

optymalny moment w stosunku do temperatury i czasu trwania moczenia, w którym włókno przyjmuje najwięcej barwnika z roztworu.

Panu Profesorowi Doktorowi Antoniemu Gałęckiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu i udzielanie cennych rad i wskazówek w ciągu mej pracy.

Równocześnie serdecznie dziękuję Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za umożliwienie mi kupna potrzebnego do mej pracy autoklawu.

LITERATURA.

- 1) M. Lüdtkke, Ann. Chim. **466**, 35 (1928).
- 2) J. Wiertelak, Arch. chem. farm. **2**, 27 (1934).
- 3) T. P. Haughey, Pat. amer. 1814155 (1931).
- 4) D. R. Nanji i D. M. Stewart, Pat. amer. 1796718 (1931).
- 5) A. Nowakowski, Prace I-go Polskiego Naukowego Zjazdu Leśniczego. str. 527 (1935).
- 6) R. O. Herzog i W. Jancke, Z. physikal. Chem. **139**, 235 (1928).
- 7) E. Elöd, Z. angew. Chem. **47**, 465 (1935).
- 8) J. Sanders i F. Cameron, Ind. & Chem. **25**, 1371 (1933).
- 9) Nägeli i Schwendener, Das Mikroskop. Lipsk (1877) 422.
- 10) P. Ruggli, Kolloid-Z. **63**, 129 (1933).
- 11) O. Teague i B. B. Buxton, Z. physikal. Chem. **60**, 489 (1907).
- 12) Pelet i Jolivet, Färbeprozess. str. 33.
- 13) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid-Z. **48**, 83 (1929).
- 14) R. Haller, Kolloid-Z. **20**, 127 (1917).
- 15) Wo. Ostwald i A. Quast, Kolloid Z. **51**, 273 (1930).
- 16) R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. tom V. rozdz. I. Der Flachs. Berlin. Verl. Chemie (1932).

- 17) W. Weltzien, Kolloid-Z. **51**, 172 (1930).
- 18) N. J. Duclaux i A. Dobry, Bull. soc. chim. **51**, 1172 (1932).
- 19) F. Bion, Helv. Phys. Acta **1**, 165 (1929).
- 20) G. Wiegner, J. Magasanik i H. Gessner, Kolloid-Z. **30**, 145 (1922).
- 21) R. Auerbach, Kolloid-Z. **34**, 109 (1924).
- 22) R. Auerbach, Kolloid-Z. **29**, 190 (1921).
- 23) W. Weltzien i K. Schulze, Kolloid-Z. **62**, 40 (1933).
- 24) R. Bartunek, Kolloid-Z. **34**, 181 (1924).
- 25) P. Rona i L. Michaelis, Biochem. Z. **103**, 19 (1920).
- 26) J. M. Kolthof, Kol. Pharm. Weekblad **57**, 1510, 1571 (1920).
- 27) A. Lottermoser i W. Hönsch, Kolloid-Z. **57**, 206 (1931).
- 28) R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt i A. v. Gałęcki, Ber. **45**, 579 (1902).
- 29) R. Fürth, Kolloid-Z. **41**, 300 (1927).
- 30) Einstein, Ann. Physik. **17**, 549 (1905).
- 31) R. Auerbach, Kolloid-Z. **35**, 202 (1924).
- 32) A. Lottermoser i A. Csallner, Kolloid-Z. **56**, 324 (1931).
- 33) Freundlich, Kapillarchemie.
- 34) R. O. Herzog, Kolloid-Z. **39**, 102 (1926).

RÉSUMÉ.

1. L'auteur a préparé trois solutions aqueuses, différentes du rouge Congo contenant des particules du colorant de: 1,703; 2,030 et 2,511 μ de diamètre. Cette différence de grandeur des particules du colorant ne semble pas avoir d'effet sur son adsorption par les fibres du lin.
2. Pour faciliter les dosages on a adapté au précipité du rouge Congo par le bleu de méthylène la méthode de flottation.
3. La teinture du lin par le rouge Congo ne présente pas un phénomène d'adsorption pure.
4. Le trempage dans l'eau du lin avant sa teinture influence l'adsorption du colorant par les fibres. Il semble y avoir un optimum de température et de durée du bain d'eau, pour lequel les fibres du lin adsorbent le mieux le colorant.

O wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie

II. Wrażliwość mieszanin.

Sur la sensibilité des explosifs au choc. II. Sensibilité des mélanges.

TADEUSZ URBĄŃSKI

Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 20 stycznia 1936

W dalszym ciągu badań nad wrażliwością materiałów wybuchowych na uderzenie, zbadano czułość szeregu mieszanin dwuskładnikowych, stosując metodę opisaną poprzednio *).

Jednak przed przystąpieniem do opisu uzyskanych przez siebie wyników autor uważał za celowe zebranie spostrzeżeń dotyczących wpływu rozmaitych czynników: chemicznych i fizycznych na wrażliwość na uderzenie (czułość) materiałów wybuchowych.

*) Literatura na końcu pracy.

W ten sposób wyczerpany zostaje opis istniejącego w literaturze materiału doświadczalnego, dotyczącego zagadnienia, które nas interesuje.

Wpływ budowy chemicznej substancji wybuchowych na ich wrażliwość na uderzenie.

Doświadczenia nad rozklasyfikowaniem wszystkich materiałów wybuchowych na grupy według ich wrażliwości na uderzenie pochodzą już z czasów pierwszych badań nad własnościami różnych substancji wybuchowych. Tak więc zauważono wielką wrażliwość

substancji inicjujących, mieszanek chloranowych, estrów kwasu azotowego i małą wrażliwość nitro związków aromatycznych.

Pierwsze systematyczne badania w tym kierunku wykonał Will (2), wprowadzając podział materiałów wybuchowych na kilka grup pod względem ich bezpieczeństwa przy transporcie.

W szczególności, badając wrażliwość na uderzenie, Will podaje klasyfikację na następujące grupy (badano uderzenia 2 kg ciężaru):

Grupa I: substancje wybuchające od uderzenia z wysokości 7 cm i mniejszej. Należy tu większość materiałów wybuchowych inicjujących, nitrogliceryna, pikryniany metali ciężkich. Substancje te są niedozwolone do transportu.

Grupa II: wybuchająca od uderzenia z wysokości 7 — 25 cm. Należy tu bawełna strzelnicza, dynamity.

Grupa III: wysokość 26 — 100 cm. Do tej kategorii zalicza się (uszeregowane w kierunku zmniejszającej się wrażliwości): proch czarny, materiały wybuchowe chloranowe, część nitro związków aromatycznych (np. tetryl, heksyl, kwas pikrynowy), bawełna strzelnicza z 15% wilgoci, proch bezdymny.

Grupa IV: wysokość 100 — 200 cm. Bawełna strzelnicza z 20% wilgoci, amonosaletrane materiały wybuchowe, większość nitro związków aromatycznych (trotyl, trójnitroksylen, trójnitronaftalen).

W przytoczonej już poprzednio pracy Muraoura (1917) (3) znajdujemy również dane, dotyczące wrażliwości na uderzenie wielu substancji i mieszanek wybuchowych.

Na podstawie uzyskanego materiału autor dzieli zbadane materiały wybuchowe na trzy kategorie.

1^o Do pierwszej należą materiały wybuchowe bardzo wrażliwe na uderzenia (np. materiały wybuchowe inicjujące oraz chloranowe mieszanki i pentryt). Charakteryzuje je to, że niewielka zmiana wysokości powoduje już dużą zmianę procentowej liczby wybuchów — krzywa S na rycinie 2 (praca poprzednia) ma bieg bardzo stromy.

2^o W grupie drugiej, charakteryzującej się biegiem krzywej bardziej stromym znajdujemy: proch czarny, bawełnę strzelniczą i najwrażliwsze z pośród nitro związków aromatycznych — tetryl, czteronitroanilinę i sześciinitrodwufenyloaminę.

3^o Do grupy trzeciej należy większość nitro związków aromatycznych, jak również sznajderyt. Charakterystyczny dla tej grupy jest bieg krzywej S, która wykazuje, że po dojściu do wysokości, przy której mamy 50% wybuchów, dalsze zwiększenie wysokości nie powoduje widocznego wzrostu procentowej liczby wybuchów.

W związku z tem autor sądzi, że w przypadku tych materiałów wybuchowych określenie wyłącznie tylko wysokości, przy której następuje 50% wybuchów nie daje właściwego obrazu wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie: należy wyznaczyć całokształt zależności zachowania się materiału wybuchowego przy różnych wysokościach, zmieniając wysokość co 10 cm albo zgrubsza co 20 cm. Jak dalece ważna jest znajomość krzywej, widać z przypadku sznajderytu: część krzywej, wyrażająca prawdopodobieństwo 50% wybuchów jest ściśle pozioma.

Z pośród dalszych obserwacji Muraoura zasługują na szczególną uwagę następujące: trójnitroksylen jest bardziej wrażliwy, zaś trójnitroanizol jest mniej wrażliwy niż trójnitrotoluen. Niewielka domieszka piasku (0,5%) do substancji względnie mało wrażliwej (np. trotyl) wystarcza, aby substancję tę zamienić w ciało bardzo wrażliwe (zbliżone pod tym względem do szedytu).

C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep (4) badając własności całego szeregu nitro związków aromatycznych, przeważnie wysokonitrowanych amin, określają również wrażliwość na uderzenie, posilując się zwykłym kafarkiem; stosują przytem tetryl jako materiał wybuchowy wzorcowy.

Autorzy wyprowadzają wniosek, że wprowadzenie grupy metylo-nitro-aminowej oraz czwartej grupy nitrowej podwyższa wyraźnie wrażliwość na uderzenie, natomiast wprowadzenie grupy aminowej obniża tę wrażliwość. Podstawienie w grupie fenolowej wodoru metylem lub etylem również znacznie zmniejsza wrażliwość.

Poza naturą samej grupy, jej ruchliwość również wpływa na wzrost wrażliwości na uderzenie. Wskutek tego aminotrójnitrofenylo-metylonitroamina jest bardziej wrażliwa niż tetryl pomimo obecności grupy aminowej. Większa wrażliwość wywołana jest większą ruchliwością grupy metylo-nitro-aminowej w pierwszym z tych połączeń. Przesunięcie grupy NO_2 z położenia symetrycznego w niesymetryczne, a więc bardziej ruchliwe, zdaje się powiększać wrażliwość substancji na uderzenie, jak to można sądzić z porównania dwóch sześciinitrodwufenyloamin (2,4,6-2,4,6 i 2,4,6-2,3,4).

Z pomocą opisanego poprzednio urządzenia Rottera wykonano w Arsenale w Woolwich szereg oznaczeń wrażliwości różnych substancji wybuchowych (5).

Zgodnie z temi danymi, zwiększenie liczby grup NO_2 w pierścieniu benzenowym zwiększa wrażliwość na uderzenie. Wprowadzenie grupy OH w trójnitrowych pochodnych również zwiększa ich wrażliwość. Wreszcie niesymetryczne rozmieszczenie grup

NO_2 w trójnitrotoluenie powoduje zwiększenie wrażliwości na uderzenie.

Na większą czułość β -trójnitrotoluen, a mniejszą α - w porównaniu do γ -trójnitrotoluen wskazywał już Will (6). Wszystkie te spostrzeżenia zgadzają się między sobą.

Pozatem wydaje się, że istnieje pewien związek między wrażliwością podobnych związków wybuchowych, a ciepłem ich tworzenia się. Według badań W. E. Garnera i C. L. Abernethy (7) mamy następujące ciepła tworzenia się izometrycznych trójnitrotoluenów:

izomer	kal	Wrażliwość na uderzenie według Robertsona (5)
2,4,6	-- 10,2	115
2,3,5	-- 7,1	108
2,3,6	-- 5,6	111
2,4,5	-- 5,3	102
3,4,5	-- 2,8	102
2,3,4	-- 2,0	92

Im bardziej egzotermiczne jest połączenie, tem mniejszą wykazuje wrażliwość na uderzenie. Endotermiczny β -trójnitrotoluen jest najwrażliwszy.

Z drugiej strony badania Wöhlera i Martina (8) doprowadzają do spostrzeżenia, że wrażliwość zbadanych przez nich materiałów inicjujących nie zawsze idzie w parze z termochemicznymi ich własnościami, t. j. ciepłem tworzenia się. Porównanie czułości poszczególnych materiałów inicjujących było tu jednak utrudnione ze względu na duże różnice własności fizycznych (postać krystaliczna, wielkość, twardość i elastyczność kryształów i t. p.), które maskowały subtelne różnice czułości.

Najbardziej szczegółowe badania nad wpływem budowy nitrozwiązków aromatycznych na ich wrażliwość wobec uderzenia dokonał z pomocą udoskonalonej przez siebie metody Wöhler i Wenzelberg (9).

Ogólny wniosek autorzy streszczają w sposób następujący: wrażliwość nitropochodnych benzenu zwiększa się w miarę zwiększenia liczby grup podstawionych w benzenie i jego homologach. Rodzaj i pozycja grup nie ma większego znaczenia, jedynie grupa metylowa ma mniejszy wpływ niż inne.

Pozatem między wrażliwością na uderzenie, a siłą materiału wybuchowego zależność jest bardzo luźna, podobna do tej, jaka istnieje między szybkością reakcji, a swobodną energią.

Oto kilka najważniejszych spostrzeżeń dokonanych przez autorów:

Najmniej wrażliwym nitrozwiązkiem jest dwunitrobenzen. Przejście od dwu i trójnitro pochodnych benzenu do dwu i trójnitro pochodnych toluenu, ksylenu, mezytylenu łączy

się ze wzrostem czułości. To samo dotyczy przejścia od pochodnych benzenu do pochodnych fenolu, rezorcyny, pochodnych chloru i dwuchlorobenzenu, pochodnych aniliny. Wprowadzenie nowej grupy $-\text{NO}_2$ powoduje wzrost czułości.

Przy jednakowej liczbie ogólnej grup podstawionych czułość jest mniej więcej jednakowa.

Tak więc dwunitro-chlorobenzen, -anilina, -fenol, -anizol i trójnitrobenzen wykazują mniej więcej jednakową czułość. Dwunitro-dwuchlorobenzen, dwunitrorezorcyna, trójnitroanilina i trójnitrotoluen są substancjami o mniej więcej jednakowej czułości.

Wreszcie Wöhler i Wenzelberg spostrzegają nieco większą wrażliwość niesymetrycznych połączeń (dwu i trójnitrotoluenów, dwunitrofenoli), co potwierdza poprzednio dokonane spostrzeżenia innych autorów.

Wpływ czynników fizycznych.

a) Ilość badanej substancji — wpływ ten był podany już poprzednio (1).

b) Stan skupienia — w stanie ciekłym substancje są bardziej wrażliwe na uderzenie niż w stanie stałym. Brak tu jednak bliższych danych doświadczalnych. Częściowo można to przypisać wyższej temperaturze używanej przy badaniu ciekłych substancji w porównaniu do stałych. Obserwacja ta jest oparta na przykładzie nitrogliceryny: ciekła nitrogliceryna jest bardziej wrażliwa na uderzenie niż zestalona, co zgodnie zauważa szereg autorów: Nobel (10), Mowbray (11), Beckerhinn (12), Hess (13), Will (14), Hackel (15).

c) Silne sprasowanie może wywołać zmniejszenie czułości materiału wybuchowego. Fakt ten znany jest szczególnie fabrykantom spłonek zapalających. Ścisłej danych w literaturze brak.

d) Budowa krystaliczna. Na przykładzie nitrogliceryny stwierdzono rozmaite wrażliwość dwóch odmian krystalicznych tej substancji. Hibbert (16) podaje, że postać nietrwała (o t. t. 20°) jest nieco mniej czuła niż postać trwała (t. t. $13,20^\circ$). Potwierdzenie tego spostrzeżenia dał ostatnio Hackel (15) w pracy nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny*).

e) Wielkość kryształów, stopień ich rozdrobnienia ma bardzo duży wpływ na czułość substancji wybuchowych. Już Lenze (17) podaje, że w przypadku kwasu pikrynowego najczulszą okazała się substancja stopiona i następnie sproszkowana; najmniej czułą — substancja grubokrystaliczna. Snitko (18) potwierdza te spostrzeżenia na przykładzie trotylu i tetrylu.

*) Praca wykonana w Zakładzie Technologji Materiałów Wybuchowych Politechniki Warszawskiej.

Przeciwnie Wenzelberg (19) znajduje, że w przypadku nitrozwiązków takich jak: trotyl, kwas pikrynowy, trójnitrorezorcyna, chlorek pikrylu, dwunitrofenol, niema wyraźnej różnicy między czułością substancji drobno sproszkowanej i gruboziarnistej.

Wpływ wielkości kryształów jest zato wyraźnie widoczny w przypadku substancji bardzo czułych np. materiałów inicjujących. Jest on przytem odwrotny do zanotowanego wyżej.

Tak więc np. Wöhler (20) znajduje, że zwiększenie wielkości kryształów azotku ołowiu powoduje wzrost czułości. Kryształy azotku rtęci długości 3 mm grubości 0,25 mm wybuchają przy przełamaniu lub od dotknięcia piórkiem. Kryształy mniejsze, grubości 0,1 mm wybuchają dopiero od uderzenia ciężaru 0,600 kg z wysokości 65 mm. Bardzo drobny pył potrzebuje już wysokości 200 mm.

Różnice wielkości kryształów azotków rozmaitych metali utrudniały też porównywanie wrażliwości ich na uderzenie i uzależnianie jej od wewnętrznej energii substancji, co też Wöhler zaznacza w swych badaniach.

f) Wpływ temperatury na czułość był zanotowany już w 1894 przez Cronquista (21), który z pomocą prymitywnego kalfarka, znajduje nieco większą czułość nitrogliceryny w 15° niż w 30°.

Według Gody (22) dla nitrogliceryny: w 16° potrzeba 0,2 kgm, w 94° — 0,1 kgm, w 182° wystarczy bardzo lekkie uderzenie.

Bardziej szczegółowe dane przytacza Will (23) dla szeregu nitroglicerynowych materiałów wybuchowych: dynamitu okrzemkowego, żelatyny wybuchowej, dynamitu żelatynowego. Lenze (17) znajduje taksamo, że *Donaryt* wybuchu w 30 — 40° pod wpływem słabszego uderzenia, niż w 12—14°.

Taylor i Weale (24) zbadali zależność czułości piorunianu rtęci oraz tetrazenu od temperatury, znajdując następujące dane: Piorunian rtęci wybuchu w 37° od pracy 46 uncyj. cal, a w 157,5° od — 10 uncyj. cal. Tetrazen wybuchu w 15° od pracy 76, a w 113° od — 20 uncyj. cal.

g) 1. Wpływ domieszek nieczynnych pod względem wybuchowym.

Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że domieszka substancji twardych, utworzonych z ziaren o ostrych krawędziach (piasek, szkło mielone, wiórki metalu) w bardzo znacznym stopniu zwiększa czułość materiałów wybuchowych na bodźce mechaniczne — uderzenie i tarcie, co znalazło też praktyczne zastosowanie przy sporządzaniu mas służących do napełniania spłonek zapalających, wybuchających pod wpływem uderzenia oraz zapalników tarcowych, działających pod wpływem tarcia.

Brunswig (25) podaje, że dwunitroftalen nie wybuchu od uderzenia ciężaru 2 kg, padającego z wysokości 2 m; jeżeli do substancji tej dodać 10% ostrego piasku — wówczas wybuch częściowy następuje pod wpływem uderzenia z wysokości 70 cm.

Snitko (26) przytacza następujące wyniki badań dokonanych w Akademii Artyle-ryjskiej (w Z. S. R. R.) na trotylu, zawierającym piasek:

zawartość piasku	% wybuchów od uderzenia 10 kg z wysokości 25 cm
0,01 — 0,05%	6%
0,10 — 0,15%	20%
0,20 — 0,25%	29%

Taksamo dodanie sproszkowanych metali, szczególnie cynku, cyny i ołowiu do prochu czarnego zwiększa jego czułość.

Istnieją również substancje niewybuchowe, których domieszka powoduje zmniejszenie czułości materiałów wybuchowych. Do substancji tych, zwanych pospolicie „flegmatyzatorami” należą takie jak parafina, waselina, воск, tłuszcze roślinne i zwierzęce, sole wyższych kwasów tłuszczowych, ciecze takie jak woda, alkohol, gliceryna i t. p. Niektóre z nich znalazły zastosowanie praktyczne.

Tak więc trotyl z woskiem japońskim kwas pikrynowy z parafiną stosowany jest do napełniania pocisków przeciwpancernych, których ładunek kruszący powinien odznaczać się bardzo małą wrażliwością na uderzenie.

Bawełna strzelnicza z zawartością 20—30% wody uznawana jest za bezpieczną w transporcie, a bawełna kolodjonowa może być dopuszczona do przewozu kolejowego, o ile zawiera taką samą ilość alkoholu metylo-owego lub etylowego i t. p.

g) 2. Wpływ domieszek czynnych.

Pomimo, że w praktyce stosujemy prze-ważnie mieszanki materiałów wybuchowych, a nie czyste substancje, badania systematyczne takich mieszanek są bardzo nieliczne. W szczególności badania wrażliwości na uderzenie w zależności od składu mieszanek nie były zupełnie dokonane.

Spotykamy jedynie drobne wzmianki w tym zakresie. Tak więc Cronquist (21) znalazł, że mieszanina ciekłej gliceryny z krystaliczną posiada większą czułość, niż każdy z tych składników osobno. Badania wykonane przez *Chemisch Technische Reichsanstalt* (27) wykazały, że mieszanina 80% pentrytu z 20% nitrogliceryny jest bardziej wrażliwa na uderzenie, niż czysty pentryt.

Celem pracy niniejszej było uzupełnienie istniejącej luki w literaturze i określenie czułości szeregu mieszanek, utworzonych z rozmaitych składników — przedewszystkiem wybuchowych.

Część doświadczalna.*)

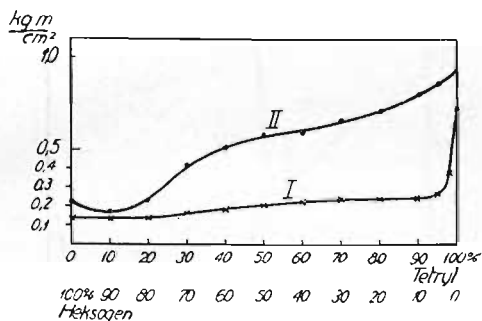
Przy wykonywaniu doświadczeń autor stosował metodę dokładnie opisaną w pracy poprzedniej (1).

Przyrządzenie mieszanin badanych było dokonywane w ten sposób, że odważone ilości składników mieszano i rozcierano dokładnie w moździerzu aż do osiągnięcia jednolitej masy, utworzonej z ziarenek średnicy od 0,1 do 0,2 mm, poczem wstawiano je do eksykatora na 1 dzień.

Badanie polegało przede wszystkim na określeniu czułości kilku nitrowiązków aromatycznych pod wpływem dodawania do nich heksogenu i pentrytu. Pozatem zbadano czułość mieszanin heksogenu z saletrą potasową oraz chlorkiem potasu.

I. Nitrowiązki z heksogenem.

1. Mieszaniny tetrylu i heksogenu (tablica 1, rycina 1.).



Rycina 1.

Na rysunku podane są dwie krzywe: dolna — I wyraża zależność minimalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 10% wybuchów, od składu mieszanek; górna — II wyraża zależność maksymalnej pracy, dającej prawdopodobieństwo 50% wybuchów od składu mieszanek.

Na wszystkich dalszych wykresach zachowujemy te same oznaczenia.

Bieg obu krzywych jest bardzo charakterystyczny i jak się okazuje wspólny wszystkim zbadanym mieszanekom nitrowiązków z bardziej czułymi substancjami wybuchowymi — heksogenem, pentrytem i nitroerytrytem.

Rozpatrzmy szczegółowo przypadek podany na rycinie 1. Dodanie do heksogenu substancji wybuchowej mniej czułej, jaką jest tetryl, powoduje niezwykle ciekawe zjawisko początkowo wyraźnego wzrostu czułości, charakteryzującego się minimum krzywej II przy zawartości 10% tetrylu. Zarazem obydwie krzywe: II i I zbliżają się do siebie bardzo, co świadczy o tem, że krzywa S, (Muraoura)*) wyrażająca procentową liczbę wy-

buchów, zależną od pracy uderzenia jest krzywą bardzo stromą i minimalne zwiększenie pracy powoduje bardzo znaczne zwiększenie prawdopodobieństwa wybuchów.

Dalsze zwiększenie zawartości tetrylu zmniejsza czułość mieszanki, jednocześnie krzywe II i I stopniowo oddalają się od siebie, co jest identyczne ze zmniejszeniem kąta pochylenia krzywej S.

Bardzo charakterystyczne (w innych mieszanekach występuje ono silniej) jest zagięcie obu krzywych w pobliżu zawartości 50—60% tetrylu. W przypadku krzywej I zagięcie jest słabe, w przypadku krzywej II — silniejsze.

Badając bieg obu krzywych od strony czystego tetrylu znajdujemy, że dodanie niewielkiej ilości heksogenu powoduje raptowny spadek czułości, wyrażony krzywą I, natomiast krzywa II wyraża spadek względnie łagodny.

Linia S czystego tetrylu jest znów znacznie bardziej stroma niż mieszanek, zawierających nieznaczne ilości heksogenu. Obydwie krzywe składają się z trzech części. Tak więc krzywa II w części odpowiadającej mieszanekom od 0 do 30% tetrylu odpowiada dużej wrażliwości (wrażliwości czulszego składnika); w granicach zawartości 30—80% mamy wrażliwość średnią, wreszcie dla mieszanek zawierających 80—100% tetrylu znajdujemy wrażliwość mniej czułego składnika. W innych mieszanekach istnienie tych trzech części krzywej II jest bardziej wyraźne.

W przypadku krzywej I znajdujemy zasadniczo te same trzy odcinki, jednak granice ich są wyraźnie przesunięte w kierunku większych ilości tetrylu (0—50%, 50—95%, 95—100%).

2. Mieszaniny kwasu pikrynowego z heksogenem — badanie wykonane przy współudziale Dr. Zb. Kapuścińskiego (tablica 2, rycina 2).

Znajdujemy zasadniczo ten sam bieg krzywych co i na rycinie 1, jedynie znacznie mniej wyraźnie występuje zagięcie krzywej II w pobliżu 50%-wych mieszanek. Pozatem dostrzegamy: zwiększenie czułości heksogenu przez dodanie do niego kwasu pikrynowego w ilości do 15%, oraz bardzo silne zwiększenie czułości kwasu pikrynowego przez dodanie do niego 10% heksogenu.

Podobnie jak w przypadku mieszanin tetrylu z heksogenem tak i tutaj krzywa S (Muraoura) jest bardzo stroma w pobliżu 90% heksogenu, następnie pochyła się coraz silniej ku osi, wyrażającej pracę uderzenia. W przypadku czystego kwasu pikrynowego kąt pochylenia jest znacznie mniejszy, niż w przypadku wszelkich mieszanek tej substancji z heksogenem.

*) Referowana w Towarzystwie Wojskowo Technicznym dn. 9/XI-35 r.

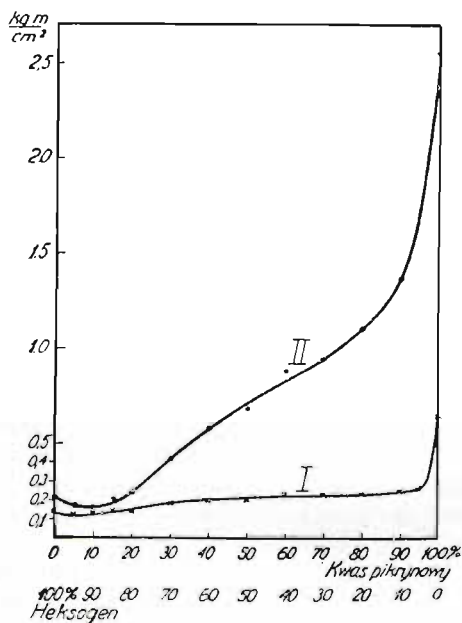
*) Patrz rycina 2 poprzedniej pracy¹⁾.

3. Mieszaniny trójnitrotoluenu z heksogenem. (tablica 3, rycina 3).

Na obydwu krzywych dostrzegamy wyjątkowo wyraźne zagięcie w pobliżu 50%-wej mieszanki. Dzięki temu podział krzywych na trzy odcinki jest bardzo ułatwiony: przy zawartości trotylu poniżej 30% mieszanki mają wrażliwość zbliżoną do heksogenu; mieszanki o zawartości 40—90% trotylu wykazują wrażliwość pośrednią między trotylem a heksogenem, przyczem przejście od mieszanek zawierających 30% trotylu do zawierających 45% charakteryzuje się raptownym skokiem wrażliwości.

Przy przejściu od mieszanek bogatych w trotyl (ponad 90%) do czystego trotylu znajdujemy znów raptowne zmniejszanie wrażliwości.

Podobnie jak w poprzednich mieszaninach, dodanie małego trotylu do hekso-



Rycina 2.

geny powoduje uczulenie heksogenu. Dodanie znów heksogenu do trotylu powoduje raptowne zwiększenie czułości (krzywa I i II).

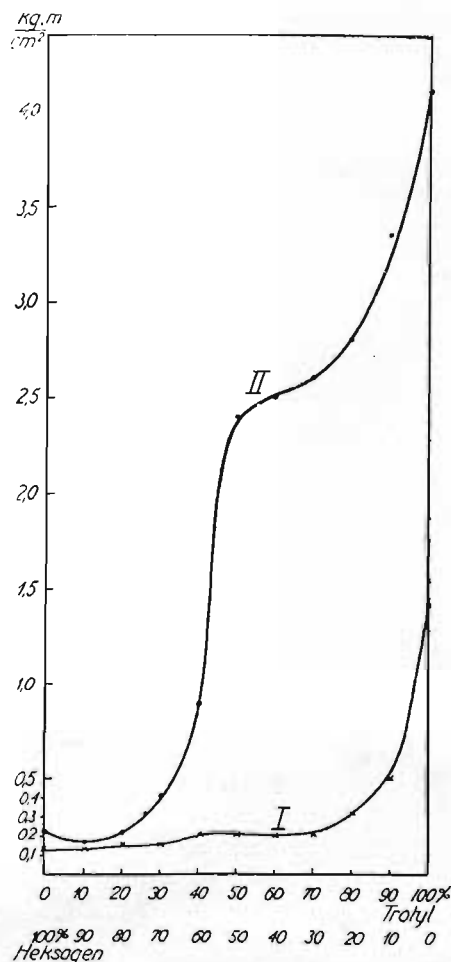
II. Nitrozwiązki z pentrytem.

4. Mieszaniny tetrylu z pentrytem (tablica 4, rycina 4).

Zasadniczy kształt krzywych nie odbiega od podanych poprzednio. Różnica między układem tetryl—pentryt, a układem tetryl—heksogen polega głównie na większym obszarze mieszanek o dużej czułości. Obszar ten ogarnia mieszaniny zawierające do 40% pentrytu, przyczem mieszanki zawierające 10—20% tetrylu są czulsze niż czysty pentryt.

Obszar przejściowy średniej czułości zawarty jest między mieszankami o 50—90%

trotylu. Podobnie jak w poprzednio opisywanych przypadkach, dodanie pentrytu do tetrylu wywołuje raptowne zwiększenie czułości, co widoczne jest jednakowo wyraźnie na obu krzywych: I i II.

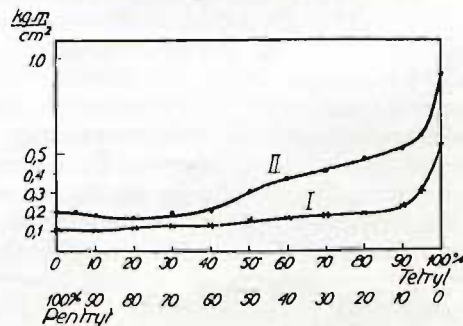


Rycina 3.

5. Mieszaniny trotylu z pentrytem. (tablica 5, rycina 5).

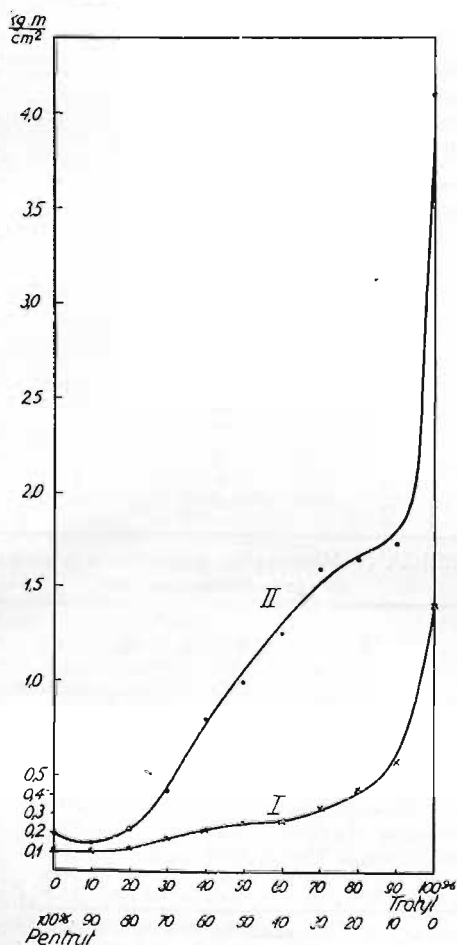
Bieg krzywej I i II przypomina ogromnie przypadek mieszanin kwasu pikrynowego z heksogenem.

Podobnie jak i tam mamy łagodne przejście (krzywa II) od mieszanek bardzo czułych do mieszanek średniej czułości. Poza-



Rycina 4.

tem obserwujemy te same zjawiska, co i w poprzednich układach: gwałtowny spadek czułości trotylu pod wpływem dodania niewielkich ilości pentrytu, uczulenie pentrytu przez dodanie do niego trotylu.

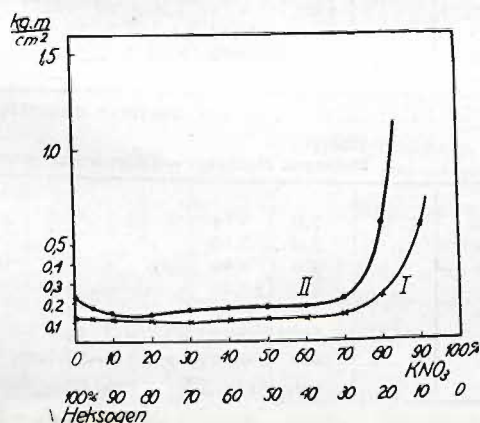


Rycina 5.

III. Substancja wybuchowa znośnikiem tlenu.

6. Mieszaniny heksogenu z saletą potasową (tablica 6, rycina 6).

Obserwacje są tu podobne do poprzednich. Dodanie salety potasowej uczula heksogen na bardzo dużej przestrzeni, obejmującej mieszanki, zawierające do 60% salety potasowej, co uwydatnia się widocznie na obu krzywych — I i II.



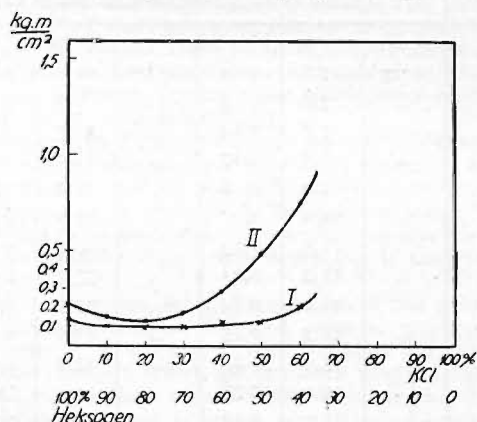
Rycina 6.

ksogen na bardzo dużej przestrzeni, obejmującej mieszanki, zawierające do 60% salety potasowej, co uwydatnia się widocznie na obu krzywych — I i II.

IV. Substancja wybuchowa z solą niewybuchową.

7. Mieszaniny heksogenu z chlorem potasu. (tablica 7, rycina 7).

Uczulenie heksogenu jest tutaj również bardzo silne, jednak obejmuje nieco węższy obszar, co się tłumaczy pewnego rodzaju



Rycina 7.

flegmatyzującym działaniem większych ilości chlorku potasu, wskutek czego również mieszanki o zawartości heksogenu mniejszej niż 40% wybuchają od uderzenia z dużym trudem i bardzo nierównomiernie.

Streszczenie.

Stosując metodę kafarową badania czułości materiałów wybuchowych z pewnymi wprowadzonymi poprzednio (1) ulepszeniami, dającymi dokładność pomiarów do 10% autor zbadał wrażliwości na uderzenie szeregu mieszanek, składających się z pentrytu lub heksogenu z jednej strony a rozmaitych nitrowiązków aromatycznych, nośnika tlenu lub soli niewybuchowej z drugiej strony.

Badanie te doprowadziły do spostrzeżeń następujących:

1) Mieszaniny dwóch substancji wybuchowych o niejednakowej wrażliwości wykazują wrażliwość zależną od składu mieszanin. Obserwujemy przytem, że mieszaniny bogate w składnik wrażliwszy są zbliżone pod względem wrażliwości do tego składnika; mieszaniny o równych ilościach obu składników lub bogatsze w składnik mniej wrażliwy, wykazują wrażliwość średnią, leżącą między wrażliwościami obu składników. Przejście od wrażliwości mieszanek bardziej wrażliwych do mniej wrażliwych charakteryzuje się dosyć wyraźnym przeskokiem (nieciągłością).

2) Jeżeli do substancji takich jak heksogen i pentryt doda się substancji wybuchowej

TABLICA 1.
Mieszaniny heksogenu z tetrylem
Melanges: Hexogène—Tetryl

Skład mieszanin % wagowe heksogenu	I Min. praca dająca 10% wybuchów Travail minimum produisant 10% d'explosions					II Maks. praca dająca 50% wybuchów Travail maximum produisant 50% d'explosions						
	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kg m/cm ²	Travail	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
Melanges: % d'hexo- gène en poids:												
100	2 kg		7,0		0,14		2 kg		11,0		0,22	
90	„		7,0		0,14		„		7,5		0,15	
80	„		7,0		0,14		„		11,5		0,23	
70	„		8,5		0,17		„		21,0		0,42	
60	„		9,0		0,18		„		25,5		0,51	
50	„		10,0		0,20		„		29,0		0,58	
40	„		11,5		0,23		„		29,0		0,58	
30	„		12,0		0,24		„		33,0		0,66	
20	„		12,0		0,24		„		35,5		0,71	
10	„		12,5		0,25		„		40,0		0,80	
5	„		13,0		0,26		„		43,0		0,86	
2	„		19,0		0,38		„		—		—	
0	„		28,0		0,56		„		46,0		0,92	

TABLICA 2: Mieszaniny heksogenu z kwasem pikrynowym
Melanges: Hexogène—acide picrique

	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2 kg		7,0		0,14	
95	"		6,0		0,12	
90	"		7,0		0,14	
85	"		7,0		0,14	
80	"		7,0		0,14	
70	"		9,5		0,19	
60	"		10,0		0,20	
50	"		10,5		0,21	
40	"		12,0		0,24	
30	"		12,0		0,24	
20	"		12,0		0,24	
10	"		13,0		0,26	
5	"		13,0		0,26	
0	"		32,0		0,64	
						10 kg 35,0 2,55

TABLICA 3: Mieszaniny heksogenu z trotylem
Melanges: Hexogène—Tolite

	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2 kg		7,0		0,14	
90	"		7,0		0,14	
80	"		8,5		0,17	
70	"		8,0		0,16	
60	"		11,0		0,22	
50	"		11,0		0,22	
40	"		11,0		0,22	
30	"		11,0		0,22	
20	"		17,0		0,34	
10	"		26,0		0,52	
0	10 kg		20,0		1,40	
						2 kg 11,0 0,22
						" 8,0 0,16
						" 10,5 0,21
						" 21,0 0,42
						5 kg 30,0 0,95
						10 kg 32,0 2,40
						" 34,0 2,50
						" 36,0 2,60
						" 39,0 2,80
						" 44,0 3,35
						" 55,0 4,10

TABLICA 4.
Mieszaniny pentrytu z tetrylem
Melanges: Penthrite—Tetryl

Skład mieszanin % pentrytu Melanges: % de pentrite en poids	I Min. praca dająca 10% wybuchów Travail minimum produi- sant 10% d'explosions					II Maks. praca dająca 50% wybuchów Travail maximum produi- sant 50% d'explosions				
	CieŜazar kg	Poids	Wysokość spadku cm Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail	CieŜazar kg	Poids	Wysokość spadku cm Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2	kg	5,5	0,11		2	kg	10,0	0,20	
95	„		—	—		„		10,0	0,20	
90	„		5,5	0,11		„		8,5	0,17	
80	„		6,0	0,12		„		8,0	0,16	
70	„		6,5	0,13		„		10,0	0,20	
60	„		6,5	0,13		„		10,0	0,20	
50	„		8,0	0,16		„		15,5	0,31	
40	„		9,0	0,18		„		18,5	0,37	
30	„		9,0	0,18		„		20,5	0,41	
20	„		10,0	0,20		„		24,0	0,48	
10	„		11,5	0,23		„		26,0	0,52	
5	„		15,0	0,30		„		30,0	0,60	
0	„		28,0	0,56		„		46,0	0,92	

TABLICA 5: Mieszaniny pentrytu z trotylem
Melanges: Penthrite—Tolite

	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2 kg		5,5		0,11	
90	"		5,5		0,11	
80	"		6,0		0,12	
70	"		9,0		0,18	
60	"		11,0		0,22	
50	"		13,0		0,26	
						5 kg 30,0 0,95*)
40	"		13,0		0,26	
30	"		17,0		0,34	
20	"		22,0		0,44	
10	"		29,0		0,58	
0	10 kg		20,0		1,40	
						10 kg 55,0 4,10

TABLICA 6: Mieszaniny heksogenu z saletką potasową
Melanges: Hexogène—Nitrate de potassium

	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2 kg		7,0		0,14	
95	"		6,5		0,13	
90	"		6,0		0,12	
80	"		6,0		0,12	
70	"		5,0		0,10	
60	"		6,0		0,12	
50	"		6,0		0,12	
40	"		6,0		0,12	
30	"		7,0		0,14	
20	"		12,0		0,24	
10	"		30,0		0,60	
						2 kg 11,0 0,22
						" 9,5 0,19
						" 7,0 0,14
						" 6,5 0,13
						" 8,0 0,16
						" 8,5 0,17
						" 8,5 0,17
						" 9,0 0,18
						" 11,0 0,22
						" 31,0 0,62

TABLICA 7: Mieszaniny heksogenu z chlorkiem potasu
Melanges: Hexogène—Chlorure de potassium

	Ciężar kg	Poids	Wysokość spadku cm	Hauteur de chute	Praca kgm/cm ²	Travail
100	2 kg		7,0		0,14	
90	"		5,0		0,10	
80	"		5,0		0,10	
70	"		5,0		0,10	
60	"		6,0		0,12	
50	"		6,0		0,12	
40	"		10,0		0,20	
						2 kg 11,0 0,22
						" 8,0 0,16
						" 6,5 0,13
						" 9,0 0,18
						" 14,0 0,28
						" 24,5 0,49
						" 37,0 0,74

*) Przeciętnie z oznaczenia ciężaru 2 kg i 5 kg — 0,99 kgm/cm².

mniej wrażliwej, jak np. tetryl, trotyl, kwas pikrynowy w ilości do 10%, to osiąga się zwiększenie czułości heksogenu i pentrytu.

3) Zwiększenie czułości osiąga się również przez dodanie do heksogenu nośnika tlenu takiego jak saletra potasowa w ilości do 60% oraz przez dodanie soli niewybuchowej i nie biorącej udziału w reakcji takiej jak chlorek potasu.

4) Dodanie niewielkich ilości (do 5%) substancji wybuchowej czulej takiej jak heksogen, pentryt do mało czulej jak nitrozwiazki aromatyczne powoduje znaczny wzrost czułości.

Zjawiska opisane pod (2), (3) i (4) mają niewątpliwie jedno i to samo podłoże: wzrost czułości spowodowany jest prawdopodobnie oddziaływaniem mechanicznym kryształów obcej substancji, które to oddziaływanie polega na zwiększeniu tarcia wewnątrz masy.

Korzystam ze sposobności aby wyrazić serdeczne podziękowanie P. Płk. inż. S. Witkowskiemu za umożliwienie wykonania tej pracy.

Literatura.

1. T. Urbański, *Przemysł Chemiczny* 19
2. Will, *Z. ges. Schiess-Sprengstoffw.* 1, 209, (1906).
3. Muraour, *Mém. de l'Artill. Française* 12, 559, (1933).
4. C. F. van Duin i B. C. Roeters van Lennep, *Rec. Trav. Ghim.* 39, 171, (1920).
5. Sir R. Robertson, *J. Chem. Soc.* 119, 1 (1921).
6. Will, *Ber.* 47, 704, (1914).
7. W. E. Garner i C. L. Abernethy, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 99, 213, (1921).
8. L. Wöhler i Martin, *Z. ges. Schiess-Sprengstoffw.* 2, 181, (1907); *Z. angew. Chem.* 24, 2092, (1911).
9. L. Wöhler i Wenzelberg, *Z. angew. Chem.* 46, 173, (1933).
10. Nobel, według Naouma, *Nitroglycerin u. Nitroglycerinsprengstoffe*, str. 126, (1924).
11. Mowbrey według Naouma, *ibid.*
12. Beckerhinn według Naouma, *ibid.*
13. Hess, *Mitt. Artill. u. Geniewesen.* 1876, 213.
14. Will, *Z. Berg-Hütten u. Salinen-Wes.* 1905, 26.
15. J. Hackel, *Praca nieogłoszona (dysertacja — Warszawa, 1935).*
16. Hibbert, *Z. ges. Schiess-Sprengstoffw.* 9, 305, (1914).
17. F. Lenze, *Atti VI Congr. intern.* 2, 522, (1907).
18. Snitko, *Tieorja wzrywczatych wieszczestw.* str. 35, Leningrad, (1934).
19. O. Wenzelberg, *dysert.* Darmstadt 1930, str. 25.
20. L. Wöhler, *Ber.* 46, 2045, (1913).
21. Cronquist, *Berg- u. Hütten. Z.* 1894, 221.
22. Gody, *Matières explosives*, str. 271, (1896).
23. Will, *Ber. V Intern. Kongress* 2, 421, (1903).
24. Taylor i Weale, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 138, 92, (1932).
25. Brunswig, *Explosivstoffe*, Lipsk 1923 str. 11.
26. Snitko, *ibid.*, str. 37.
27. Jahresber. Chem. Techn. Reichsanstalt, 8, 121, (1929).

RESUME:

Au moyen de la méthode du mouton qui a été antérieurement modifiée par l'auteur en vue de l'augmentation de la précision des essais l'auteur a examiné la sensibilité au choc de quelques mélanges composés de penthrite et d'hexogène avec les différents nitrocomposés aromatiques ainsi qu'un nitrate ou un sel indifférent.

Les essais ont permis d'établir les régularités suivantes:

1) Un mélange de deux substances explosives à sensibilités inégales possède une sensibilité qui change suivant la composition du mélange de la façon suivante:

a) les mélanges riches en composé plus sensible possèdent une sensibilité du même ordre que le composé plus sensible;

b) les mélanges ayant des quantités à peu près égales des deux composés, ou riches en composé moins sensible possèdent une sensibilité correspondante à une sensibilité moyenne (entre la sensibilité des deux composants).

Le passage de la sensibilité des mélanges plus sensibles aux mélanges moins sensibles peut être quelquefois très brusque, s'accentuant sur les courbes: *sensibilité—composition* par une discontinuité nette (fig. 3, 5). Parfois cependant il peut être plus doux (fig. 1, 2, 4).

2) En ajoutant à la penthrite ou à l'hexogène une certaine quantité (ne dépassant pas 10 p. c.) d'un explosif moins sensible comme le tétryl, la tolite, l'acide picrique — on augmente la sensibilité de la penthrite ou de l'hexogène.

3) On obtient une forte augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc par l'addition des sels tels que NO_3K ou ClK . Dans le cas de la penthrite et de l'hexogène la quantité des sels serait de 5 à 60 p. c.

4) L'addition d'une toute petite quantité (moins de 5 p. c.) d'un explosif très sensible (comme la penthrite, l'hexogène) aux explosifs peu sensibles comme les nitrocomposés aromatiques provoque une augmentation nette de la sensibilité.

On peut généraliser la cause du fait décrit sous (2), (3) et (4) comme suit: l'augmentation de la sensibilité d'un explosif au choc pourrait être attribuée à l'action mécanique des cristaux étrangers qui provoquent l'accroissement de la friction au sein de la masse explosive.

O wykrywaniu dwuacetylu w tłuszczach jadalnych

La détermination de la présence du diacétyle dans les graisses comestibles

Mag. KRYSZYNA PRZYBYSZEWSKA-SPORZYŃSKA

Z Działu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku

Państwowego Zakładu Higieny

Kierownik Działu: Dr. S. KRAUZE

Nadeszło 30 marca 1936

Na rynkach krajowych coraz częściej spotyka się tłuszcze jadalne, fałszowane dodatkiem dwuacetylu.

Dwuacetyl¹⁾, znany w literaturze chemicz-

nej pod nazwą dwumetyloglioksalu, jest to ciecz zielonkawo-żółta, o cięż. wł. 0,9734 (22°) i temperaturze wrzenia 87,5°—88°. Rozpuszcza się łatwo w wodzie (1 część dwuacetylu w 4 częściach wody), w alkoholu i chloroformie. Posiada bardzo silny, swoisty

¹⁾ Beilstein, t. I, str. 1015 (1905).