

Z postępów w dziedzinie materiałów wybuchowych w okresie ostatniego dziesięciolecia

Prof. Tadeusz Urbański

Każda wojna stwarza konieczność produkowania olbrzymich ilości materiałów wybuchowych, nie zawsze jednak intensywność produkcji idzie w parze z istotnymi udoskonaleniami czy to samych materiałów wybuchowych, czy też metod ich wytwarzania. Klasycznym przykładem jest wojna światowa 1914-18 r., w czasie której przede wszystkim Niemcy, a w mniejszym stopniu i inne kraje wprowadziły w użycie ogromne ilości materiałów kruszących i miotających, tzw. zastępczych, ustępujących jakością odpowiednim materiałom przedwojennym. — Było to oczywiście podyktowane brakią surowcowymi.

Zupełnie inny charakter mają materiały wybuchowe, zastosowane w czasie drugiej wojny światowej. Intensywna praca prowadzona w wielu krajach, w okresie między dwiema wojnami, dała szereg udoskonań, które znalazły zastosowanie praktyczne w czasie samych działań.

Większość tych prac pozostaje nadal ukryta w tajemnicy. Z prac w krajach anglosaskich dostępne są tylko nieznaczne fragmenty teoretyczne, ogłaszane drukiem. Olbrzymie jednak źródło informacji zostało podane do wiadomości publicznej, gdy specjalne komisje alianckie ogłosiły wyniki badania przemysłu niemieckiego i japońskiego. Okazało się, że liczne udoskonalenia w dziedzinie materiałów kruszących i miotających były wprowadzone w życie w Niemczech na wiele lat przed wojną i utrzymane w ścisłej tajemnicy aż do jej końca.

Zarówno w Niemczech jak i w innych krajach, zastosowano w praktyce materiały kruszące i miotające o większej energii niż dotychczas (heksogen, pentryt). Zbliżono się bardzo blisko granic teoretycznie możliwych do osiągnięcia.

Następnym etapem stało się użycie energii atomowej do uzyskania efektu podobnego do

działania materiału kruszącego, jednak nie-współmiernie intensywniejszego.

Stwarzając nowe, niezwykle silne źródło energii, bomba atomowa zastąpiła w ostatnim etapie wojny wielką liczbę olbrzymich kilkotonowych bomb kruszących lotniczych, których zużycie pod koniec wojny doszło do niebywanych rozmiarów.

Badanie zjawiska wybuchu i jego działania

Czołowe miejsce w pracach nad zjawiskiem wybuchu zajmują obecnie pracownicy radzieccy, zgrupowani bądź dookoła wybitnego teoretyka - wybuchowca Charitona w Instytucie Fizyki Chemicznej (pod dyrekcją Siemionowa — jednego z twórców współczesnej teorii reakcji łańcuchowych), bądź też dookoła nie mniej wybitnego fizyko-chemika-wybuchowca Andrejewa (Moskiewski Instytut Technologii Chemicznej).

W dziedzinie badania zjawiska wybuchu dużo uwagi poświęcono sposobom osiągnięcia pełnej detonacji wielkich ładunków o dużej gęstości. W związku z tym badano wpływ wielkości kryształów materiału wybuchowego na łatwość i szybkość detonacji.

Tak więc Bielajew i Bielajewa¹⁾ wyjaśnili, że gruboziarnisty materiał wybuchowy wymaga do całkowitej detonacji większej średnicy ładunku, a Apin²⁾ znajduje, że istnieje pewne optymalne zmielenie składników, przekroczenie którego nie daje poprawy własności wybuchowych. Według tegoż autora silne zmielenie składników niewybuchowych „bezwładnych” raczej pogarsza własności wybuchowe.

Copp i Ubbelohde³⁾ znajdują, że Amatol 60/40, tj. mieszanina 60% saletry amonowej i 40% trotylu, detonuje z nieco większą szybkością, jeżeli saletra amonowa jest drobniej

zmielona. Np. przy gęstości 1.50 w rurze stalowej o średnicy 17 mm autorzy znaleźli nast. liczby w przypadku saletry amonowej:

- o grubym ziarnie — 5860 m/sek.
- o drobnym ziarnie — 6060 m/sek.

Znany fakt, że ciekłe materiały wybuchowe mogą detonować z bardzo małą szybkością (rzędu 1000 m/sek) albo też bardzo dużą (rzędu 6000 m/sek), był przedmiotem badań Ratnera i Charitona⁴⁾. Badali oni warunki, w jakich nitrogliceryna lub azotan metylu rozkłada się z małą szybkością liniową.

Autorzy wyjaśnili, że mała szybkość może przejść raptownie „skokiem” w dużą i odwrotnie. Na szybkość wpływa przede wszystkim średnica ładunku. Mała szybkość istnieje w ładunkach o małej średnicy. Jeżeli ładunek o dużej średnicy połączyć z ładunkiem o średnicy małej i spowodować detonację ładunku większego, to okaże się, że detonacja w wąskiej rurce początkowo ma dużą szybkość, jednak po przejściu pewnego odcinka, raptownie przechodzi w szybkość małą. Jeżeli zdetonować nitroglicerynę w wąskiej rurce tak, że detonacja postępuje z małą szybkością, to po przejściu pewnej długości może nastąpić natychmiastowe urywanie się wybuchu, albo też w pewnych niewyjaśnionych przypadkach, może powstać rozkład o ruchu nieustalonym ze zmienną szybkością postępowania płomienia rzędu 700 m/sek. Rozkład ten nie ma charakteru detonacji.

Badania fizyko-chemików brytyjskich, pracujących w dziale badawczym fabryki materiałów wybuchowych I.C.I. w Stevenston ustaliły, że nie tylko ciekłe lub żelatynowe materiały kruszące mogą wybuchnąć z dwiema szybkościami. Tak więc E. Jones i Mitchell⁵⁾, znajdując że trotyl w postaci łusek załadowany do gęstości 1,0 w rurze o średnicy $1\frac{3}{16}$ cala, zainicjowany spłonką Nr 6. daje szybkość detonacji 1120 m/sek. Ten sam trotyl zainicjowany 12.5 g tetrylu daje szybkość detonacji 3660 m/sek.

Szybkość w obydwu przypadkach jest ustalona i nie ulega zmianie na całej długości ładunku, wynoszącej 10 cali. Identyczne zjawisko jeszcze dawniej zauważył T. Urbański⁶⁾ w przypadku prochu bezdymnego: proch nitrocelulozowy lub nitroglicerynowy w postaci taśm załadowanych podłużnie do rury żelaznej, do gęstości 0.5 — 0.7 zainicjowany 20 g. kwasu pikrynowego, wykazu-

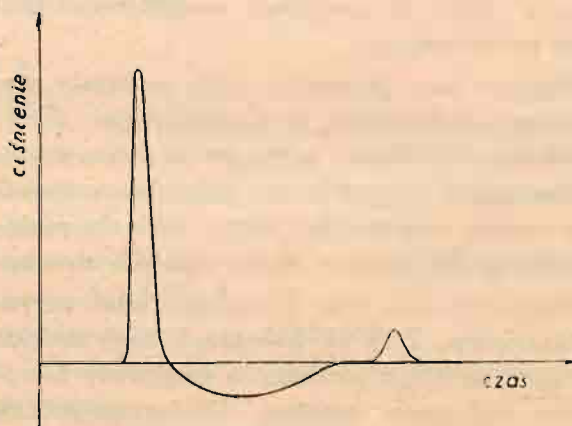
je szybkość detonacji 1000 — 1500 m/sek., a ten sam proch, wycięty w płytki okrągłe, ułożone poprzecznie do rury w gęstości ponad 1.0, daje szybkość detonacji 7000 — 7700 m/sek.

Dużo pracy poświęcono badaniu fali ciśnieniowej, dającej działanie „podmuchowe” materiałów kruszących. Prace te były prowadzone głównie w celu wyjaśnienia działania wielkich bomb lotniczych kruszących (podmuchowych, a nie odłamkowych).

We Francji prace te wykonał E. Dubois⁷⁾ przy częściowej (w 1940 r.) współpracy autora artykułu niniejszego, w Wielkiej Brytanii J. Bernal⁸⁾, a w Związku Radzieckim Sadowskij z Instytutu Sejsmologicznego⁹⁾

Zgodne wyniki autorów prowadzą do wniosku, że na pewnej odległości od ogniska wybuchu ciśnienie wzrasta gwałtownie w ciągu 0.0001 — 0.0002 sek., po czym następuje znacznie słabsza depresja, trwająca znacznie dłuższy okres czasu — ok. 0.001 sek. Po tej depresji następuje nowe nadciśnienie, znacznie słabsze niż pierwsze.

Typową krzywą podaje rys. 1.



Rys. 1.

Pomiary były dokonywane aparatem piezokwarcowym albo kondensatorowym i zarejestrowane oscylografem.

Bernal określił również ciśnienie, wytworzone przez detonację materiału wybuchowego, działające niszcząco na organizmy żyjące i różne obiekty. Zauważył on, że:

uderzenie o sile 6 kg/cm² zabija człowieka
uderzenie o sile 0.07 — 0.7 kg/cm² niszczy szyby okienne.

Szerokie zastosowanie w ostatniej wojnie znalazły ładunki drażące, których działanie jest

oparte na tzw. efekcie Munroe, znanym już od 1888 r. Działanie ładunków związane jest ze zderzaniem się fali ciśnieniowej, wysyłanej w różnych kierunkach z powierzchni stożka, tworzącego wydrążenie.

Mechanizm inicjowania wybuchu przez uderzenie był przedmiotem wielu badań, z których bardzo interesująca jest seria prac wykonanych przez Bowdena i współpracowników¹⁰⁾.

Autorzy wykazali, że materiały wybuchowe takie, jak nitrogliceryna, pentryt, tetryl, heksogen pod wpływem uderzenia ulegają rozkładowi, który postępuje z szybkością liniową kilkuset m/sek. (np. 100—600 m/sek). Dopiero na pewnej odległości od miejsca inicjowania szybkość wzrasta do 1000—2500 m/sek.

Autorzy wyjaśnili też, że obecność małych pęcherzyków powietrza w nitroglicerynie ogromnie ułatwia detonację tej substancji dzięki adiabatycznemu sprężaniu. Również substancje wybuchowe stałe z tych samych przyczyn łatwiej detonują, jeżeli między kryształami znajduje się powietrze lub inne gazy.

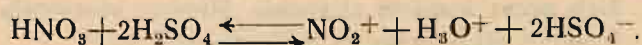
Nitrowanie

Nitrowanie jest kamieniem węgielnym przemysłu materiałów wybuchowych. Nic więc dziwnego, że zarówno teoria nitrowania, jak i praktyczne jej wykonanie wciąż są tematem wielu prac.

Teoria nitrowania

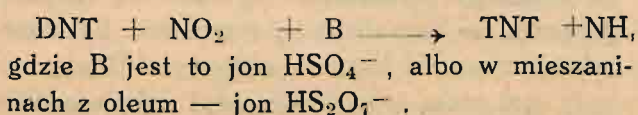
Bennet ze współpracownikami¹¹⁾ ogłosił prace, w których przedstawił teoretyczne wyniki swych badań nad nitrowaniem węglowodorów aromatycznych mieszaniną *kwasu azotowego i siarkowego*.

Zdaniem autora kwas azotowy pod wpływem kwasu siarkowego ulega rozszczepieniu w myśl równania:



Jon nitroniowy NO_2^+ jest szczególnie aktywnym czynnikiem nitrującym.

Nitrowanie dwunitrotoluenu na trójnitrotoluen autor przedstawia następującym schematem:



Szybkość reakcji nitrowania może być wyrażona równaniem:

$$V = [\text{DNT}] \cdot Q \cdot [\text{HNO}_3] \cdot (k[\text{HSO}_4^-] + k'[\text{H}_2\text{SO}_4] + k''[\text{HS}_2\text{O}_7^-]),$$

$$\text{gdzie } Q = \frac{[\text{NO}_2^+]}{[\text{HNO}_3]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{OH}_3^+][\text{HSO}_4^-]^2}{K[\text{H}_2\text{SO}_4]^2}}$$

może być obliczone z równowagi jonowej.

Nowsze metody nitrowania

Metody nitrowania systemami ciągłymi w czasie II wojny światowej zdobyły bardzo szerokie zastosowanie, szczególnie na Kontynencie Europejskim.

W Niemczech metody ciągłe stosuje się do otrzymywania nitrogliceryny, nitroglikolu, dwunitro - dwuglikolu, azotanu metylu, pentrytu, heksogenu, tetrylu itp.

Do nitrowania alkoholi takich, jak gliceryna, glikole, szeroko stosowany jest system Schmidta i Meissnera z tym, że bardzo często wmontowuje się udoskonalony separator systemu Biazzi. (Jak wiadomo separator Schmidta był słabą częścią ogromnie poza tym pomyslowej aparatury).

Podobnie nitrowanie toluenu prowadzone jest w Dynamin A. G.¹²⁾ metodą ciągłą.

Ciekawą nowością jest nitrowanie węglodorów aromatycznych aż do trójnitrowych związków w fazie gazowej lub w zawiesinie w fazie gazowej, zastosowane przez I. G.¹³⁾. W metodzie tej toluen nitruje się na mononitro tlenkami azotu w fazie gazowej. Począwszy od nitrotoluenu, a kończąc na trójnitrotoluenu nitrowanie odbywa się w układzie dwufazowym: substancja nitrowana i produkt jest w zawiesinie w gazowym dwutlenku azotu.

Estry kwasu azotowego

Azotan metylu jest materiałem wybuchowym, który przed tą wojną nie był nigdzie stosowany. Pży końcu wojny Niemcy produkowały znaczne ilości tej substancji, gdyż stosowały ją do napędu wielkich rakiet (V 2) pod nazwą *Myrol*¹⁴⁾.

Używano do tego celu roztworu 25 — 75% azotanu metylu w metanolu. Roztwory takie są znacznie bezpieczniejsze w manipulowaniu niż czysty azotan metylu. Nitrowanie alkoholu metylowego prowadzone było bądź w aparaturze,

przeznaczonej do nitrowania gliceryny, bądź też w specjalnej aparaturze ciągłej, w której nitratorka składa się z kolumny zbudowanej tak, jak kolumna rektyfikacyjna¹⁵). Tutaj metanol reaguje z 60%-ym kwasem azotowym. Przez zmianę warunków reakcji otrzymuje się, albo czysty azotan metylu, albo roztwór zawierający 60% lub więcej azotanu w metanolu.

Nitrodwuglikol (dwuazotan dwuetylen-glikolu) jest substancją wybuchową, która w czasie ostatniej wojny w Niemczech wielokrotnie wyparła z użycia nitroglicerynę. Nitrodwuglikol znalazł zastosowanie głównie jako składnik prochu bezdymnego, tzw. bez rozpuszczalnika (patrz niżej).

Nitrodwuglikol jest znacznie bezpieczniejszy w manipulowaniu niż nitrogliceryna: jest mniej wrażliwy na uderzenie, a przez ogrzanie detonuje trudniej.

Pentryt. W sposobie przyrządzania pentrytu nie dostrzegamy istotnego postępu. We wszystkich krajach nitrowanie prowadzi się stężonym kwasem azotowym (98—99%) w temperaturze około 15°. W Niemczech stosowano obok periodycznej, metodę nitrowania ciągłą.

Oczyszczania dokonywano przez krystalizację z acetonu.

Pentryt był stosowany jako materiał kruszący w postaci flegmatyzowanej woskiem montanowym w ilości 5, 10 lub 15%¹⁶). Pentryt nie flegmatyzowany był zastosowany przez Niemców również jako składnik prochu bez rozpuszczalnika (patrz niżej). Jak wiadomo, pentryt nie żelatynuje nitrocelulozy. Wprowadzenie takiej substancji do prochu stanowi dużą nowość.

Nitroceluloza — najważniejszy ester celulozy — dotychczas była otrzymywana głównie z odpadkowej bawełny, tzw. lintersu. W czasie II wojny światowej linters stopniowo zastępowano celulozą drzewną i obecnie nitroceluloza wyrabiana jest prawie wyłącznie z tego surowca, nawet w takim kraju produkującym bawełnę, jak Stany Zjednoczone.

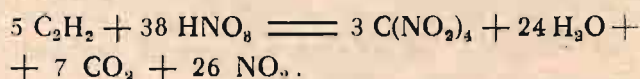
Nitrozwiązki. Spośród nitrozwiązków *alifatycznych*, *nitroparafiny* nie zdobyły sobie większego zastosowania i produkcja ich nigdzie nie wykroczyła poza ramy produkcji półtechnicznej.

Dzięki wielkiej reaktywności swej mogą jednak służyć do otrzymywania półproduktów, na-

dających się do wyrobu materiałów wybuchowych lub ich składników. Do produktów tego ostatniego typu należy żywica palna otrzymywana przez kondensację nitroparafin pierwszorzędowych z formaldehydem i amoniakiem¹⁷).

Niemcy prowadzili również próby zastosowania *tetranitrometanu*, jako źródła tlenu w paliwie ciekłym do napędzania rakiet V 2.

Schimmelschmidt¹⁸) opracował w skali półtechnicznej metodę otrzymywania tetranitrometanu, działaniem kwasu azotowego na acetylen w obecności azotanu rtęci. Reakcja przebiega w myśl równania:



Jak z równania wypływa, znaczna część acetyleny ulega utlenieniu.

W dziedzinie *nitrozwiązków aromatycznych* brak istotnych nowości. Tylko zastosowanie ciągłych metod nitrowania, o których była mowa wyżej, jest postępem w tej dziedzinie.

Nitroaminy natomiast zyskały sobie większe niż dotychczas prawa bytu. Niemcy w czasie II-ej wojny produkowały np. do 1500 t. *nitroguanidyny* miesięcznie¹⁴). Nitroguanidyna była stosowana jako składnik pewnych gatunków prochu bezdymnego (patrz niżej).

Tetryl był również szeroko stosowany i opracowane zostały ciągłe metody nitrowania dwumetyloaniliny¹⁹). nowością są „politetrylowe” związki otrzymane przez Galinowskiego i T. Urbańskiego²⁰) przez nitrowanie takich pochodnych dwumetyloaniliny, jak np. auramina, fiolet krystaliczny itp.

Najważniejszym jednak i najciekawszym rozdziałem w całej chemii materiałów wybuchowych okresu wojny i kilku lat poprzedzających ją, był postęp w dziedzinie otrzymywania heksagenu (trójmetyleno-trójnitraminy).

Zgodnie z wynikami badania fabryk niemieckich przez komisje alianckie, Niemcy stosowały 5 metod otrzymywania heksogenu²¹).

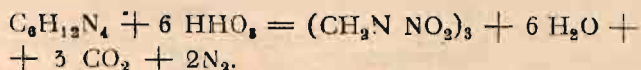
1. Metoda SH.

Metoda została opracowana przez Schnurra i stanowi udoskonalenie najdawniejszego sposobu Henninga, opatentowanego w 1899 r., polegającego na bezpośrednim nitrowaniu heksametyleno-tetraminy kwasem azotowym. Wadą metody jest niska wydajność, gdyż zaledwie 40%

grup $-\text{CH}_2-$ i 60% azotu heksametylenotetraminy reaguje z kwasem azotowym dając heksogen. Większa część pozostałych grup $-\text{CH}_2-$ i heksametylenotetraminy tworzy nietrwałe połączenia, które ulegają utlenieniu kwasem azotowym i wydzielające się przy tym ciepło może doprowadzić do wybuchu.

Udoskonalenie Schnurra polega na tym, że bezpośrednio po skończonym nitrowaniu zawartość nitratora poddaje się ogrzewaniu w warunkach ściśle kontrolowanych. W tych warunkach wspomniane produkty nietrwałe ulegają częściowemu rozkładowi, a częściowo nitrują się na heksogen. Tą drogą osiąga się wydajność do 70% w obliczeniu na grupy $-\text{CH}_2-$, znajdujące się w heksametylenotetraminie.

Reakcja odpowiada mniej więcej równaniu:

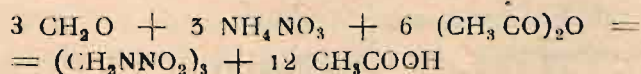


Metoda SH znalazła zastosowanie w produkcji na wielką skalę.

2. Metoda E.

Jest to metoda bardzo interesująca teoretycznie, znaleziona przez Ebele i stosowana w fabryce Dynamit A. G. w Bobingen.

Polega na reakcji paraformaldehydu z azotanem amonu w obecności bezwodnika octowego, jako środka odwadniającego, w myśl równania:



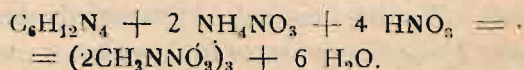
Wydajność metody — ok. 60% w obliczeniu na zastosowany formaldehyd.

Metoda nie miała większego zastosowania praktycznego, gdyż zdarzały się wybuchy w czasie reakcji (jeżeli temperatura przekroczyła dopuszczalną granicę).

3. Metoda K.

Metodę opracował Knoffler z następującego założenia teoretycznego: heksametylenotetramina zawiera 6 grup $-\text{CH}_2-$ na 4 grupy aminowe, czyli liczba grup aminowych jest o 2 mniejsza niż potrzeba do otrzymania 2 cząsteczek heksogenu. Wobec tego autor dodaje do kwasu azotowego nitrującego pewną ilość azotanu amonu oprócz oczywiście heksametylenotetraminy,

aby tą drogą uzupełnić brak grup aminowych:

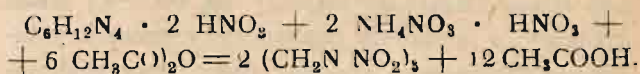


Metoda podobno nie była stosowana w dużej skali z powodu trudności przerobu kwasów odpadkowych.

4. Metoda KA.

Metoda ta stanowi połączenie metody E z metodą K.

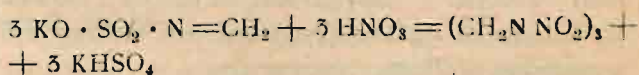
Polega na tym, że dwuazotan heksametylenotetraminy poddaje się reakcji z dwuazotanem amonu w obecności bezwodnika octowego. Nie stosuje się tu paraformaldehydu, lecz wszystkie potrzebne grupy $-\text{CH}_2-$ pochodną z heksametylenotetraminy, a brakujących grup aminowych dostarcza (podobnie jak w metodzie K) azotan amonu. Kwas azotowy wchodzi w reakcję w postaci soli — heksametylenotetraminy i kwaśnej soli amonowej:



Wydajność tej metody w obliczeniu na grupy $-\text{CH}_2-$ w dwuazotanie heksametylenotetraminy wynosi 75—80%.

5. Metoda W.

Metodę wynalazł Wolfram z I. G.: — Polega ona na tym, że sól potasową kwasu sulfaminowego kondensuje się z formaldehydem i produkt kondensacji (typu zasad Schiffa) nitruje się kwasem azotowym:



W pewnych warunkach można osiągnąć wydajność 80% w obliczeniu na użyty formaldehyd.

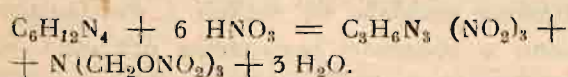
Metoda ta była jedną z najdawniejszych, stosowanych w Niemczech obok metody SH. Nie okazała się jednak tak rentowną jak inne (szczególnie metoda SH lub KA) i pod koniec wojny była mniej używana.

W krajach anglosaskich również opracowano metody zbliżone do opisanych wyżej, sądząc ze zgłoszonych po wojnie patentów.

Tak więc Schiessler i Ross w Kanadzie podają²²⁾ sposób otrzymywania, w zasadzie identyczny z metodą E. Bachmann w Stanach Zjed-

noczonych opisuje proces podobny do metody KA (według patentu Wrighta i współpracowników²³). Według ostatnio ogłoszonych danych Stany Zjednoczone wyprodukowały w czasie wojny dużo heksogenu tą właśnie metodą oraz bezpośrednim nitrowaniem heksametylenotetraminy²⁴).

Ciekawą pracę na temat teorii nitrowania heksametylenotetraminy kwasem azotowym ogłosili Karpuchin i Czetyrkin (ZSRR.)²⁵). Według tych autorów ubocznym produktem nitrowania heksametylenotetraminy może być ester azotowy trójmetyloaminy:



W pewnych warunkach ester ten hydrolizuje się i utlenia z wydzieleniem formaldehydu.

Oprócz nitroamin pewne znaczenie mają takie sole amin, jak np. *azotan metyloaminy*, produkowany w Niemczech pod nazwą „Man-Salz” w ilości 500 t. miesięcznie¹⁴). — Otrzymywamy był działaniem metyloaminy na 66%-wy kwas azotowy, a następnie oczyszczany przez krystalizację. Stosowano również dwuazotan etylenodwuaminy — t. zw. „PH — Salz”.

Materiały inicjujące²⁶)

W Niemczech stosowane były następujące zasadnicze rodzaje mieszanin inicjujących:

- do spłonek zapalających — utworzone z trójnitrorezorcynianu ołowiu i tetrazenu;
- do spłonek detonujących — utworzone z azotku ołowiu (dekstrynowanego) i tetrazenu, albo azotku i trójnitrorezorcynianu ołowiu. W spłonkach detonujących ładunek wtórny był z pentrytu nieflegmatyzowanego.

Mieszanki kruszące do celów wojskowych

Cechą charakterystyczną mieszanin wybuchowych służących do napełniania pocisków, min itp. w czasie II-ej wojny światowej jest szerokie stosowanie heksogenu oraz „odrodzenie”, t. zw. amonali, t.j. mieszanin wybuchowych zawierających glin²⁷).

Amatol niemiecki z czasów II wojny ma skład:

Trotylu	50%
Heksogenu	5 — 10%
NH ₄ NO ₃	40 — 45%

Do ładowania głowic torped pocisków V₁ i V₂ stosowano t. zw. *Trialen*, składający się z trotylu, heksogenu i glinu. Mieszanina *Hexal* składała się w 75% z heksogenu, zawierającego 5% wosku i 25% glinu.

Stosowane były również dosyć szeroko mieszaniny topliwe, zawierające azotany metali i zasad organicznych. Np. mieszanina azotanu metyloaminy z saletrą sodową (t. topn. 76°) z dodatkiem heksogenu służyła do napełniania pocisków.

Inna mieszanina topliwa „S—16” miała skład:

NH ₄ NO ₃	32%
NaNO ₃	6%
KNP ₃	2%
Dwuazotanu etylenodwuaminy	10%
Al	40%
Heksogenu	10%

Mieszanina topi się w 113°.

Pewne rodzaje mieszanin topliwych amonosaletrzanych zawierają domieszkę pentrytu obok heksogenu.

Materiały wybuchowe górnicze

Nowością w dziedzinie materiałów wybuchowych górniczych tzw. „powietrznych”, tj. bezpiecznych wobec metanu lub pyłu węglowego, jest zastosowanie tzw. aktywnej powłoki²⁸), składającej się z:

10 albo 12%	nitrogliceryny
50 „	33% soli kuchennej
40 „	55% dwuwęglanu sodu

Ładunek materiału wybuchowego wagi 70 g jest otaczany powłoką, zawierającą 55 g powyższej mieszaniny.

Wykonanie ładunków polega na tym, że na-przód robi się cylindryczny ładunek mieszaniny, przeznaczonej na powłokę, następnie w ładunku tym drąży się cylindryczny otwór, w który wsuwa się ładunek ze zwykłym materiałem „powietrznym”. Działanie powłoki jest zrozumiałe: dzięki obecności nitrogliceryny w wyniku detonacji następuje intensywne rozpylenie soli mineralnych, zawartych w powłoce i dookoła ogniska wybuchu tworzy się „obłok” soli, przeciwdziałający wybuchom metanu lub pyłu węglowego.

Proch bezdymny

Charakterystyczną cechą niemieckich prochów bez rozpuszczalnika było stosowanie dwuazotanu dwuglikolu, jako substancji zastępującej nitroglicerynę.

Inną nowością było wprowadzenie nitroguanidyny w skład pewnych prochów.

Wreszcie ogromnie interesujące jest użycie pentrytu, jako składnika prochu bezdymnego, tzw. *Nipolitu*.

W podanej tablicy zebrane są bardziej charakterystyczne rodzaje prochu bez rozpuszczalnika, produkowanego w fabryce w Kraiburg, należącej do Deutsche Sprengchemie G.m.b.H.²⁹⁾.

Rodzaj prochu	Nitrocelulozy	Dwunitroglikolu	Nitroguanidyny	Centralitu	Uretanów*)	MgO	Grafitu	Stanilitu
1. Płytkowy 10x10x0.2 do haubic 10.5 cm	60.05	39.1	—	0.55	—	0.05	—	0.25
2. Rurkowy 330x2.6/1 do armat lekkich 10.5 cm	37.67	31.72	29.76	—	—	0.25	0.1	0.50
3. Rurkowy 450x3.1/1.5 do armat ciężkich 10 cm	65.25	25.5	—	5.0	4.0	1.0	0.15	—
4. Rurkowy 500x4.1/1.5 do armat 7.5 cm czołgowych typu 42	42.0	18.0	30.3	—	8.85	0.25	0.1	0.5

*) Etylo - fenilo - lub Dwufenylo - Uretan.

Prócz tych składników wszystkie podane rodzaje prochu zawierają siarczan potasu, jako substancję tłumiącą błyski. Sól tę dodaje się na walcach w ilości kilku procentów wagi masy.

W fabrykach niemieckich prowadzono ścisłą kontrolę produkcji, polegającą na określaniu ciepła wybuchu każdej partii.

Jeżeli ciepło odchyłało się od normy, wprowadzano dodatkowe walcowanie ze składnikami odpowiednio zmieniającymi wielkość efektu cieplnego.

Skład prochu *Nipolit* (z pentrytem) widoczny jest z nast. tablicy:

Wymiary	Nipolit Röhren 80x27/9.1	Nipolit Stifte 50x9.1
Nitrocelulozy (12.6—12.7%N)	34.1	29.1
Dwunitro-dwuglikolu	30.0	20.0
Pentrytu (bez Hegmatyzatora)	35.0	50.0
Stabilitu	0.75	50.0
MgO	0.05	0.05
Grafitu	0.1	0.1

Mieszanki ciekłe do napędu raketowego

Mniejsze rakiety niemieckie były napędzane ładunkiem prochu bezdymnego nitroglicerynowego. Większe, powietrzne torpedy, mające postać samolotów (tzw. V_1) albo rakiet (tzw. V_2) były napędzane mieszankami ciekłymi. Podobne mieszanki były używane do napędzania torped morskich i samolotów odrzutowych.

Najszerzej były stosowane mieszanki, w których nośnikiem tlenu był nadtlenek wodoru o stężeniu 80 — 85%.

Sam nadtlenek wodoru o tym stężeniu również może być użyty jako substancja pędna,

jeżeli poddamy ją szybkiemu rozkładowi: uwolniony tlen oraz para wodna stanowią fazę gazową, która może nadać odrzut rakiecie:



Istotnie, Niemcy używali stężonego nadtlenu wodoru pobudzonego do rozkładu nadmanganianem wapnia do wyrzutu samolotów bezpilotowych V_1 ³⁰⁾.

Nadtlenek wodoru, w mieszaninie z substancjami łatwo utleniającymi się i dającymi przy tym dużo gazów, był stosowany szczególnie szeroko. Wielkie rakiety V_2 były napędzane mieszaniną nadtlenu wodoru i hydrazyny. Stosowana również była mieszanka bogatsza w energię, zawierająca oprócz tych dwóch składników roztwór azotanu metylu w alkoholu metylowym.

Napęd torped i łodzi podwodnych odbywał się z pomocą mieszaniny nadtlenu wodoru z olejem Diesla.

Poza nadtlakiem wodoru w Niemczech próbowano innych nośników tlenu: tetranitrometanu (o którym była mowa wyżej), lub też kwasu azotowego³¹⁾.

Mieszanki pirotechniczne

W dziedzinie różnych mieszanek pirotechnicznych zwraca na siebie uwagę obecność *chlorku poliwinylu* chlorowanego dodatkowo lub też niechlorowanego we wszystkich mieszankach barwnych, sygnalizacyjnych. Innymi składnikami są: azotany metali i magnez³²).

Typowym przykładem jest mieszanka dająca czerwone światło:

Azotan strontu	50 — 61 %
Mg	17 — 35
Chlorku poliwinylu lub chlorowanego chlorku poliwinylu	14 — 28
Wazelina albo воск syntetyczny	1 — 5

Obecność lepiszcza, utworzonego z polimerów, zawierających chlor gwarantuje większą intensywność barwy, gdyż jak wykazały badania spektrograficzne, właśnie *chlorki* metali takich, jak miedź, bar, stront emitują widmo pasmowe molekularne o barwie błękitnej, zielonej, czy też czerwonej.

LITERATURA

- 1) A. F. Bielajew i A. E. Bielajewa. Raboty Chim. Institutow Ak. Nauk SSSR. za 1941 — 43, str. 209.
- 2) A. J. Apin, ibid, str. 210
- 3) J. L. Copp a. A. R. Ubbelohde. Trans. Faraday Soc. 44, 646 (1948)
- 4) S. B. Ratner i J. B. Chariton. Doklady Ak. Nauk SSSR. 40, 293 (1943); S. B. Ratner, ibid 42, 276 (1944)
- 5) E. Jones a. D. Mitchell. Nature 161, 98 (1948)
- 6) T. Urbański. Z. f. ges. Schiess-Sprengstoffe. 34, 103 (1939).
- 7) E. Dubois. La Revue Scientifique 84, 323 (1946)
- 8) J. Bernal. Proceedings Roy. Institution 31, II, 235 (1941)

- 9) wg. Zeldowicz. Raboty Chim. Instyt. Ak. Nauk SSSR. za 1941 — 43, str. 214
- 10) F. P. Bowden, Mulcahy, Vines, Yoffe. Proc. Roy. Soc. A, 188, 311 (1947)
F. P. Bowden a. Gurton, Nature 161, 348 (1948)
A. Yoffe. Nature 161, 349 (1948)
- 11) G. M. Bennet i inni. J. Chem. Soc. 1946, 869; 1947, 474.
- 12) C. I. O. S. XXIV — 4
- 13) P. B. Rept. 58633 (1944)
- 14) C. I. O. S. XXXII — 38
- 15) P. B. Rept. 78271 (1947)
- 16) C. I. O. S. XXV — 16.
- 17) T. Urbański. US. Pat. 2 419 043 (1942)
- 18) B. I. O. S. 709
- 19) np. Franz a. Keplinger. US Pat. 2 415 423 (1947)
- 20) S. Galinowski i T. Urbański. J. Chem. Soc. (w druku)
- 21) C. I. O. S. XXXII — 8; P. B. Reports: 925 (1945); 80891 (1945); 4272 (1945).
- 22) Schiessler a. J. H. Ross. US. Pat. 2 434 230 (1948)
- 23) G. F. Wright, Richmond a. Downing. US. Pat. 2 434 879 (1948)
- 24) Ind. Eng. Chemistry 40, 1632 (1948)
- 25) Chem. Abstr. 42, 5918 (1948)
- 26) C. I. O. S. XXVII — 38
- 27) C. I. O. S. XXVIII — 60
- 28) B. I. O. S. No. 833
- 29) C. I. O. S. XXVII — 72
- 30) Bellinger, Friedman, Bauer, Eastes, Ladd, J. E. Ross. Ind. Eng. Chem. 38, 160 (1946)
- 31) R. Lévy. Chimie & Industrie 57, 221 (1947)
- 32) C. I. O. S. XXXII — 20

Summary:

Some recent advances in explosives are reviewed. Experiments on theory of detonation, a new theory of nitration, progress in preparation and application of nitric esters and nitro-compounds have been discussed.

A particular attention was paid to the methods of manufacture of cyclonite (hexogene).

Some new German solventless propellants, including liquid fuel, have been also mentioned.

Amonowo - saletrzone materiały wybuchowe stosowane w górnictwie

inż. Kazimierz Hertyk

Proch czarny, ten prototyp materiałów wybuchowych, był stosowany już w pierwszej połowie XVII w. przy rozsadzaniu skał. Przez 200 przeszło lat proch był jedynym materiałem, stosowanym w górnictwie.

Dopiero prace Nobla (1866 r.) wywołały przewrót w dziedzinie materiałów wybuchowych. Otrzymał on dynamit z nitrogliceryny i ziemi

okrzemkowej, a następnie żelatynę wybuchową, oraz szereg roztworów koloidalnych nitrocelulozy w nitroglicerynie, będących podstawą prochów bezdymnych; wreszcie pierwsze spłonki z piorunianem rtęci.

Odtąd rozpoczyna się okres wzmożonego wydobywania kruszców, węgla kamiennego, oraz rozbudowa dróg komunikacyjnych, nie do pomy-