w obu składnik podstawowy i jest pomieszana z chloranem potasu; mieszaniny zapalające zawierają poza tem więcej składników dla powiększenia wrażliwości i długości płomienia.

Mieszaniny dla detonatorów składały się doniedawna wyłącznie z rtęci piorunującej i chloranu potasu. Sól ta jest drugim, zasadniczym składnikiem obu mieszanin, zapalające zawierają chloranu znacznie więcej, Przez jego dodanie mieszaniny stają się bardziej podatne do prasowania, służy on poza tem jako środek utleniający i wiążący. Wiemy już, że chloran potasu jest bardzo wrażliwym składnikiem mieszanin wybuchowych.

Mieszanie składników detonatora odbywa się zwykle w talerzu porcelanowym lub na płycie marmurowej. Czasami jako środka lepiącego dodaje się gumy arabskiej. Gotową mieszaninę przeciska się przez drobne sito, następnie, dla nadania formy, rozciera się ją na płytce metalowej z otworami. Wilgotna masa wypełnia wówczas szczelnie otwory płytki. Po wypełnieniu, przy użyciu drugiej płytki, posiadającej tłoki dopasowane do otworów płytki pierwszej, wyciska się ręcznie na talerz pigułki z wilgotnej masy. Pigułki te na talerzu przenosi się do suszarni. Ponieważ każdy otworek w płytce, przy równem i starannem rozrtańciu, pomieszcza tę samą i wiadomą ilość masy, otrzymuje się pigułki jednakowego wymiaru i wagi.

Wysuszone pigułki przy pomocy szczypiec wkłada się po jednej lub kilka do tłoczonych, cylindrycznych, gilz mosiężnych. Szereg wypełnionych gilz wstawia się pod prasę. Ciśnienie na prasie, któremu ulega mieszanina pobudzająca, nie może być zbyt duże, gdyż silnie zaprasowana masa staje się mniej wrażliwa. Zwykle wystarcza ciśnienie 250 kg/cm². Dla specjalnych, szczególnie artyleryjskich detonatorów, gdy chodzi o silniejszą mieszaninę pobudzającą, prasuje się dolną warstwę w spłonce silniej, górną lżej.

Po zaprasowaniu usuwa się ze spłonki pył zwewnątrz przy pomocy pendzla i przy użyciu drugiej prasy nakłada się na powierzchnię masy płytkę staniolu, cienkiego mosiądzu lub papieru woskowego z otworkiem. Płytką taką chroni mieszaninę od wysypania się po skruszeniu oraz od zanieczyszczenia.

Fabrykacja spłonek, szczególnie przygotowanie, suszenie i prasowanie mieszaniny pobudzającej, musi odbywać się z wielką

ostrożnością i czystością. Konieczne jest podzielenie tych manipulacji na oddzielne pomieszczenia, prasy należy ustawić za grubą ścianą, gdyż poszczególne detonacje spłonek zdarzają się często. Najmniejsza ilość rozsypanej mieszaniny na maszynach i narzędziach powinna być usuwana, podłoga musi być utrzymana w zupełnej czystości i zawsze w wilgotnym stanie.

Spłonki fabrykuje się obecnie w następujących wymiarach; mają one w handlu numerację od 1 do 10.

TABLICA XL.

| N.N. handlowy | Ładunek g | Wysokość słupa pra- sowanego mieszaniny mm | Średnica wewnętrzna spłonki mm | Średnica zewnętrzna spłonki mm | Długość spłonki mm |
|------------------|--------------|--|---|---|--------------------------|
| 1 | 0,3 | 5,5 | 5,5 | 6,0 | 16 |
| 2 | 0,4 | 7,5 | 5,5 | 6,0 | 22 |
| 3 | 0,54 | 9,5 | 5,5 | 6,0 | 26 |
| 4 | 0,65 | 10,5 | 5,5 | 6,0 | 28 |
| 5 | 0,8 | 13,5 | 6,0 | 6,5 | 30 |
| 6 | 1,0 | 15,5 | 6,0 | 6,5 | 35 |
| 7 | 1,5 | 22,0 | 6,0 | 6,5 | 40 |
| 8 | 2,0 | 25,0 | 6,2 | 7,0 | 45 |
| 9 | 2,5 | 29,0 | 6,2 | 7,0 | 50 |
| 10 | 3,0 | 40,0 | 6,7 | 7,2 | 50 |

Spłonki i zapłonniki dla zapalników artyleryjskich mają inne wymiary.

Mieszanina dla detonatorów doniedawna składała się wyłącznie z rtęci piorunującej i chloranu potasu, tego ostatniego w ilości 10—15%. Dopiero niedawno poczęto wyrabiać t. zw. spłonki kombinowane, zawierające rtęć piorunującą i trotyl lub tetryl. Spłonki kombinowane mają u spodu lekko prasowany trotyl sproszkowany, względnie tetryl, górna warstwa składa się z rtęci piorunującej z chloranem potasu. Ta warstwa łączy się bezpośrednio z lontem i pobudza następnie nitrozwiązek. Skutki uzyskiwane przy użyciu tych spłonek są znacznie większe niż ze spłonekami zwykłymi. Skład ilościowy mieszaniny bywa następujący:

0.5 g mieszaniny { 80% rtęci piorunującej
 | 20% chloranu potasu
 1.1 g trotylu względnie tetrylu.

Azotek ołowiu zastosowano do wyrobu spłonek zwykłych t. j. z czystym azotkiem, gdyż dodatek chloranu potasu jest tutaj bezcelowy oraz w spłonkach kombinowanych, w których dolna warstwa składa się z tetrylu, górna z azotku ołowiu. Wytwarzanie ich jest podobne do opisanego.

Wartość techniczna spłonki, względnie mieszaniny pobudzającej ocenia się przez porównanie efektu, który daje wybuch na ołowianej płytce. Czasami dokonywa się prób zdolności pobudzania różnych materiałów wybuchowych.

Przygotowanie mieszanin zapalających oraz wyrób zapłonników karabinowych i artyleryjskich różni się od opisanego tylko wykonaniem bardziej precyzyjnym. Mieszanina zapalająca natomiast zawiera znacznie więcej składników dodatkowych.

Mieszanie składników mieszaniny zapalającej odbywać się może sposobem suchym lub mokrym. Składniki muszą być bardzo dobrze sproszkowane i przesiane. Wilgotną masę rozciera się na płycie z odpowiednimi otworami, wyciska pigułki i suszy. Mieszanie sposobem suchym wychodzi z użycia. W tym wypadku wysuszone poprzednio składniki miesza się w jedwabnym worku lub bębnie z kartonu, które są obsługiwane z poza ściany lub żelaznego parawanu.

Gotową mieszaniną zapalającą wypełnia się mosiężne lub miedziane miseczki. O ile zmieszanie nastąpiło na drodze mokrej, do każdej miseczki wrzuca się po jednej pigułce. Mieszaninę przygotowaną na sucho wsypuje automat w równych ilościach do każdej miseczki. Miseczki od wewnątrz są pokryte warstwą lakieru, aby mieszanina zapalająca nie znajdowała się z bezpośrednim zetknięciem z metalem.

Miseczki z usypaną w ten sposób mieszaniną zapalającą układa się na łyżce metalowej z odpowiednimi wgłębieniami i wstawia pod prasę. Mieszaninę poddaje się zwykle dwukrotnemu prasowaniu, na końcu przechodzi ona jeszcze przez maszynę celem pokrycia masy zapalającej płytką staniolu lub papierem woskowym.

Zasadniczymi składnikami mieszanin zapalających są: rtęć piorunująca, chloran potasu i siarczek antymonu. Zwykle jednakże skład tych mieszanin bywa różnorodny.

Dla powiększenia wrażliwości dodaje się szkła w proszku, jako środka wiążącego czasami gumy arabskiej, lub żelatyny. Ilość mieszaniny zapalającej w spłonkach bywa bardzo różna, dla zapalenia prochu czarnego wystarcza ładunek 0,008 — 0,016 g, dla prochu bezdymnego potrzebny jest ładunek większy 0,025 g —

0,05 g oraz mieszanina silniejsza. Proch bezdymny w grubych kawałkach, w warunkach w jakich się w pocisku znajduje, zapala się trudno i płonie zbyt wolno; zwykle jest niezbędne dla przyspieszenia spalania umieszczać mały ładunek prochu czarnego pomiędzy zapłonnikami a głównym nabojem prochu bezdymnego. Od prochu czarnego, który służy jako podpał, zapala się wówczas proch bezdymny znacznie łatwiej i spala szybciej.

Poniżej mamy skład procentowy kilku mieszanin zapalających.

| | | | |
|--|----------------------------------|--|----------------------------------|
| Mieszanina niemiecka dla karabinów Mausera: | | Mieszanina austriacka dla karabinów Manlichera: | |
| rtęć piorunująca . | 27,0 ⁰ / ₀ | rtęć piorunująca . | 13,7 ⁰ / ₀ |
| chlorań potasu . | 37,0 ⁰ / ₀ | chlorań potasu . | 41,5 ⁰ / ₀ |
| siarczek antymonu . | 29,0 ⁰ / ₀ | siarczek antymonu . | 33,4 ⁰ / ₀ |
| szkło w proszku . | 7,0 ⁰ / ₀ | szkło w proszku . | 10,7 ⁰ / ₀ |
| | | żelatyna | 0,7 ⁰ / ₀ |
| Mieszanina austriacka dla dział: | | Mieszanina angielska: | |
| rtęć piorunująca . | 33,9 ⁰ / ₀ | rtęć piorunująca . | 15,0 ⁰ / ₀ |
| chlorań potasu . | 21,6 ⁰ / ₀ | chlorań potasu . | 35,0 ⁰ / ₀ |
| szkło w proszku . | 43,2 ⁰ / ₀ | siarczek antymonu . | 45,0 ⁰ / ₀ |
| żelatyna | 1,3 ⁰ / ₀ | siarka | 2,5 ⁰ / ₀ |
| | | mąka | 2,5 ⁰ / ₀ |
| Mieszanina rosyjska: | | | |
| | | rtęć piorunująca . | 16 ⁰ / ₀ |
| | | chlorań potasu . . | 67 ⁰ / ₀ |
| | | siarczek antymonu . | 17 ⁰ / ₀ |

L o n t y.

Lonty służą do przeniesienia działania zapalów na odległość. Jeżeli chodzi o przeniesienie płomienia—używamy lontu właściwego, jeżeli mamy zamiar przenieść fale detonacji—użyjemy sznura detonującego.

Pod względem działania można podzielić lonty na wolnopalne i szybkoopalne, odpowiednio do czasu, w jakim spłoną.

Najprostszym i najstarszym lontem jest sznur konopny, przeponony roztworem saletry potasowej, azotanu baru lub ołowiu. Sznur taki zapalony tli się wolno i przenosi ogień, obecnie służy on czasami do zapalania lontu właściwego.

W braku lontu można go czasami zastąpić przez urządzenie ścieżki prochowej. Tak nazywa się usypana wstęga prochu czar-

nego na desce lub w korytku, prowadząca od bezpiecznego punktu do splonki. Ścieżka prochowa pali się zwykle z szybkością $2\frac{1}{2}$ —3 m na sekundę, dla zyskania na czasie może ona być usypana w linię krzywą, może też mieć rozgałęzienia do kilku miejsc.

Nowoczesne lonty, od nazwiska swego wynalazcy noszą nazwę sznurów *Bickforda*. Znalazły one szerokie zastosowanie w minierstwie. Rozróżniamy sznury *Bickforda* wolno i szybko palne.

Sznury *Bickforda* posiadają wewnętrzny rdzeń z ziarenek prochu czarnego, ułożonych możliwie prawidłowo i jednolicie. Ten rdzeń powinien stanowić jednakowo grubą żyłę wzdłuż całego sznura. Jest on kilkakrotnie owinięty tkaniną z bawełny lub juty pokrytej następnie grubo smołą, co razem daje zewnętrzną powłokę izolacyjną. Sznury przeznaczone do użycia w miejscach wilgotnych lub w wodzie muszą mieć powłokę podwójną, dla lepszej izolacji, lub być gumowane.

Szybkość palenia się sznura *Bickforda* zależy od gatunku prochu czarnego i grubości żyły w sznurze. Szybkość ta bywa podana dla sznura przez wytwórnie, lecz tym danym ufać bezwzględnie, z przyczyn które omówimy niebawem, nie można.

Na koniec sznura *Bickforda* nasuwa się splonkę i zaciska się ją obcęgami. Sznur powinien lekko dotykać powierzchni mieszaniny pobudzającej w splonce, aby płomień z prochu łatwo ją dosięgnął.

Dobry sznur *Bickforda* powinien palić się z regularną szybkością. Szybkość palenia się sznura zależy jednakże od wielu czynników, które trudno jest przy masowej produkcji opanować. Decydującym jest skład chemiczny i grubość żyły prochowej, zawartość wilgoci i wogóle zupełna jednolitość na całej przestrzeni. Jeżeli żyła prochu albo izolacja nie są jednolite, to szybkość palenia musi się zmieniać. Również należy pamiętać, że wskutek podwyższonej temperatury i zwiększonego ciśnienia, szybkość palenia się może zawsze ulec przyspieszeniu. Takie odchylenia szybkości palenia się sznura *Bickforda* mogą dosięgać 300% podanej przez fabrykę szybkości, głównie z powodu zmian zawartości wilgoci. Sznury izolowane szczelnie, w powłokach grubo smołowcowanych i gumowanych, również nie palą się regularnie, gdyż przez ogrzanie materiały smoliste zaczynają się topić, przedostają do prochu i wówczas naturalnie trudno osiągnąć regularny postęp płomienia w sznurze.

Widzimy, że opanowanie i regulowanie prędkości palenia się sznura *Bickforda* jest zadaniem trudnym. Dlatego nie można ni-

gdy z całą dokładnością obliczyć czasu, który upłynie pomiędzy zapaleniem i dojściem płomienia do celu. Sznury Bickforda, nie ufając danym fabrycznym, należy wypróbować i bardzo starannie przechowywać w suchem miejscu.

W kopalniach węgla, zawierających gaz kopalniany, użycie sznurów Bickforda jest ustawowo wzbronione, gdyż iskry i płomień łatwo przedostają się poza warstwę izolacyjną i warstwa ta zaczyna sama płonąć. Próby otrzymania bezpieczniejszych sznurów Bickforda, przez zastosowanie żyły z innych mieszanin palnych, dotychczas praktycznego wyniku nie dały.

Wszystkie wymienione powyżej przyczyny sprawiły, że kopalnictwo węgla oraz ministerstwo wojskowe, gdzie od pewnego pobudzenia zależy zwykle cały wynik długiej i uciążliwej roboty minierskiej, stosują obecnie najczęściej pobudzenia na drodze elektrycznej.

Do pobudzenia elektrycznego są niezbędne następujące aparaty i narzędzia:

1. źródło prądu, może to być ogniwo lub akumulator. Zwykle służy do tego celu przenośna prądnica, wprawiana ręcznie w ruch obrotowy.
2. Przewodnik prądu. Typ takowego nie potrzebuje odbiegać od zwykle używanych w elektrotechnice.
3. Właściwy zapal elektryczny, wypełniony odpowiednią mieszaniną zapalającą i pobudzającą. Rozróżniamy dwa rodzaje zapalników elektrycznych: iskrowe o dużej oporności, w których zapalenie następuje od iskry przeskakującej pomiędzy biegunami i żarowe w których zapalenie następuje od rozgrzanego drucika platynowego lub innego.

Zasada pobudzenia elektrycznością polega więc na zamianie energii elektrycznej na cieplną, wówczas następuje ogrzanie i zapalenie odpowiedniej mieszaniny np. prochu czarnego, suchej nitrocelulozy, chloranu potasu z siarczkiem antymonu lub rtęci piorunującej i t. p. Zapalenie tej mieszaniny powoduje w następstwie detonację spłonki i wybuch całej miny.

Zastosowanie zapalników elektrycznych daje wiele korzyści. Pozwala ono wywołać wybuch dokładnie w pożądanej chwili, co, jak widzieliśmy sznurem Bickforda jest trudne do osiągnięcia. Pozwala pobudzić szereg min równocześnie oraz instalacje dla pobudzenia bezpośrednio przed wybuchem sprawdzić, aby upewnić się, że wszystko jest w porządku.

Sznury detonujące.

Sznury tego rodzaju służą, jak wspomnieliśmy, do przeniesienia na odległość fali detonacji. Używa się ich zamiast szybkopalnych sznurów Bickforda, które już prawie zupełnie wyszły z użycia.

Pierwsze sznury detonujące rozpoczął wyrabiać Girard we Francji. Użył on do tego celu drobno sproszkowanej nitrohydrocelulozy, którą wypełniał rurki ołowiane o średnicy 12 mm i następnie rozciągał je do średnicy 2—4 mm. Ponieważ fabrykacja nitrohydrocelulozy jest uciążliwa, zastąpiono niebawem ten materiał przez kwas pikrynowy, rurki ołowiane należało wówczas zastąpić przez cynowe.

Przyrządzony w ten sposób melinitowy sznur detonujący, o średnicy około 4 mm, waży około 110 g metr, jego szybkość detonacji wynosi 6900 m/sek. Tym sznurem posługiwał się Dautriche do oznaczenia szybkości detonacji różnych mieszanin wybuchowych (p. str. 9).

Lheure przyrządził sznury detonujące z trotylu roztopionego w rurce ołowianej, sznur ten ma średnicę 6 mm, grubość żyły trotylowej wynosi 4,5 mm, prędkość detonacji około 5000 m/sek. Od płomienia detonujący sznur trotylowy zapala się, natomiast pobudzony przy użyciu spłonki detonuje i pobudza ładunek materiału wybuchowego bezpośrednio (np. dynamitu) lub też przy pomocy drugiej spłonki na końcu, o ile dany materiał jest mało wrażliwy. Sznur trotylowy ze względu na rurkę ołowianą jest cięższy i waga 1 m. b. wynosi 120—150 g.

Sporządzano również detonujące sznury tetrylowe (Billy i Berclau). Było to trudne ze względu na wyższą temperaturę topnienia, mniejszą stałość i większą wrażliwość tetrylu. Sznur taki, o grubości 3 mm, detonuje z prędkością 5100 m/sek.

Austrjackie sznury detonujące były sporządzane z rtęci piorunującej, flegmatyzowanej sposobem pułkownika Hessa. Jest to rtęć piorunująca, zawierająca około 20% twardej parafiny. Sznur ten nie ma twardej powłoki, składa się ze zwykłego sznura bawełnianego z wplecioną żyłą wilgotnej rtęci piorunującej. Po wysuszeniu sznur zanurzano do roztopionej parafiny. Średnica jego wynosi 4,5 mm, średnica żyły rtęci piorunującej 2 mm. Jest od innych sznurów detonujących znacznie lżejszy, giętszy, pozwala nawijać się na szpule, co ułatwia przewóz i użycie.

Sznur detonujący Hessa jest względnie mało wrażliwy i zapalony pali się spokojnie. Od sznura trotylowego jest jednakże wrażliwszy. Detonuje z szybkością 5300 m/sek.

Zakończenie.

Przemysł materiałów wybuchowych ma tak doniosłe znaczenie państwowe, że wszędzie jest on otoczony szczególnie troskliwą opieką i nadzorem urzędowym. W niektórych państwach rząd dążył do zachowania dla siebie monopolu tej produkcji, ale wobec wzrastającego zapotrzebowania i coraz to innych wymagań ze strony techniki, monopol nigdzie się nie utrzymał. Obecnie pozostały tylko pewne ślady monopolu, np. we Francji prochy fabrykuje wyłącznie rząd, w dawnej Austrii rząd zachowywał dla siebie monopol handlu prochem. Dzisiaj, poza Francją, wszędzie znaczna część zapotrzebowania armji pokrywana jest przez fabryki prywatne.

Fabryki materiałów wybuchowych mają wobec tego dwojaki odbiorców. Technikę cywilną, jak górnictwo, kamieniołomy, budowy dróg i tuneli oraz wojsko. Zapotrzebowanie z obu stron jest różne. Wojsko potrzebuje głównie prochów bezdymnych o wysokiej wartości balistycznej oraz trwałości, dalej materiałów silnie kruszących do pocisków i min, głównie nitrozwiązków aromatycznych. Technika cywilna używa dynamitów, materiałów wybuchowych lekko kruszących, bezpiecznych, wreszcie myśliwstwo prochów specjalnych. Proch czarny potrzebny jest dla wojska, techniki cywilnej oraz myśliwstwa; do pewnego stopnia trotyl ma znaczenie jako domieszka w technice cywilnej, zaś azotan amonu w wojskowej. Również nitrogliceryna służy z jednej strony do produkcji dynamitów, z drugiej bezdymnych prochów wojskowych, lecz jak wiemy, nie wszędzie.

Dozór urzędowy na fabrykach materiałów wybuchowych może mieć różny charakter. Przedewszystkiem rozciąga się on na bezpieczeństwo fabrykacji i polega na kontroli zachowania różnych przepisów ostrożności, opracowanych szczegółowo dla każdego bardziej niebezpiecznego procesu fabrycznego. O ile odbiorcą z danej fabryki jest również wojsko, to dozór jego przedstawiciela rozciąga się także na samą produkcję, polega na badaniu surowców i materiałów pomocniczych, kontroli przebiegu produkcji, wreszcie na odbiorze gotowego produktu podług zatwierdzonych warunków

odbiorczych. W krajach, gdzie stosuje się masowo materiały wybuchowe w kopalniach węgla, utworzono stacje doświadczalne dla badania nowowprowadzanych górniczych materiałów wybuchowych na „bezpieczeństwo od gazu kopalnianego“. Tylko dopuszczone przez te stacje materiały wybuchowe mogą być stosowane w kopalniach węgla jako „bezpieczne“.

Fabrykacja materiałów wybuchowych związana jest zawsze z pewnym niebezpieczeństwem, które rozciąga się nie tylko na zatrudnionych w fabryce, lecz również i na najbliższą okolicę, jej mieszkańców, zabudowania i drogi. Dlatego wszędzie wydano specjalne przepisy normujące odległości, które trzeba zachować przy zakładaniu fabryk i składów materiałów wybuchowych. Przepisy te bywają bardzo różne. Należy stwierdzić, że najlogiczniej opracowane pod tym względem jest prawodawstwo angielskie, które klasyfikuje składy i pracownie podług ilości materiału wybuchowego, jaki mieszczą, zaś okoliczne zabudowania dzieli na osiem kategorii. Ułożona w ten sposób tablica podaje wymagane odległości od każdej z ośmiu kategorii.

TABLICA

wymaganej odległości składów i budynków zawierających materiały wybuchowe od budowli wymagających zabezpieczenia.

| Ilość materiału wybuch. kg | Rozmiary przestrzeni wolnej do pozostawienia wokoło budowli w metrach | | | | | | | |
|----------------------------|---|---------|----------|---------|--------|---------|----------|-----------|
| | Kat. I | Kat. II | Kat. III | Kat. IV | Kat. V | Kat. VI | Kat. VII | Kat. VIII |
| 226 | 45,7 | 45,7 | 45,7 | 91,4 | 91,4 | 91,4 | 804,6 | 3218,6 |
| 906 | 45,7 | 91,4 | 91,4 | 182,8 | 182,8 | 182,8 | 1609,2 | 3218,6 |
| 1113 | 47,5 | 93,2 | 109,7 | 182,8 | 196,6 | 256,0 | 1650,3 | 3620,9 |
| 2720 | 48,4 | 96,0 | 128,0 | 182,8 | 214,9 | 333,7 | 1691,3 | 3822,1 |
| 3627 | 49,3 | 98,7 | 141,7 | 182,8 | 228,6 | 406,6 | 1725,9 | 4023,2 |
| 4534 | 50,2 | 100,6 | 160,0 | 182,8 | 242,3 | 480,0 | 1762,4 | 4425,6 |
| 5440 | 51,1 | 102,4 | 173,7 | 192,0 | 246,0 | 533,7 | 1799,0 | 4827,9 |
| 6347 | 52,1 | 104,2 | 187,4 | 201,6 | 265,2 | 598,9 | 1831,0 | 4827,9 |
| 7254 | 53,0 | 106,1 | 201,2 | 210,3 | 278,9 | 656,2 | 1863,0 | 5230,3 |
| 8161 | 53,9 | 107,9 | 214,9 | 217,5 | 288,0 | 717,6 | 1895,0 | 5632,6 |
| 9068 | 54,8 | 109,7 | 228,6 | 228,6 | 301,7 | 777,0 | 1929,0 | 5632,6 |
| 13602 | 59,4 | 118,9 | 297,2 | 297,1 | 361,2 | 1097,0 | 2093,6 | 6839,6 |
| 18136 | 64,0 | 128,0 | 365,7 | 365,7 | 420,6 | 1394,2 | 2253,6 | 8448,9 |
| 22670 | 68,5 | 137,1 | 434,3 | 434,3 | 480,0 | 1691,3 | 2413,6 | 9655,9 |
| 27204 | 73,1 | 146,3 | 502,9 | 502,9 | 539,7 | 1988,5 | 2573,6 | 10862,9 |
| 31739 | 77,7 | 155,1 | 571,4 | 571,4 | 598,8 | 2285,6 | 2733,6 | 12069,9 |
| 36273 | 82,3 | 164,6 | 639,4 | 639,4 | 656,2 | 2605,6 | 2898,2 | 13679,2 |
| 40807 | 86,3 | 173,7 | 708,5 | 708,5 | 717,6 | 2902,8 | 3058,2 | 14886,2 |
| 45341 | 91,4 | 182,9 | 777,0 | 777,0 | 777,0 | 3200,0 | 3218,2 | 16093,1 |

Kategoria 1 obejmuje budynki przeznaczone do obsługi warsztatu względnie składu.

Kategoria 2 obejmuje inne warsztaty, pozostające w związku z danym budynkiem: kolejki prywatne, obsługujące dany warsztat, trakty i drogi publiczne, miejsca przechadzek i place otwarte dla publiczności, kanały i drogi wodne, doki, wybrzeża morskie i rzeczne, mosty i zbiorniki, należące do tegoż przedsiębiorstwa.

Kategoria 3 obejmuje zabudowania fabryczne, warsztaty, ogniska, piece, kotłownie, należące do innego przedsiębiorstwa.

Kategoria 4 obejmuje publiczne drogi żelazne.

Kategoria 5 obejmuje prywatne domy mieszkalne, których mieszkańcy dali swą pisemną zgodę.

Kategoria 6 obejmuje także domy mieszkalne, których mieszkańcy nie dali pisemnej zgody. Obejmuje również kościoły, kaplice, zakłady naukowe, szpitale, ratusze, izby sądowe i instytucje o charakterze urzędowym, o ile otrzymano pisemną zgodę odpowiednich czynników.

Kategoria 7 obejmuje instytucje o publicznym charakterze jak i kategoria poprzednia, o ile nie otrzymano pisemnej zgody.

Kategoria 8 obejmuje pałace i rezydencje króla oraz jego najbliższej rodziny.

Poza tem pozostawiono do uznania inspektorów, jeżeli chodzi o ilość materiału wybuchowego większą niż 1000 f. ang., prawo zmniejszenia odległości do połowy, gdy budynek niebezpieczny jest ochraniający przez sztuczny wał z ziemi albo naturalne wygórowanie gruntu. Jeżeli chodzi o ilość materiału wybuchowego mniejszą niż 1000 funtów, odległości mogą być zmniejszone o $\frac{3}{4}$, również tylko wtedy, jeżeli pomiędzy budynkiem niebezpiecznym i ochrańnianym istnieje osłona usprawiedliwiająca tego rodzaju redukcję. Nie tyczy się ta redukcja w żadnym razie budynków kategorii 8; odległość składu i fabryki materiału wybuchowego od pałacu królewskiego nie może być mniejsza niż 3218,6 m.

Poza przepisami natury ogólnej, wydane są specjalne dla ruchu fabrycznego. W tych przepisach chodzi o pomniejszenie niebezpieczeństwa podczas przemian chemicznych, obrabiania mechanicznego i przy różnych zabiegach cieplnych, związanych z fabrykacją materiałów wybuchowych. Nie należy bez koniecznej potrzeby poddawać materiał jakimkolwiek zabiegom chemicznym

czy fizycznym zbyt długo, uważając aby nie gromadziło się go zbyt dużo w jednej pracowni. Ilość robotników w danej pracowni powinna być ograniczona do niezbędnej.

Przepisy tego rodzaju tyczą się głównie materiałów wybuchowych, których fabrykacja jest rzeczywiście niebezpieczna i tylko poszczególnych operacyj np. wyrobu prochu czarnego, nitrogliceryny, dynamitu, rtęci piorunującej, suszenia nitrocelulozy i prochu bezdymnego. Potrzebę zachowania jak największej ścisłości, porządku i czystości w tych fabrykach podkreślaliśmy już kilkakrotnie. Odpadki materiału wybuchowego i kurz muszą być skrzętnie usuwane, nie mogą gromadzić się po kątach i szczelinach, ani osiadać na ścianach, belkach, rurociągach i aparatach ogrzewalnych. Pomieszczenia, w których wydzielają się szkodliwe dla zdrowia pary, więc wszystkie nitracje, pracownie z wilgotną masą prochu nitrocelulozowego oraz takie, w których odbywają się manipulacje z suchymi sproszkowanymi materiałami, co powoduje zawsze tworzenie się obłoków kurzu, np. cała fabrykacja prochu czarnego, muszą mieć bardzo dobrą wentylację.

Przepisy bezpieczeństwa dla ruchu fabryk materiałów wybuchowych stanowią zawsze integralną część koncesji, wydanej przedsiębiorstwu; warsztat może być uruchomiony tylko po sprawdzeniu czy wszelkie środki ostrożności zachowano.

Wielkie znaczenie posiada także konstrukcja i rozmieszczenie budynków, przeznaczonych na pracownie w fabryce materiału wybuchowego.

Dotychczas jest kwestią sporną, jak należy skonstruować budynek przeznaczony na niebezpieczną fabrykację. Większość konstruktorów sądzi, że budynek powinien mieć konstrukcję jak najlżejszą. Wówczas wybuch wewnętrzny rozruci ściany z łatwością, nie osiągając zbyt wysokiego ciśnienia maksymalnego, gazy ujdą i zniszczenie wewnętrzne będzie nieduże. W tym wypadku jednakże rozrzucone drewniane części budynku palą się i, padając na inne podobnie i lekko pobudowane pracownie, stają się zarzewiem nowych pożarów. Dlatego inni fachowcy wolą budować pracownie bardzo masywnie i trwale, pozostawiając szereg otworów, które mają działać jako klapy bezpieczeństwa. Pogodzenie tych poglądów spotyka się w sposobie budowania fabryk w Ameryce. Trzy ściany grube i masywne, czwarta ze strony bezpiecznej, w którą chcemy skierować uderzenie wybuchu, drewniana, cała prawie oszklona. Za tą ścianą usypuje się wał ziemny lub ustawia pochyloną tarczę żelazobetonową. Czasami konstruuje

się lekki dach, lecz to nie jest wskazane, gdyż podczas wybuchu w sąsiednim budynku może łatwo przez taki dach wpaść paląca się część. Należy unikać konstrukcyj drewnianych w pracowniach gdzie są azotany i kwas azotowy, drzewo po pewnym czasie staje się ogromnie łatwo zapalne i ono jest zwykle zarzewiem pożarów, od których najczęściej rozpoczyna się wybuch. Pewne budynki muszą być wykonane bez użycia drzewa. Najodpowiedniejszym materiałem budowlanym jest beton i żelazobeton; cegły, głązy, kamienie, podczas wybuchu stają się gradem pocisków. Idealny materiał budowlany powinien ulec sproszkowaniu.

Przy zakładaniu fabryki należy uwzględnić i zaprowadzić w jak najszerszym zakresie urządzenia przeciwpożarowe. Urządzenia te powinny być tego rodzaju aby ich uruchomienie było możliwe tak z wewnątrz jak i z zewnątrz budynku. Przy większych i niebezpieczniejszych budynkach urządza się sztuczne zbiorniki wody głębokości około metra, aby robotnik, na którym zajęło się ubranie, mógł się doń zanurzyć.

Wewnętrzne urządzenia pracowni powinno ściśle odpowiadać swemu przeznaczeniu. Wskazane jest ustawiać każdą pojedynczą maszynę w oddzielnem pomieszczeniu, silniki elektryczne koniecznie oddzielić, pędnie przeprowadzić tylko w stopniu niezbędnym, pasów u maszyn unikać i koniecznie zabezpieczyć.

Zbiorniki z płynami palnymi, jak eter, alkohol, węglowodory aromatyczne, nie powinny znajdować się w tem samym pomieszczeniu, w tym celu należy poprowadzić odpowiednie rurociągi. Maszyn poszczególnych nie można ustawiać zbyt wysoko, ani jedna nad drugą, nawet w wypadkach, jeżeliby to było pożądane z punktu widzenia technicznego.

Powierzchnia ścian, podłogi i sufitu powinna być gładka, absolutnie bez szczelin, łatwa do umycia i odkurzenia. Podłoga drewniana bez gwoździ nie odpowiada o tyle swemu celowi, że prawie niepodobna uniknąć w niej szczelin, w których gromadzi się kurz. Podłoga musi być jednolita, nadaje się do tego asfalt, ksyolit lub nawet beton, lecz w niektórych pracowniach robotnicy muszą wówczas wkładać miękkie filcowe pantofle.

Drzwi i okna powinny być porozmieszczane gęsto, aby pracownie można była opróżnić w bardzo krótkim czasie. Powinny one otwierać się nazewnątrz. Dla uniknięcia silnego światła słonecznego, okna ze strony słonecznej powinny być zamalowane. Oświetlenie tylko elektryczne w podwójnej armaturze, często umieszczone z zewnątrz budynku; ogrzewanie centralne, wodne lub powietrzne.

Na każdym fabrycznym budynku i składzie materiałów wybuchowych są konieczne piorunochrony. Dawniej urządzano piorunochrony w postaci siatki, obejmującej gęsto cały budynek, obecnie chętniej ustawia się piorunochrony poza budynkiem, lecz dostatecznie wysoko, np. na wale ochronnym i słupach z czterech stron budynku. Wydaje się to celowe, gdyż wiadomo, że każdy piorunochron nie tylko rozładowuje lecz i przyciąga elektryczność z atmosfery. Również wszystkie maszyny, aparaty, rurociągi i pędnie wewnątrz budynku powinny być uziemione, dla rozładowania elektryczności, powstającej wskutek tarcia w maszynach o pasy i materiały.

Jest wskazane i pożądané, aby teren fabryczny był zadrzewiony, drzewa stanowią wówczas ochronę przeciw rozrzuconym podczas wybuchu palącym się częściom budynku i uderzeniu fali wybuchu. Wogóle należy przy układaniu planu sytuacyjnego uwzględnić rozchodzenie się fali uderzenia wybuchu i kierować ją w tę stronę, gdzie może ona przyczynić najmniej szkód. Osiąga się to przez odpowiednią konstrukcję budynków z grubych i cienkich ścian, przez usypywanie wałów ziemnych, ustawianie pochyłych tarcz żelazobetonowych. Kąt pochylenia tych wałów i tarcz jest taki, że przyjmując uderzenie wybuchu, skierowuje je ku górze. Często również budynki ustawia się nie w jedną linię szeregami, lecz w szachownice.

Niszczenie materiałów wybuchowych. Jeżeli materiał wybuchowy uległ zepsuciu do takiego stopnia, że nie może być spożytkowany ani przerobiony, należy go zniszczyć i w ten sposób unieszkodliwić. Postępuje się wówczas w jeden ze sposobów następujących.

Jeżeli materiał wybuchowy rozpuszcza się w wodzie zupełnie lub częściowo, a nie posiada właściwości trujących, niszczy się go przez zatopienie w dużej ilości wody np. rzecze, jeziorze lub morzu. Tak można postąpić z prochem czarnym, saletrą amonową, chloranem potasu oraz bezpiecznymi mieszaninami wybuchowymi nie zawierającymi nitrogliceryny.

Jeżeli materiał wybuchowy nie rozpuszcza się w wodzie lub jest trujący, niszczy się go przez spalanie. Prochy bezdymne, suchą nitrocelulozę, dynamity, układa się na otwartym polu w długą, wąską wstęgę i podpala z jednej strony, zawsze w kierunku wiatru. Spalają się one wówczas bez wybuchu.

Nitrocelulozę wilgotną i bezpieczne mieszaniny wybuchowe z nitrogliceryną wrzuca się małymi porcjami z pewnej odległości

do ogniska. W ten sam sposób można niszczyć nitrozwiązki aromatyczne, trzeba jednakże wtedy dawać baczną uwagę, aby roztopiony nitrozwiązek nie gromadził się w ziemi w jakimkolwiek wgłębieniu, w którym po pewnym czasie może detonować.

Spłonki i zapłoniki, niezdatne do użytku, niszczy się w ten sposób, że układa się w polu w jedną kupę i pobudza do wybuchu. Stare ładunki artyleryjskie, o ile przez wylugowanie lub wytopienie nie można wydobyć z nich materiału wybuchowego, należy zakopać w ziemię i pobudzić do wybuchu z odległości.

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
Warszawa, ul. Jedności Robotniczej 1

S K O R O W I D Z.

Abel-Noble'a, wzór 25,
 Abela, próba, 86, 146,
 aceton jako rozpuszczalnik, 68, 114,
 123, 143, 160,
 akardyt, 140,
 alkohol amyłowy, 88, 148,
 alkoholizacja, 134,
 aluminotermja, 60,
 amon-karbonit, 129,
 amonale, 60,
 antigrisou Favier, 129,
 aromatyczne nitrozwiazki, 96, 128,
 aromatyzacja ropy, 99, 100,
 azotan amonu, 2, 3, 55, 59, 61,
 „ 116, 121, 127, 128, 129,
 „ baru, 59, 127, 129, 161,
 „ potasu p. saletra potasowa,
 „ sodu p. saletra chilejska,
 „ wapnia, 40, 56,
 azotek ołowiu, 2, 7, 168,
 azotowy kwas, fabryk., 39, 40.
 „B“—proch, 132, 155, 156,
 badenit, 129,
 baldurit, 59,
 balistyczne badania, 153,
 balistyt, 133, 140, 159,
 bawełna, 36, 64, 65, 72,
 „ kolodjonowa, 68, 70, 77, 89,
 121, 127, 140, 151, 162,
 bawełna strzelnicza, 64, 70, 77, 84, 151,
 „ „ prasowana, 84,
 benzotrójnitro-metylonitramina p. tetryl,
 Bergmanna-Yuncka, próba, 88, 146,
 bezpieczne mater. wyb., 32, 123, 182,
 Bichel, wzór, 27,
 Bickforda sznury, 174,
 Birklanda i Eyde'go metoda, 40,
 blenda cynkowa, 37,
 Boulanger'a le, aparat, 8, 153,

Boyle-Mariotte'a, prawo, 24,
 brytonit, 127,
 budynki dla fabr. mater. wyb., 180.
 Cambrite, 127,
 celuloza drzewa, 47, 71,
 centralit, 139, 143, 157, 159,
 cheddyty, 10, 57,
 chlor w saetrze, 46,
 chloran potasu 2, 10, 19, 34, 56, 58, 170, 173,
 chloranowe mieszaniny, 58,
 chlorek sodu, 32, 45, 59,
 chlorobenzen, 101,
 chronograf, 8, 153,
 ciekłe powietrze, 62,
 ciepło podczas wybuchu, 16, 17, 18, 19,
 20, 53,
 ciepło tworzenia się, 19, 53,
 ciężar właściwy prochów oznacz., 153,
 ciśnienie dynamiczne, 26, 27, 153,
 „ maksymalne, 26, 155,
 „ statyczne, 26, 27, 153,
 „ właściwe, 24,
 „ wybuchu, 23,
 cjanamid, rozkład, 40,
 Clapeyrona wzór, 24,
 Congrève, śrutownik, 50,
 covolume, 25,
 crésylité, 113,
 czteronitro-anilina, 115,
 „ -metyloanilina p. tetryl,
 „ -naftalen 117.
 Dahmenit 129,
 Dautriche, metoda, 9, 176,
 deflagracja, 6,
 denitracja kwasów, 79, 94,
 „ prochów, 145, 148, 149,
 detonacja, 7,
 detonator pośredni, 66, 85, 96, 103, 109,
 114, 115, 165,

detonatory, 164.
 detonujące sznury, 8, 9, 115, 173, 176.
 donaryt, 129,
 dwufenyloamina, 88, 117, 149, 157.
 dwunitro benzen, 96, 110,
 „ chloro — benzen, 101, 112,
 „ fenol, 101,
 „ naftaleny, 96, 116, 128, 129.
 „ toluen, 58, 96, 106, 108, 110,
 129, 159,
 dynamika mater. wyb. 24.
 dynamit, badanie, 122,
 „ grisou, 129,
 „ na zasadzie czynnej, 121,
 „ okrzemkowy, 10, 118,
 „ powietrzny, 126,
 „ S, 120,
 „ żelatynowany, 120, 121.
 dynamon, 55, 129.
 dysocjacja, 2, 30, 31.
Edeleanu, metoda, 98.
 ekrazyt, 101,
 elektryczne pobudzanie, 175.
 elektronit, 129,
 energia do fabrykacji mat. wyb., 41.
 energia uderzenia wybuchu, 34, 35,
 „ wewnętrzna mat. wyb., 15, 16,
 explosifs Favier, 128, 129.
Fala detonacji, 7, 8, 9,
 Faviera mater. wyb., 128, 129,
 favorit, 59,
 filit, 162,
 fizyczna fala wybuchu, 32,
 forcite, 121,
 Frietschera, sposób, 39,
 Füllpulver „02”, 105.
Gaillarda, aparat, 38, 39,
 Gay Lussaca, prawo, 24.
 gaz kopalniany, 123,
 gazy powybuchowe, 28,
 gelatine, 121,
 gelignite, 111,
 gęstość ładunku, 9, 16, 24, 26, 29, 31.
 gliceryna dla dynamitu, 89,
 „ nitracja, 93,
 glin, 60, 61, 62,
 gniotownik, 49,
 gomme, 121,
 grafitowanie prochu, 51, 139,
 Granatfüllung „88”, 101,

Granatfüllung „02”, 105.
 Grillot-Schrödera, sposób, 38,
 grisou dynamite, 129,
 „ naphtalite, 129.
 grisoutine, 127,
 grisoutite, 127.

Habera, metoda, 40.
 heksamina, 117,
 Hessa, prawo, 18,
 holenderska ropa, 98,
 holender, 66, 81.

Iloczyn charakteryzujący, 20, 21.

Kamforyzowanie prochu, 139,
 karbonit żelatynowany, 127.
 Kasta, wzór, 27,
 Kesslera, aparat, 38,
 Kieselguhr, p. ziemia okrzemkowa,
 kocioł stabilizacyjny, 82,
 „ nitracyjny, 107,
 koloksyлина, p. baw. kolodjonowa,
 kolońsko-rotweilski proch, 129,
 kontaktowa metoda, 37, 105,
 kordyt, 133, 143, 160, 162.
 koronit, 59,
 krajalnica prochu, 137,
 kreszer, 28, 155,
 kruszące mater. wyb., 3,
 krusząca siła, 11, 164,
 ksyliodyna, 64,
 Kuhlmann, metoda, 40,
 kynarkite, 127.

Laminga, masa, 37,
 Lenka, prace, 65,
 lintera, 72,
 lonty, 173,
 Lundholma i Sayersa, sposób, 141,
 lyddit, 101.

Ładunek dopuszczalny, 125,
 łapacz piasku, 83,
 „ węzłków, 84.

Mannheimski sposób, 38,
 Mariotte-Boyla, prawo, 29,
 melinit, 101,
 miedziankit, 59,
 miotające mater. wyb., 3, 12, 155,
 mieszanina nitrująca, 69, 77,
 mieszaniny pobudzające, 169,
 „ zapalające, 169,

młotek spadający, 4,
 moczenie prochu, 138,
 Mościckiego, metoda, 40.
Nadchlorany, 58, 59,
 naphthé, 116,
 Nathana, aparat, 93,
 niszczenie mater. wybuch., 182.
nitracja celulozy, 71,
 „ dwumetyloaniliny, 114,
 „ fenolu, 102,
 „ gliceryny, 91,
 „ naftalenu, 115, 116, 117, 142,
 „ toluenu, 106, 107, 108,
nitrobenzen, 19,
nitroceluloza, 29, 31, 64, 128, 131, 148,
 150, 159, 161, 162,
nitroceluloza, gazy po wybuchu 29, 31, 70,
 „ stabilizacja, 80,
 „ stopień rozdrobienia, 82, 151,
nitrogliceryna, 18, 23, 59, 89, 109, 118,
 120, 122, 127, 142, 151, 159, 160, 162,
nitroglikol, 122,
nitrometr Lungego, 67, 150,
nitronaftaleny, 58, 115, 128,
nitrotoluenu, 106, 108, 110,
nitrozwiązki aromatyczne, 96, 127,
 Nobla, aparat, 90,
 Noble-Abla, wzór, 25.
Objętość cząsteczkowa, 25, 54,
 „ właściwa, 17, 18, 53,
odległości budynków, tablica, 178,
oleum fabrykacja, 38,
oxyliquit, 62.
Para wodna do prod. mat. wyb., 41,
parafina, 5, 57, 168, 176,
perdyt, 58,
petite, 127,
pikryniany, 4, 103, 104, 112,
pikrynowy kwas, 4, 11, 29, 34, 96, 100,
 109, 112,
pirogenizacja ropy, 99,
piorunochrony, 182,
pirokolodjum, 159, 162,
piroksylina, p. baweł. strzel.,
plomień podczas wybuchu, 31,
pobudzenie do wybuchu, 4, 5, 6,
 „ przez wpływ, 35,
podział mater. wybuch., 3,
polerowanie prochów, 51, 139,
potencjał mater. wyb., 16, 17, 53,

powietrze ciekłe, 62,
proch bezdymny, 12, 13, 132,
 „ „ ameryk., 162,
 „ „ angielski, 160, 162,
 „ „ austr., 136, 160, 161,
 „ „ B. 132, 156, 157,
 „ „ 148, 149,
 „ „ franc. p. proch B,
 „ „ Mausera, 57,
 „ „ niemiecki, 157, 159,
 „ „ odbiór, 150,
 „ „ produkcja, 163,
 „ „ próby stałości, 146,
 „ „ Schwaba, 160
 „ „ właściwości, 144,
 „ czarny, 4, 13, 18, 34, 42, 133, 173,
 „ „ oblicz. stałych fiz., 53,
próba stałości Abla 86, 146
 „ „ Bergmanna i Yuncka,
 88, 146,
próba stałości francuska, 87, 147,
 „ „ niemiecka, 87,
 „ „ Sy. 88, 146,
proch Favier, 129,
 „ Kent, 127,
 „ koloń. rotw., 129,
 „ Nobel-Ardeer, 127,
przepisy bezpieczeństwa, 180.
Randanit, 118,
roburyt, 129,
ropa naftowa, 98,
rozpuszczalniki, oznacz. w prochu 152.
Röhrenpulver, 157,
rtęć piorunująca, 2, 5, 7, 165, 173, 176,
rycynowy olej, 57.
Saletra amonowa, p. azotan amonu,
 „ chilijska, 39, 40, 45, 58, 127,
 „ indyjska, 44,
 „ konwertowana, 44, 45,
 „ norweska, 40, 56,
 „ potasowa, 44, 121, 127, 129.
siarka, 37, 47,
siarkowy kwas, 38,
silesia, 59,
siła mater. wyb., 24,
skruszenia, współczynnik, 27,
snoła węglowa, 97,
spłonki, 171, 183,
Sprengmunition „88", 101,
 „ „02", 105,

stabilizacja nitrocelulozy, 80,
 stabilizatory, 88, 142, 148,
 stałości próby, 86, 146, 150,
 statyka mater. wyb., 14,
 sucha dystalacja drzewa, 47,
 „ „ węgla, 36, 97,
 sulfofenol, 101,
 superforcite, 121,
 superkolax, 127,
 suszenie prochu, 51, 138,
 Sy, próba, 88, 146,
 szczawian amonu, 32, 126, 127,
 sześciornitroetan, 142,
 „ dwufenyloamina, 96, 117,
 szimoz, 101,
 sznajderyt, 116,
 sznury detonujące p. detonujące sznury,
 szybkość detonacji, 8, 9, 10,
 „ fali fizycznej, 33, 34,
 „ płonienia prochu, 13,
 „ początkowa pocisku, 153,
 „ wzrostu ciśnienia, 11, 13, 14,
 143, 145.

Temperatura pobudzenia, 5, 6,
 „ wybuchu, 21, 22, 23, 53,
 „ zapłnienia, 5.

Tentelejew, metoda, 38,
 termit, 1, 60,
 tetryl, 96, 103, 106, 114, 117, 176,
 Thomsona, aparat, 75,
 tol, 106,
 tolita, 106,
 tolité, 106,
 trilit, 106,
 trinol, 106,
 trotyl p. trójnitrotoluen,
 trójnitro-anizol, 96, 112, 142,
 „ -benzen, 96, 111, 117,
 „ benzoesowy kwas, 111,

trójnitro-fenol p. pikrynowy kwas,
 „ krezol, 96, 113,
 „ ksylen, 112,
 „ naftalen, 96, 116,
 „ toluen, 55, 59, 61, 96, 105, 111,
 129, 142, 159, 176,
 trójnitro-toluen płynny, 110,
 tunderyt, 129,
 tutol, 106,
 tutol Nr. 2, 127.

Uebel, metoda, 39,
 uderzenie wybuchu, 33, 182,
 ugniataрка, 135,
 ulatniania się, współczynnik, 152.

Valentiner metoda, 39,
 volvic-law, 38.

Waalsa, van der, prawo, 25,
 wazelina, 58, 142, 161, 168,
 westfalit, 129,
 wetterdynamite, 126,
 węgiel drzewny, 47, 48, 61, 139,
 węglorkarbonity, 126,
 wirówka nitracyjna, 74,
 „ odwadniająca, 84,
 woda, ilość potrzeb. do fabr., 41,
 wrażliwość mat. wyb., 4, 5, 6,
 Wurfepulver, 157, 158.

Zapawy właściwe, 164,
 „ elektryczne, 175,
 zapalacze, 164,
 zapłoniki, 164, 171, 183,
 ziemia okrzemkowa, 5, 62, 118, 127,

Żelatyna wybuchowa, 89, 120,
 żelatynizacja, 132,
 żelatynowane dynamity, 121,
 żywości prochu, współczynnik, 145.



OMYŁKI DRUKU.

| Str.: | wiersz: | jest: | powinno być: |
|-------|------------|---|---|
| 9 | 16—17 | $V \frac{AB}{AE-BC-2ES}$ | $V \frac{AB}{AE-BE+2ES}$ |
| 10 | 1 od dołu | 0.52 | 1.52 |
| 22 | 3 od góry | $Ec + \Delta t + L$ | $Ec \times \Delta t + L$ |
| 55 | 7 „ „ | $7 K_2 CO_3$ | $7 K_2 SO_4$ |
| 84 | 16 od dołu | Prasowanna baweła | Prasowana bawełna |
| 99 | 14 „ „ | naftalenów | naftenów |
| 112 | 19 „ „ | $C_6 H_2 (OCH_3) (NO_2)_2$ | $C_6 H_3 (OCH_3) (NO_2)_2$ |
| 117 | 20—21 „ | $NH \left\langle \begin{array}{l} C_6 H_6 (NO_2)_2 \\ C_6 H_3 (NO_2)_2 \end{array} \right.$ | $NH \left\langle \begin{array}{l} C_6 H_3 (NO_2)_2 \\ C_6 H_3 (NO_2)_2 \end{array} \right.$ |
| 132 | 6 od góry | niż | jako |

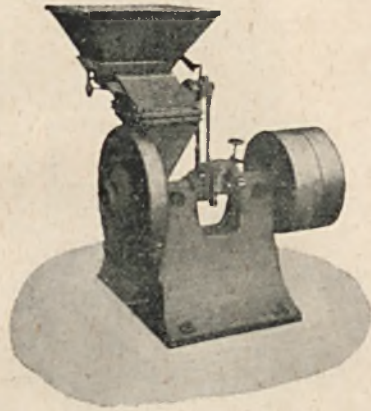


nr. 633

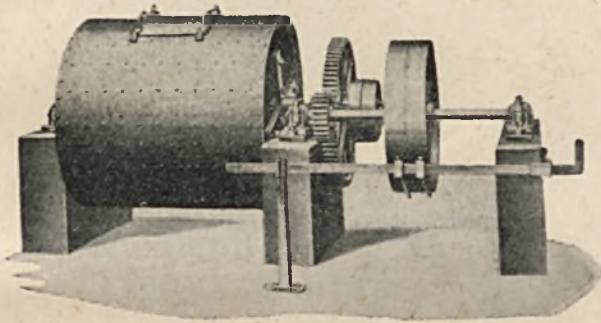


ATLAS

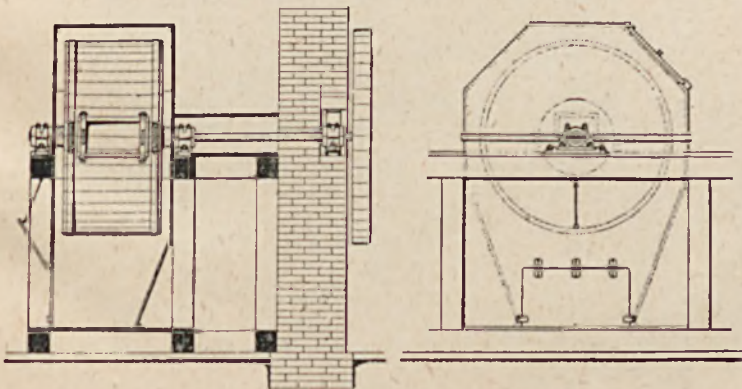




Rys. 8. Młynek do mielenia saletry.

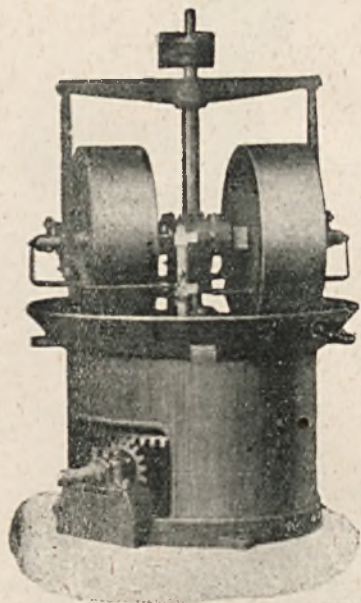


Rys. 9. Bęben do mielenia siarki i węgla.

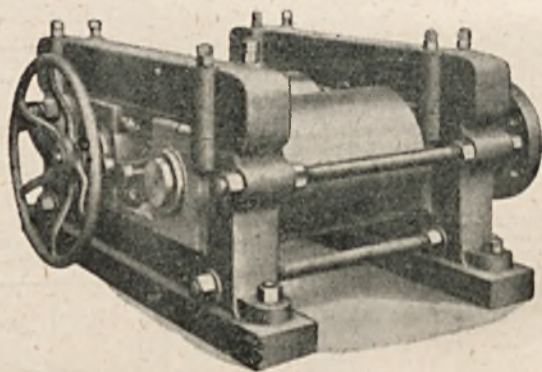


Rys. 10. Bęben do mieszania składników prochu czarnego.

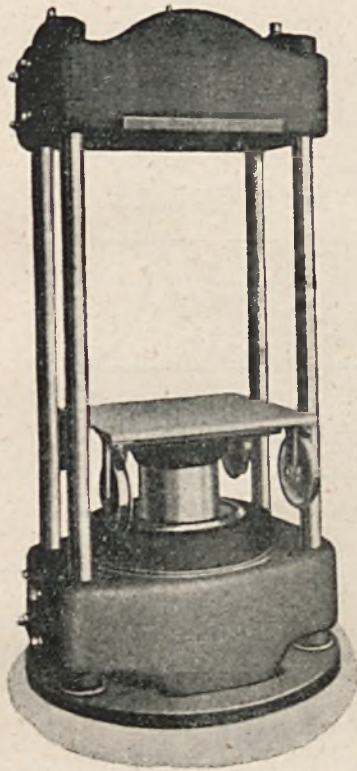




Rys. 11. Gniotownik.

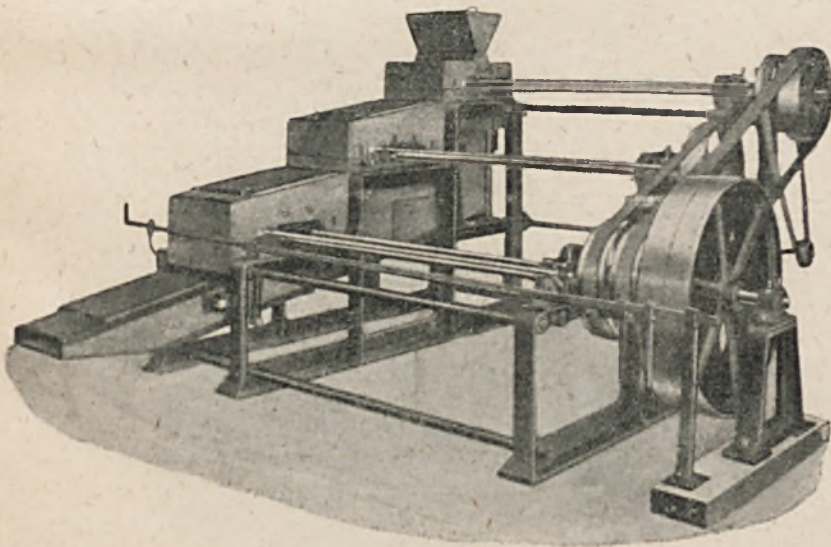


Rys. 12. Walce do prochu czarnego.



Rys. 13.
Prasa do prochu czarnego.

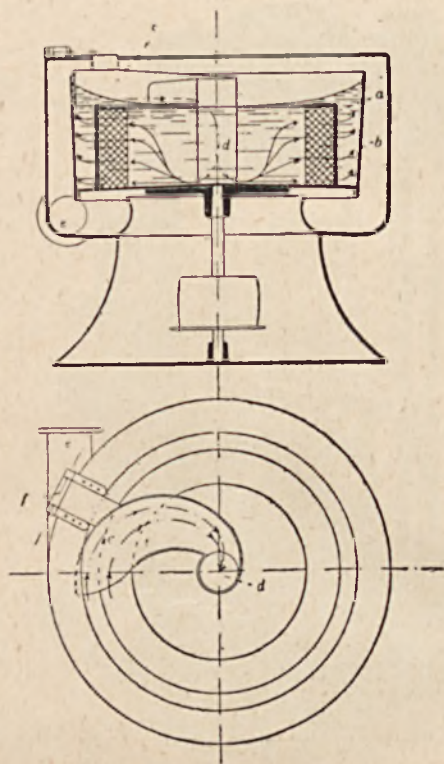
Instytut Techniczny
Polskiej Akademii Nauk
Nr. 10000



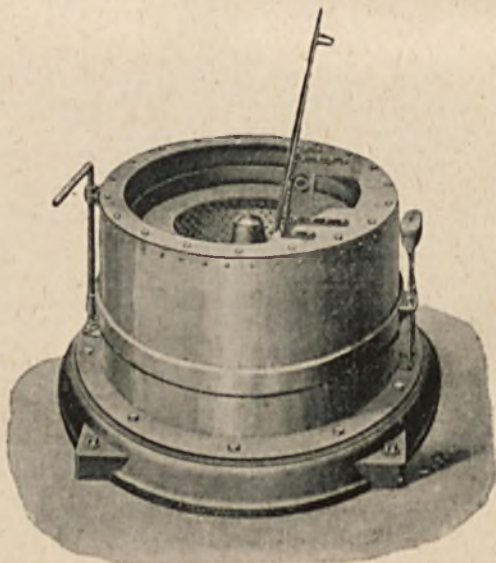
Rys. 14. Śrutownik.



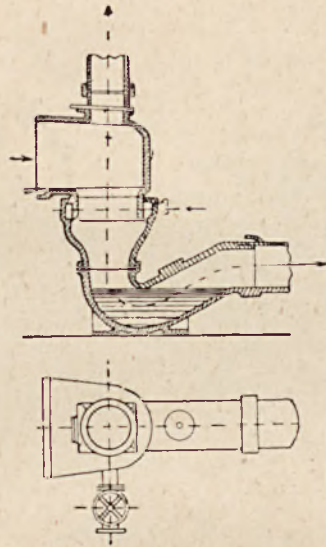
Nr. 632



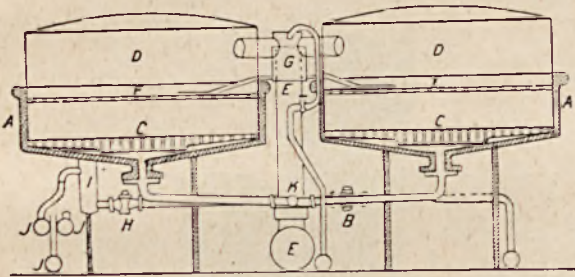
Rys. 15.



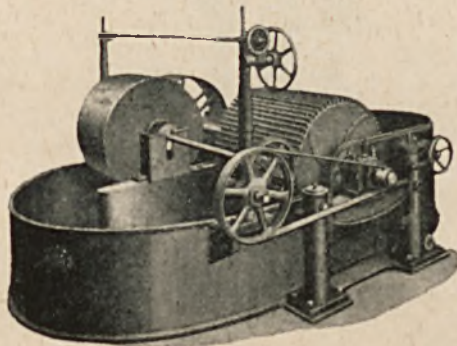
Rys. 16. Wirówka do nitracji bawełny.



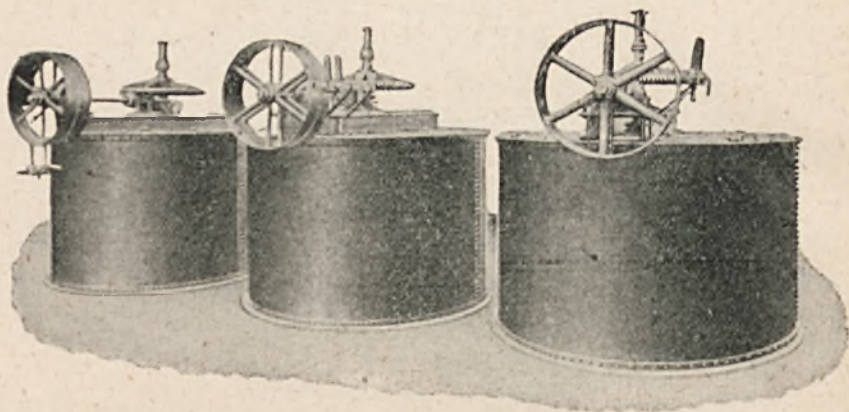
Rys. 17. Aparat hydrauliczny do transportu nitrocelulozy.



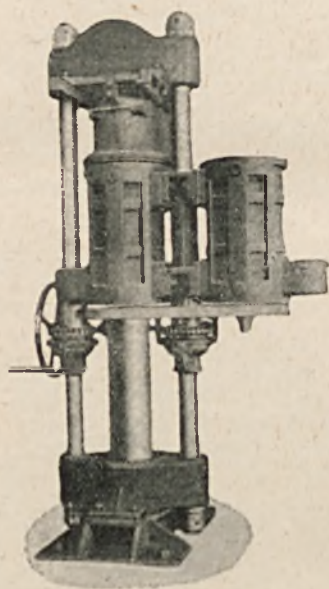
Rys. 18. Aparat Thomsona.



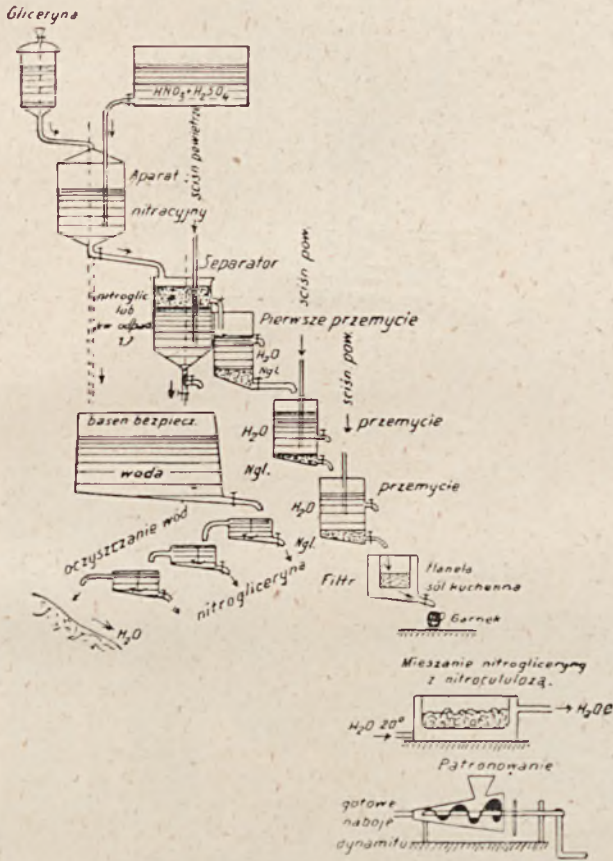
Rys. 19. Holender.



Rys. 20. Kotły stabilizacyjne.

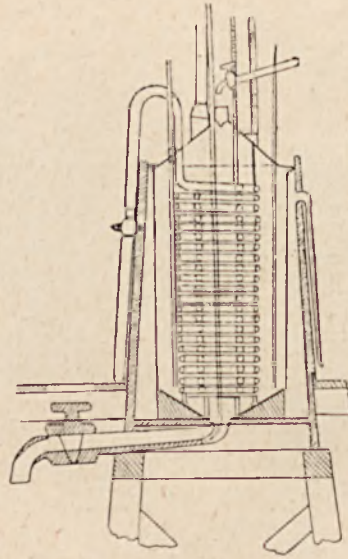


Rys. 21. Prasa dla nabojów minierskich nitrocelulozy.

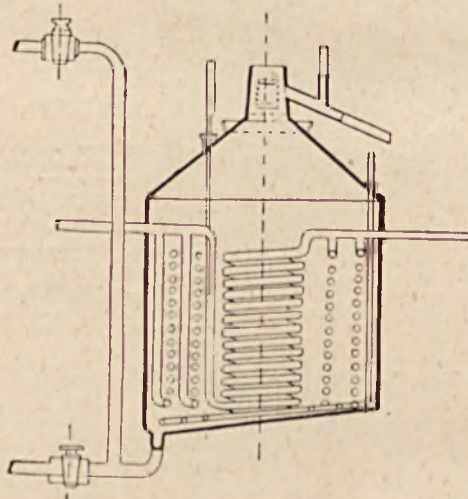


Rys. 22. Schemat wyrobienia nitrogliceryny.

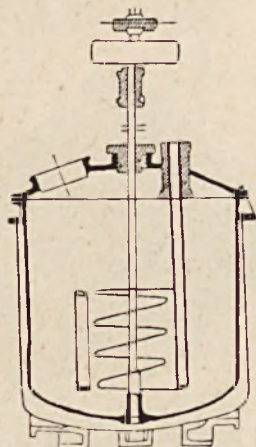




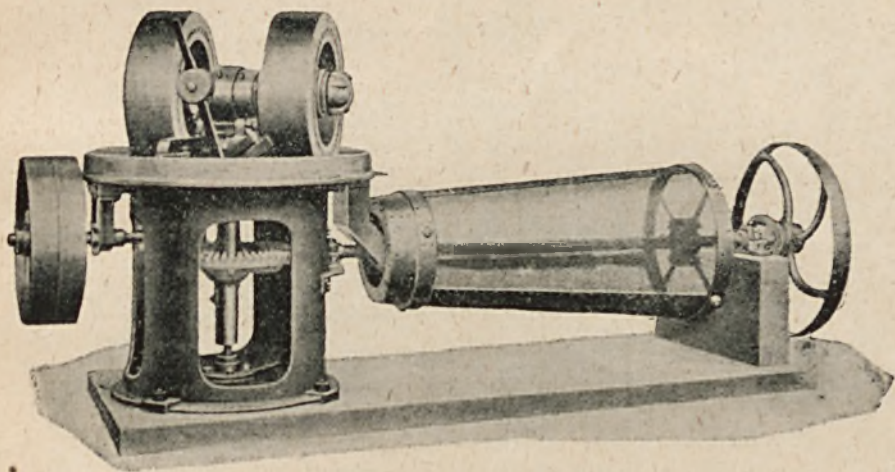
Rys. 23. Aparat nitracyjny Nobla.



Rys. 24. Aparat nitracyjny Nathana.

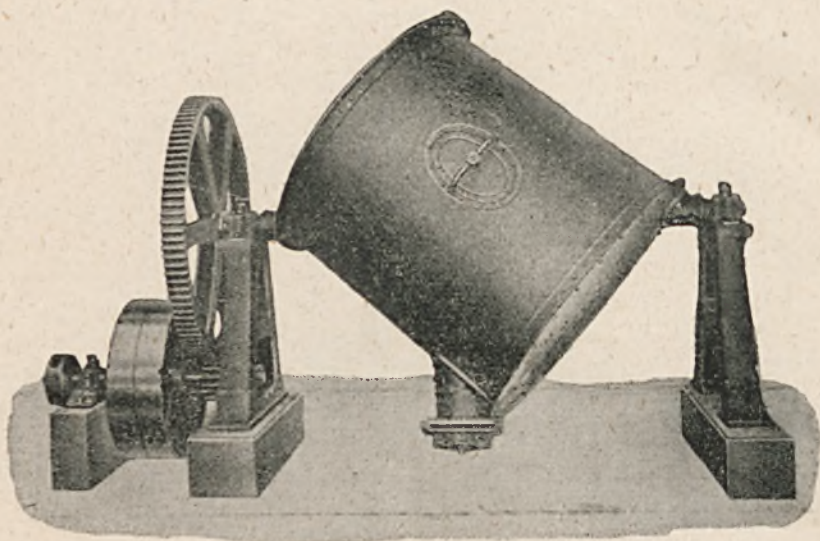


Rys. 25. Aparat do nitracji toluenu.

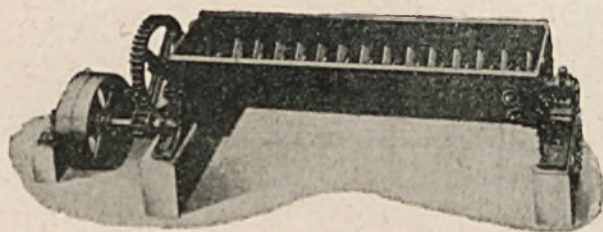


Rys. 26. Gniotownik z sitem.

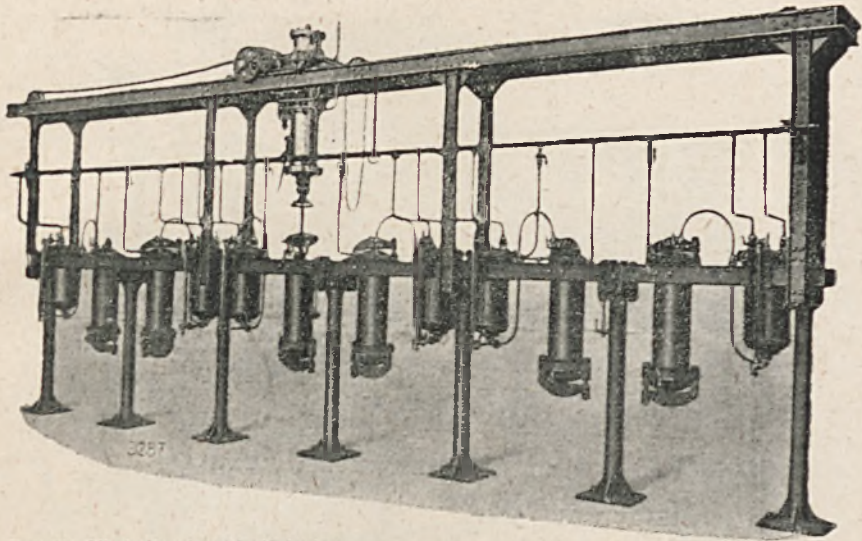




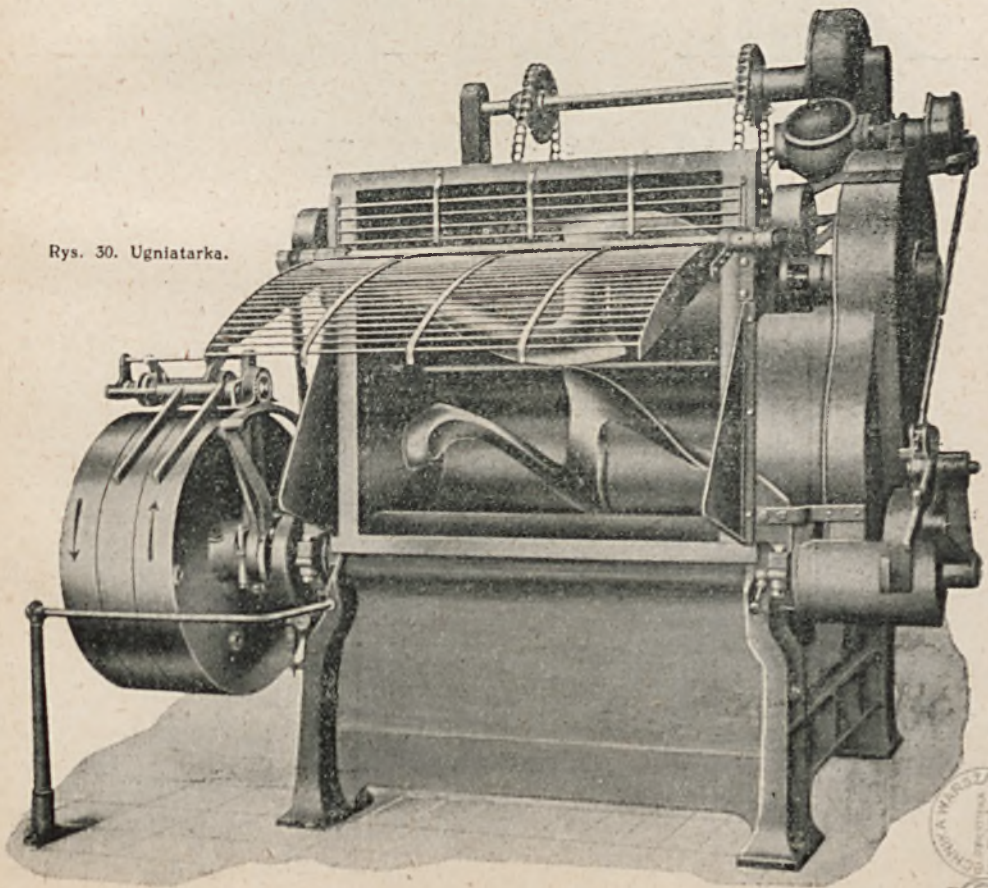
Rys. 27. Bęben do mieszania.



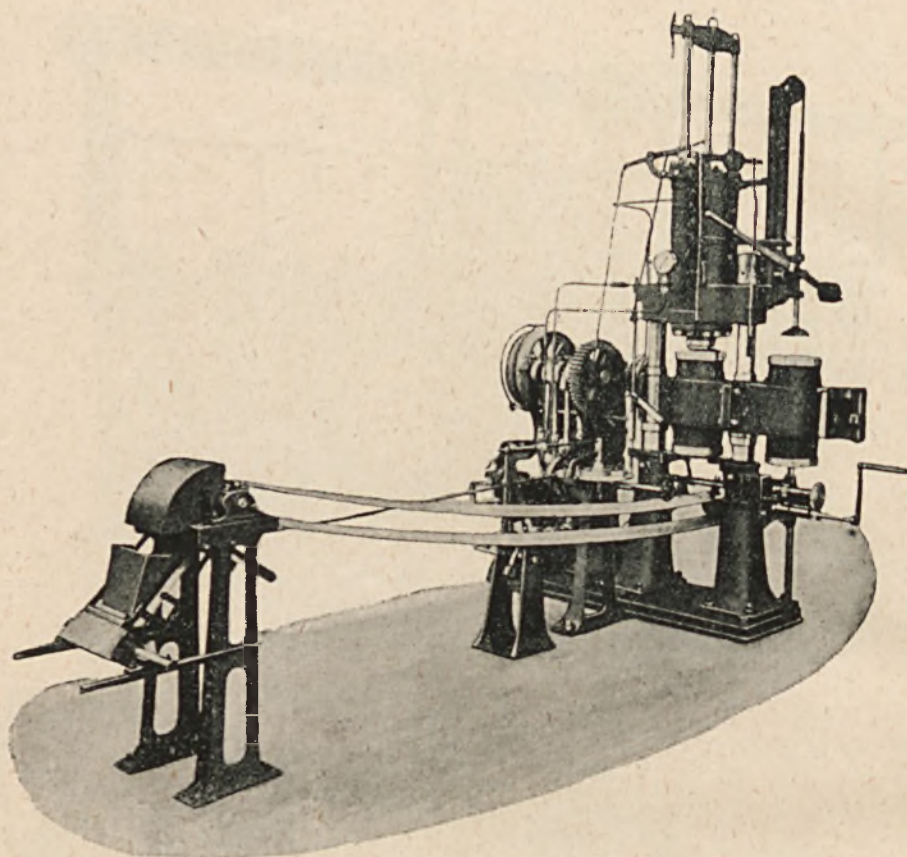
Rys. 28. Koryto do mieszania.



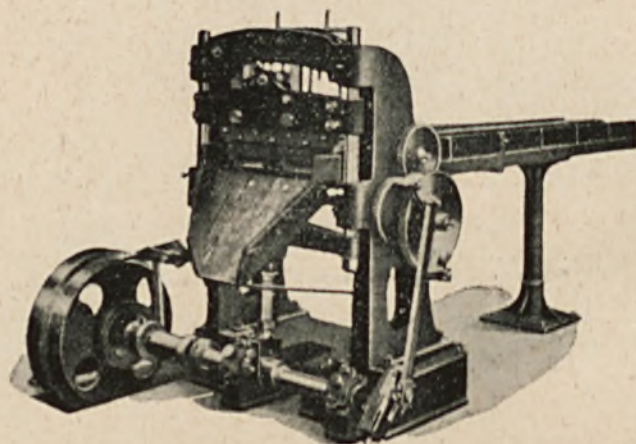
Rys. 29. Alkoholizacja pod ciśnieniem.



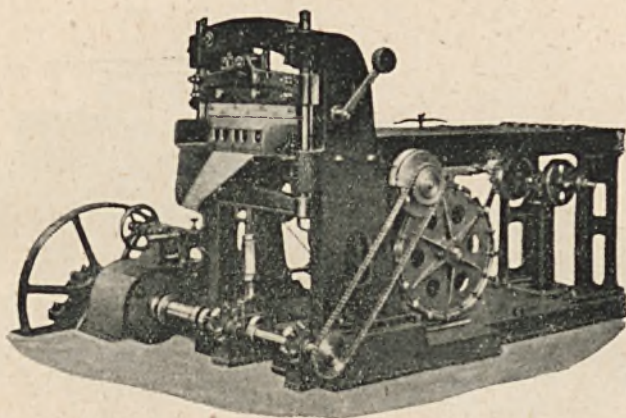
Rys. 30. Ugniatarka.



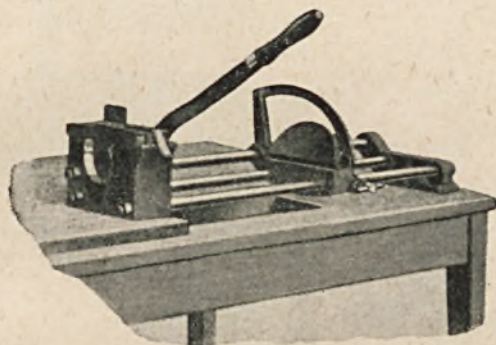
Rys. 31. Prasa dla prochu nitrocelulozowego.



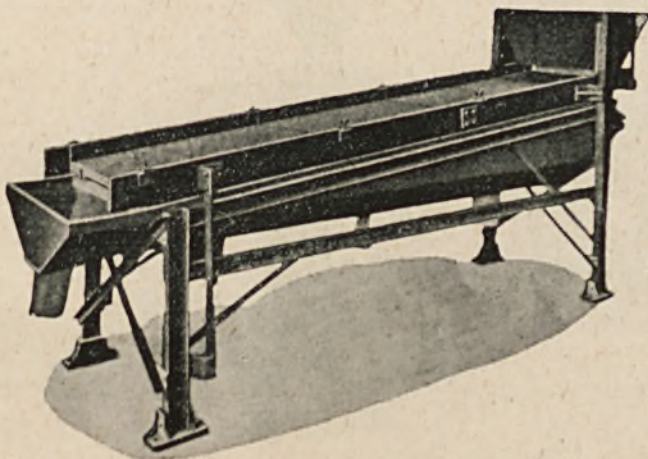
Rys. 32. Krajalnica prochu karablnowego.



Rys. 33. Krajalnica dla prochu armatniego.



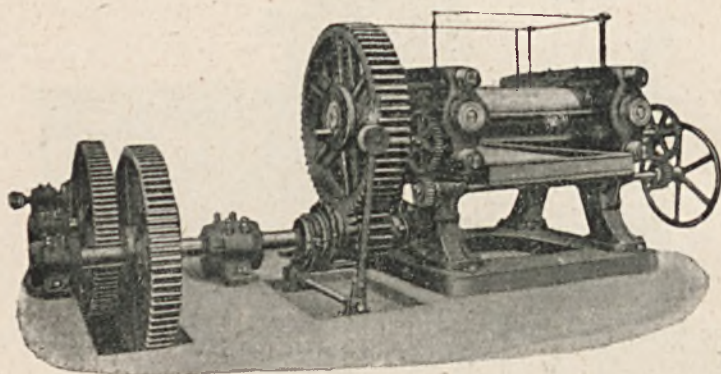
Rys. 34. Krajalnica ręczna prochu armatniego,



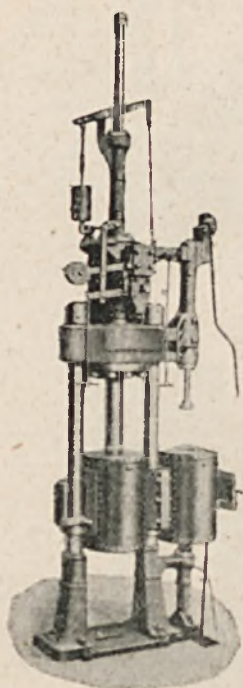
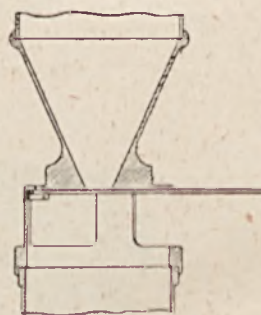
Rys. 35. Sito dla prochów.

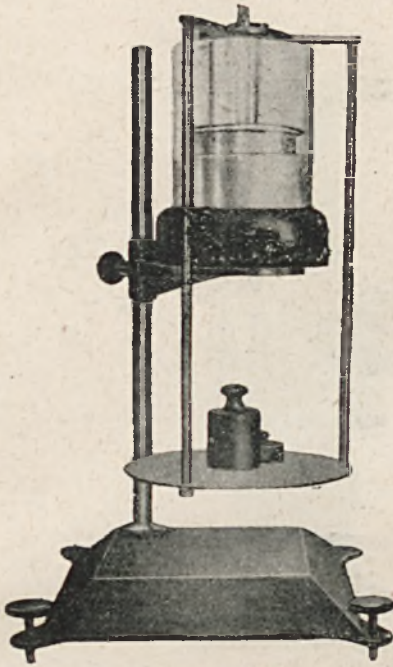


nr. 633

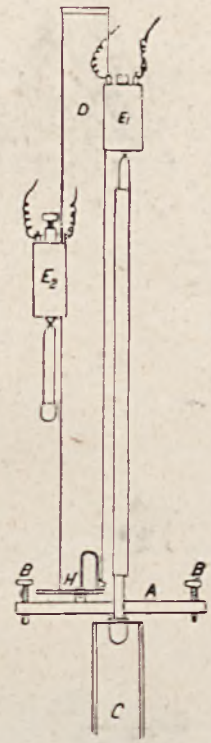


Rys. 36. Walce dla ballistytu.

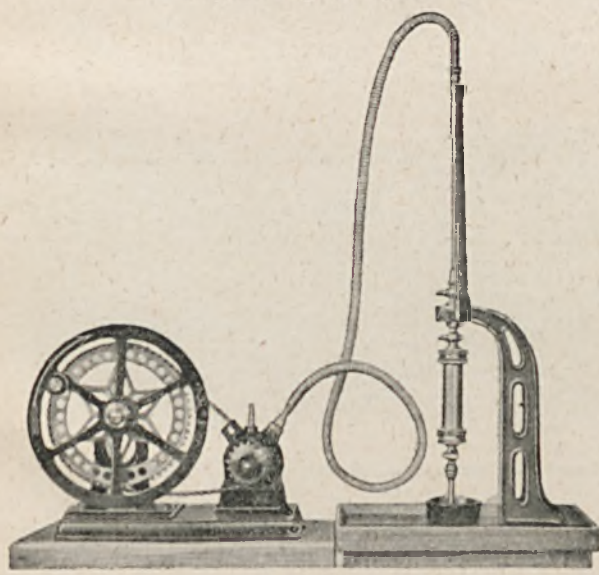
Rys. 37.
Prasa dla ballistytu.Rys. 38.
Naczynie litrowe.



Rys. 39. Waga Bode'gc.



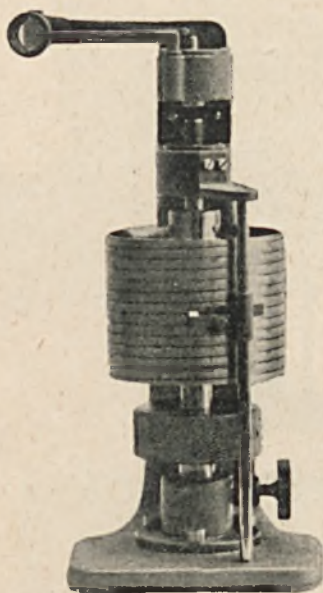
Rys. 41.
Chronograf
„Le Boulanger“.



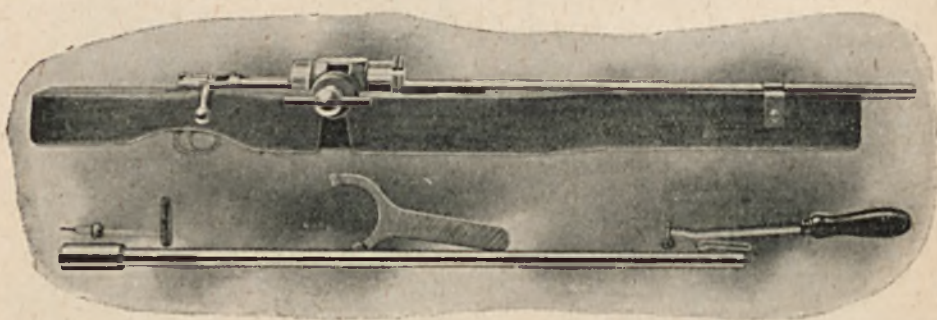
Rys. 40. Gęstościomierz Branchi'ego.



nr. 633



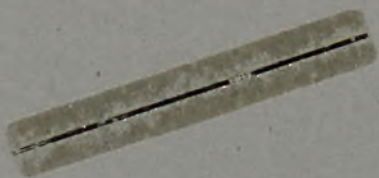
Rys. 42. Bęben do mierzenia zgniecenia kreszerów.



Rys. 43. Karabin do mierzenia ciśnienia podczas strzału.



nr. 633



BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

NP. 0633



400000000102420

NP.
Politechn