

02 2
12-98
Р. 1. АСТ

●
**ВЗРЫВЧАТЫЕ
ВЕЩЕСТВА
И СРЕДСТВА
ВОСПЛАМЕНЕНИЯ**

ГОСХИМ



Prof. Dr. H. KAST

Spreng- und Zündstoffe

★

★ 1921 ★

AE 7

ИВ. №

X-19-5-2

РЕДАКТОР
ТЕХРЕДАКТОР
УЧЕТЧИК
КОМПЬЮТЕР



Редактор Е. Чернов
Техредактор А. Иглицкий

Сдано в набор 8.III.1932
Подписано к печати 28.VI.1932
ГХТИ № 86
Тираж 15.000

Количество печатных листов 28
Количество печатных знаков в листе 55.500

Уполн. Главлита Б—19822
Заказ № 4971

Фабрика книги «Красный пролетарий». Москва, Краснопролетарская, 18.

ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

Сочинение Гутмана «Промышленность взрывчатых веществ» (Guttmann, «Die Industrie der Explosivstoffe»), появившееся в 1895 г. и долгое время бывшее единственным немецким сочинением, посвященным вопросам техники взрывчатых веществ, с течением времени в некоторых отношениях устарело. И это вполне естественно при современном развитии науки и техники.

Поэтому издательство выразило желание выпустить дополнение к названному сочинению. Тем охотнее я уступил этому желанию, что в круг моей деятельности входит все то, что требует дополнения в сочинении Гутмана, а именно применение и теоретическое и практическое рассмотрение взрывчатых веществ.

Поводом к написанию этого труда послужило, собственно, мое участие в составлении дополнительных томов к «Химии» Муспратта («Muspratts Chemie»).

Данный труд и представляет значительно расширенные главы написанных мною дополнений. Вместе с тем он должен составлять общую часть вновь вырабатываемого второго издания моего «Руководства к химическому и физическому исследованию взрывчатых веществ и средств воспламенения» («Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe»).

Частые ссылки на литературу по взрывчатым веществам имеют целью побудить к дальнейшему изучению этих веществ.

Часть текста исторического введения (черный порох, нитроклетчатка, безопасные взрывчатые вещества) была составлена в черновом виде д-ром Буркардом (Burkard, Нюрнберг), взявшим на себя обработку части «Химии» Муспратта. Выражаю признательность д-ру Паулю Гюнтеру (Paul Günther) за просмотр теоретической части и некоторые ценные указания.

Г. Каст.

Берлин, февраль 1920.

ОТ ПЕРЕВОДЧИКА

В сочинении проф. Каста (ум. в 1927 г.) изложены основы теории и технологии взрывчатых веществ и средств воспламенения, приведена специальная литература на всех европейских языках (в том числе и русском), упомянуты различные предложения автора (работы по применению тротила, предложение аматолла состава 60/40, формула для определения бризантности взрывчатых веществ и пр.).

Все это делает труд проф. Каста весьма ценным в учебном и производственном отношениях.

Дополнением к этому труду может служить ценное сочинение Наума «Пороха и взрывчатые вещества», вышедшее в Германии в 1927 г.; несмотря на это книгу проф. Каста нельзя считать устаревшей.

При переводе я пользовался содействием и принял во внимание указания наших специалистов в области порохов и взрывчатых веществ, за что и считаю приятным долгом выразить им искреннюю благодарность.

Общее редактирование перевода любезно принял на себя Н. И. Жуковский.

Отдельные же главы книги редактировали: В. И. Акин, К. К. Андреев, В. А. Болдырев, В. П. Кочегуров, А. Ф. Ништ, Н. А. Соколов.

Инж. К. Бялко.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие к немецкому изданию	5
От переводчика	6
Оглавление	7
Сокращения	10

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

1. Черный порох	11
2. Азотные эфиры клетчатки	13
3. Азотные эфиры глицерина и динамит	14
4. Бездымные пороха	15
5. Нитросоединения	16
6. Предохранительные (антигризутные) взрывчатые вещества	18
7. Другие взрывчатые вещества	20
8. Средства воспламенения	21
9. Фейерверки	22

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

А. Основные понятия

Классификация	23
Требования к взрывчатому веществу	25

Б. Воспламенение взрывчатого вещества

Характерные признаки взрывчатых веществ	25
Вспомогательные средства	27

В. Явления, сопровождающие взрыв

Введение	30

I. Скорость взрыва

Детонация и взрыв	31
Передача детонации	36

II. Сила взрыва

Факторы, определяющие силу взрыва	38
Наибольшая возможная работа (работоспособность)	—
Давление газа (взрывчатая сила)	43
Нарастание давления (метательное действие)	45
Определение констант давления газов	47
Объем газов	—
Количество теплоты	58
Температура взрыва	60
Продолжительность взрыва	65
Мощность, полезный эффект, бризантность	66
Действительная (полезная) работа (коэффициент полезного действия)	69

III. Действие на расстояние

Передача удара взрыва	74

IV. Пламя взрыва

Безопасность взрыва в рудниках (антигризутность)	79
Выгорание, дульное пламя, обратное пламя	89

V. Газы взрыва

Физиологическое и химическое действие	90

VI. Твердый остаток

Дым, нагар	94

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Стр.

А. Общие сведения

Технология исходных материалов и фабрикатов	95
Продукция	96

Б. Исходные материалы

Значение азота и хлора в промышленности взрывчатых веществ	99
Натровая селитра	100
Азотная кислота	101

В. Черный порох и взрывчатые вещества, сходные с ним по составу

Фабрикация и применение	103
Продукция	104
Состав	105

Г. Бездымные пороха и бризантные взрывчатые вещества

I. Основные материалы

Азотные эфиры клетчатки	111
Азотные эфиры гидроклетчатки (нитрогидроклетчатки)	136
Другие нитрованные углеводы	137
Азотные эфиры глицерина	138
Азотный эфир глицерина (нитроглицерин)	143
Динитроглицерин	152
Динитрохлоргидрин (моноклординитроглицерин, моноклординитрин)	154
Другие суррогаты нитроглицерина	157
Другие нитрованные алкополи	158

II. Бездымные пороха

Общие сведения	159
Свойства	160
Сорта порохов, примеси	162
Фабрикация	163
Пироксилиновый порох	166
Нитроглицериновый порох	175
Продукция	179
Общие свойства	180
Состав	182
Военные пороха	—
Охотничьи, спортивные и холостые пороха	188
Способы применения	192

III. Бризантные взрывчатые вещества

Общие замечания и требования	193
Область применения, внешний вид, свойства	194
Общий состав, примеси	197
Пироксилин	198
Нитросоединения	200
Пикриновая кислота	211
Тринитрокрезол	219
Динитробензол	222
Тринитробензол	223
Нитрохлорсоединения	—

	<i>Стр.</i>
Динитротолуол	224
Тринитротолуол	225
Тринитроанизол	243
Тринитроксидол	244
Тетранитрометиланилин	—
Тетранитроанилин	246
Гексанитродифениламин	247
Нитронафталины	248
Другие ароматические нитросоединения	250
Нитросоединения жирного ряда	253
Динамиты	255
Антигризутные взрывчатые вещества	270
Аммиачные (аммиачноселитренные) взрывчатые вещества	282
Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества	308
Другие взрывчатые вещества	334

Д. Средства воспламенения (капсюльные составы)

I. Общие сведения

Классификация	357
Применение	—
Требования	358
Общий состав и свойства	362

II. Основные материалы

Общие замечания	363
Гремучая ртуть	364
Азид свинца	376
Другие легко взрывчатые соединения	383

III. Капсюли-детонаторы и капсюли-воспламенители

Общие замечания	385
Ударные составы	386
Воспламеняющие (зажигательные) составы	392

IV. Огнепроводы

Виды огнепроводов	401

Е. Фейерверочные составы

Общие замечания	436
Требования	—
Фабрикация	408
Основные материалы	—
Рецепты	411

РАЗНЫЕ СВЕДЕНИЯ

- А. Уничтожение взрывчатых веществ
- Б. Законодательство по взрывчатым веществам
- В. Меры безопасности от несчастных случаев

Общие замечания	428
Устройство и содержание заводов взрывчатых веществ	—
Хранение взрывчатых веществ	436
Перевозка взрывчатых веществ	438
Потребление взрывчатых веществ	440
Предметный указатель	413

**СОКРАЩЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ ПРИ ПЕРЕВОДЕ В ОБОЗНАЧЕНИИ
ЛИТЕРАТУРЫ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ**

В подлиннике:

Ber. d. deutsch. chem. Ges.
Chem. news
Chem.-Zeitung
Compt. rend.
Dingl. polyt. Journ.
Journal russ. phys.-chem. Ges.
Journ. chem. soc.
Journ. f. prakt. Chem.
Zeitschr. f. angew. Chem.
Zeitschr. f. Chem.
Zeitschr. f. Elektrochem.
Zeitschr. f. Naturwissenschaft.
Zeitschr. f. phys. Chem.
Zeitschr. für Schiess- u. Sprengst.

В переводе:

Ber.
Ch. news
Ch.-Ztg.
C. r.
Dingl. p. J.
Ж. Р. Ф.-Х. О.
J. ch. soc.
J. f. pr. Ch.
Z. f. ang. Ch.
Z. f. Ch.
Z. f. Elektroch.
Z. f. Naturw.
Z. f. ph. Ch.
Z. f. Sch.- u. Sprst.

англ. п. — английский патент
ам. п. — американский патент
г. п. — германский патент
фр. п. — французский патент
швейц. п. — швейцарский патент

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК¹

1. Черный порох². Среди всех метательных и взрывчатых составов черный (дымный) порох является старейшим. Его открытие относится, возможно, к древнейшим временам, но и до настоящего времени с точностью не определено ни время, ни место его открытия, несмотря на имеющиеся многочисленные документы и тщательные изыскания. Весьма вероятно, что черный порох постепенно развился из греческого огня³, открытого в 667 г. Каллиникосом. Этот взгляд защищает и Бертело (Berthelot). Липман (v. Lippmann)⁴, напротив, предполагает, что греческий огонь еще не мог содержать селитры⁵, так как последняя впервые стала известна значительно позднее—500 лет спустя. Во всяком случае, еще задолго до применения пороха для стрельбы в различных странах знали сходные с ним смеси. Точно так же и поныне остается спорным вопрос, кому приписать заслугу первоначального изучения и использования метательной силы пороха. Большинство исследователей приписывает этот важный шаг фрейбургскому монаху Бертольду Шварцу (Berthold Schwarz)⁶, в то время как в Англии склоняются к взгляду, что эта заслуга принадлежит францисканскому монаху Рожеру (Roger Bacon); согласно безупречному источнику⁷, он знал черный порох уже в 1284 г. Напротив того, по Майнери (Maineri)⁸, порох применялся жителями Болоньи уже в 1216 г. Нет ничего невероятного в том, что восточные народы (китайцы, индусы или арабы) знали порох раньше, чем западные, и что он перешел к нам от них. Мнение, что уже

¹ Литература: Guttman, «Die Industrie der Explosivstoffe», Брауншвейг, 1895, стр. 1 и «Muspratts Chemie», 7, 775 (1899); v. Romocki, «Geschichte der Explosivstoffe», Берлин, 1895 и Ганновер, 1896; «The rise and progress of the british explosives industry», Лондон, 1909; Molinari et Quartieri, «Notices sur les explosifs en Italie», Милан, 1913.

² Ср. Urmann, «Das Schiesspulver», Брауншвейг, 1874; M. Berthelot, «Sur la force des matières explosives etc.», 2, 352, Париж, 1883; Guttman, «Monumenta pulveris pyrii», Лондон, 1906.

³ v. Romocki, «Geschichte usw.», I, стр. 5. Ср. также Zenghelis, С. г., 163, 125 (1916) и возражения v. Lippmann, Ch.-Ztg., 40, 387 (1916); 43, 136 (1919), а также Feldhaus, Prometheus, 29, 94 (1917). Далее E. Schultze, Petroleum, 12, 1006 (1917); Stephanides, С. г., 167, 165 (1918).

⁴ v. Lippmann, «Zur Geschichte des Schiesspulvers und der älteren Feuerwaffen», Штутгарт, 1899, извлечение из Z. f. Naturw.; затем Ch.-Ztg., 41, 278 (1917).

⁵ Об участии Глаубера в приговлении калиевой селитры, ср. литературные данные Brieger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 305 (1917).

⁶ Ср., между прочим, Hansjakob, «Der schwarze Berthold», Фрейбург, 1891.

⁷ Duham, С. г., 146, 156 (1908); Hime, «Gunpowder and ammunition, their origin and progress», Лондон, 1904.

⁸ Corriere de la sera 1914, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 82 (1915).

Моисей якобы располагал¹ сведениями о порохе и применял его в целях возбуждения и укрепления веры народа в свою божественную миссию, звучит слишком неправдоподобно и ни на чем не основано. Точно так же в высокой степени сомнительна правильность толкования двух древнеиндийских текстов, Нитипракэзика и Сукрантизэра, согласно которым в древней Индии были знакомы с порохом². Совсем не исключена возможность того, что, как это допускает Фельдгауз (Feldhaus)³, порох был открыт одновременно в различных странах и что «Бертольд чернокнижник» (Berthold der Schwarze) только повторил его открытие. Когда жил неоднократно упоминаемый Бертольд Шварц и когда он сделал свое открытие, достоверно не известно, так как в различных документах встречаются даты 1250, 1313, 1353, 1354 и 1380 гг. Наиболее вероятно допущение Гутмана⁴, что Бертольд жил в первой четверти XIV столетия и между 1313 и 1325 гг. изобрел, но не порох, а орудие.

Можно считать доказанным, что впервые в XVII столетии (около 1627 г.)⁵ порох получает применение в горном деле для подрывных работ.

Следующие пять столетий черный порох остается безраздельно господствующим метательным и подрывным составом, пока не удалось во второй половине XIX столетия заменить его (как для стрельбы, так и для целей взрывания) веществами гораздо большей мощности.

Правда, уже с конца XVIII столетия пытались улучшить действие черного пороха заменой отдельных составных частей его другими веществами или по крайней мере удешевить приготовление его, но последствия этих усилий сказались лишь тогда, когда уже не было больше и речи о применении его как метательного средства. К тому же времени относится попытка Бертолле (Berthollet) заменить калиевую селитру открытой им в 1786 г. хлорноватокалиевой солью⁶; далее, вместо калиевой селитры Гринделем (Grindel)⁷ и Робеном (Robin)⁸ была предложена аммиачная, Вагнером (Wagner)⁹ — бариевая, Оксландом (Oxland), а также Робертсом (Roberts), Дэлем (Dale)¹⁰ и др., — натриевая селитра; наконец, последовало много предложений о замене угля и частично серы другими органическими веществами¹¹.

¹ Gesell, «Kannte Moses das Pulver?», Альтона, 1907 [Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 294 (1907)].

² Diergart, Mitt. z. Gesch. d. Med. u. Naturwiss., 4, 421 (1903), no Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 176 (1906).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 413 (1906); Zeitschr. f. histor. Waffenkunde, 4, 55 (1906), Ch.-Ztg., 31, 831 (1907).

⁴ Z. f. ang. Ch., 17, 1062 (1904); 19, 465 (1906); 21, 639 и 882 (1908); Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 118, 218 (1908); Ch.-Ztg., 34, 797 (1910).

⁵ Hoppe, «Beiträge zur Geschichte der Erfindungen», вып. 1, Clausthal, 1880; Berg- u. hüttenmänn. Ztg., 57, 179 (1892); Guttmann, Dingl. p. J., 251, 283 (1884); Feldhaus, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 218 (1908).

⁶ Ann. chim. phys., 9, 22 (1818); Bottée et Riffault, «Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon», Париж, 1811; немецк. перев. F. Wolff, Берлин, 1816; Dingl. p. J., 6, 13 (1821).

⁷ Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. от 5 ноября 1806 г. [Dingl. p. J., 6, 19 (1821)].

⁸ Bottée et Riffault-Wolff, там же, стр. 401.

⁹ Wagn. Fahresber., 1, 111 (1855); 5, 211 (1859).

¹⁰ Angl. p. 1740 (1860) и 139 (1862).

¹¹ Ср. также Abel, Ch. news, 14, 4 (1856); 61, 142 (1890); Deering, Journ. roy. unif. serv. inst., 33, 603 (1889).

Заслуживающий внимания прогресс в фабрикации черного пороха был достигнут еще во второй половине предыдущего столетия введением призматического пороха, который допускал применение его в орудиях крупного калибра.

Дальнейшее усовершенствование, которое, впрочем вскоре было пре-
взойдено открытием бездымного пороха, состояло в применении слабо обожженного бурого древесного угля вместо черного с одновременным уменьшением содержания серы.

2. Азотные эфиры клетчатки¹. Первообразом нитрованного хлопка является ксилоидин (Xyloidin), полученный Браконно (Bracconnot)² в Нанси в 1833 г. обработкой крахмала, древесины и пр. азотной кислотой и выливанием в воду получившегося раствора. По наблюдениям открывшего его, ксилоидин легко воспламеняется и быстро, почти без остатка, сгорает. При дальнейшем исследовании веществ этого рода Пелуз (Pelouze)³ нашел в 1838 г. подобное же тело, действуя азотной кислотой на древесные опилки, бумагу и т. д. и не доводя эти вещества до растворения в кислоте. Он назвал его пироксилином (Pyroxylin) и предложил применять в пиротехнии. Такой способ получения давал неоднородный продукт и мог быть причиной того, что изобретатель не напал на мысль испытать это вещество для метательных целей. Только Христиан Фридрих Шёнбейн (Chr. Fr. Schönbein)⁴ в Базеле, занимаясь научными работами по озону, обработал в 1845 г. хлопок азотной и серной кислотами и получил при этом продукт, неизменный по внешности, но с сильными взрывчатыми свойствами; он успешно изучал его применение для метательных и подрывных целей. Таким образом Шёнбейн сделал свое открытие, вопреки предположению Гутмана⁵, совершенно независимо от Браконно и Пелуза⁶. Но при использовании этого открытия и при фабрично-заводском получении пироксилина необходимо было преодолеть неожиданные затруднения, так как часто происходили самовозгорания, причина которых крылась, главным образом, в недостаточной стойкости полученного вещества и которые приводили к многочисленным взрывам больших количеств его. Так, фирма Hall, в Фавершеме, прекратила фабрикацию вследствие происшедшего в 1847 г. взрыва. Точно так же в Австрии⁷, где капитан Ленк (v. Lenk), несмотря на общее мнение о ненадежности действия и нестойкости пироксилина, энергично продолжал опыты и установил фабрикацию по своему способу, 11 октября 1865 г. последовало запрещение фабрикации пироксилина вследствие страшных взрывов в Зиммерингергейде у Гиртенберга (1862) и

¹ Ср. также Abel, Ch. news, 9, 254 (1864); Escales, «Die Schiessbaumwolle», Лейпциг, 1905, стр. 1; Kahlbaum u. Schaer, «Christian Friedrich Schönbein», Лейпциг, 1901, стр. 109; Macdonald, Arms a. explos., 1908, 1909, 1910 и его же, «Historical papers on modern explosives», Лондон и Нью-Йорк, 1912, стр. 5.

² Ann. chim. phys. [2], 52, 290 (1833).

³ Ann. Chem. Pharm., 39, 38 (1838); С. г., 7, 713 (1838); 23, 837, 861, 892 (1846).

⁴ Allgem. Ztg., от 16 ноября 1846 г. и 3 января 1847 г., по Dingl. p. J., 102, 408 (1846); Pogg. Ann., 70, 320 (1847); Sitzungsber. d. naturf. Ges., Basel, 7, 26 (1847), С. г., 23, 678, 983 (1846); Taylor, англ. п. 1147 (1846).

⁵ Muspratts Chemie, 7, 781 и 782 (1899).

⁶ Ср. Kahlbaum, в сочинении Kahlbaum u. Schaer, там же, стр. 118.

⁷ Ср. Arch. f. Off. d. preuss. Art. u. Ing.-Corps, 51, 151 (1865).

Штейнфельдерегайде (1865)¹, что привело к временной приостановке производства. Эти взрывы доказали однако, что и способ Ленка², по которому пироксиллин сначала промывают 14 дней в проточной воде, затем вываривают в мыльном растворе и, наконец, обрабатывают растворимым стеклом, является недостаточным для изготовления стойкой нитроклетчатки.

Выяснением причин малой стойкости мы обязаны исследованиям Фредерика Абеля (Frederick Abel), которые показали, что несчастные случаи имеют причиной недостаточную чистоту пироксиллина и что сильным измельчением в голландерах³, — способ, уже раньше запатентованный Тонкином (Tonkin)⁴ для приготовления равномерно смешанного взрывчатого вещества, — достигается основательная отмывка и получается стойкий продукт.

Когда опыты применения пироксиллина в качестве пороха везде окончились неудачей вследствие слишком бризантного действия его, Абель предложил свой продукт в спрессованном виде как подрывной материал; это произошло после того, как ему совместно с Броуном (Brown)⁵, пользуясь капсюлем-детонатором гремучей ртути (см. стр. 15), удалось вызвать детонацию этого взрывчатого вещества в таком виде даже без оболочки и показать, что спрессованный пироксиллин по силе взрыва приближается к нитроглицерину. Распространению пироксиллина в этом виде в первое время препятствовал, однако, тот недостаток, что пироксиллин, по соображениям безопасности, прессовался и укупировался во влажном состоянии, а перед употреблением должен был опять высушиваться. Но когда вслед за этим Броун⁶ показал, что и влажный спрессованный пироксиллин детонирует, если между взрывчатым веществом и капсюлем-детонатором находится заряд сухого пироксиллина (см. стр. 22), то пироксиллин как подрывной материал получил весьма большое значение в военном деле и в этой области он не совсем был вытеснен до войны 1914 г., по крайней мере поскольку речь идет о подводном применении (подводные мины и торпеды).

3. Азотные эфиры глицерина и динамит⁷. Почти в то же время, когда Шёнбейн в Базеле открыл пироксиллин, Соберо (Sobrero)⁸ в Турине впервые удалось получить азотнокислый эфир глицерина (нитроглицерин). Хотя Соберо знал большую взрывчатую силу открытого им вещества, однако он считал слишком опасным приготовление его в заводском масштабе, и устранение многих серьезных препятствий, стоявших на пути технического применения этого взрывчатого вещества, при-

¹ Об опытах, относящихся к тому же времени в Пруссии, ср. Arch. f. Off. d. preuss. Art. u. Ing.-Corps, 99, 353 (1892); Ziegler, Art. Monatsh., стр. 217 (1910), июль — декабрь.

² Ср. Pelouze et Maurey, C. r., 59, 363 (1864); затем Dingl. p. J., 178, 145 (1865); Révy, англ. п. 1090 (1862), 2720 (1863).

³ Англ. п. 1102 (1865); Ch. news, 14, 250 (1866).

⁴ Англ. п. 320 (1862).

⁵ Англ. п. 3115 (1863); Abel, Ch. news, 24, 150 (1871).

⁶ Mechanics mag., 97, 478 (1872); ср. также Sprengel, J. ch. soc., 26, 806 (1873) и, по вопросу приоритета, его же «The discovery of picric acid as a powerful explosive etc.», Лондон, 1903, стр. 35.

⁷ Ср. также Escalles, «Nitroglycerin und Dynamit», Лейпциг, 1908; Macdonald, Arms a. explos., 16, 5 (1908) и его же, «Historical papers etc.», стр. 160.

⁸ L'institute, 15, 59 (1847); IX Congr. scient. ital., Венеция, 3, 195 (1848); Molinari et Quartieri, там же, стр. 12.

надлежит творческому уму Альфреда Нобеля (Nobel). Вскоре после того, как оказалось, что распространенный в продаже под названием гремучего масла (Sprengöl) жидкий нитроглицерин опасен и непрактичен в употреблении, Нобелем¹ (1866) по счастливому случаю была замечена большая поглотительная способность кизельгура. Примесь 25% кизельгура превращала жидкий нитроглицерин в пластическую массу, которая была много безопаснее в обращении, чем гремучее масло. С этим взрывчатым веществом, названным динамитом (Dynamit), Нобель в короткий промежуток времени добился господства в области взрывчатых веществ.

* Это взрывчатое вещество называется еще кизельгурдинамитом или, сокращенно, гурдинамитом.*

Но еще большее значение имело сделанное Нобелем же в 1867 г. открытие², что наполненная гремучей ртутью медная гильзочка вызывает детонацию динамита гораздо надежнее, чем применявшийся ранее черный порох.

Растворением определенного сорта нитроклетчатки в нитроглицерине Нобель получил «гремучий студень»³—еще более сильное взрывчатое вещество, чем гурдинамит. Бóльшее значение для горного дела имели, однако, предложенные Нобелем одновременно с гремучим студнем так называемые желатиндинамиты, за которыми позднее, в первых годах XX столетия, последовали незамерзающие желатиндинамиты, значительно более устойчивые в отношении застывания, благодаря наличию предотвращающих замерзание веществ—динитроглицерина, динитрохлоргидрина, нитрованных полиглицеридов и др.

* Первая попытка применения нитроглицерина как взрывчатого вещества была сделана в России Зининым и Петрушевским в 1853 г. Однако опыты как по применению нитроглицерина для снаряжения снарядов, так и в горном деле не дали положительных результатов и были оставлены.

После мировой войны широкое распространение, особенно в Америке, получили трудно замерзающие динамиты на основе нитроглицероля. В последнее время сильно возросло применение высоkobризантного азотнокислого эфира пентаэритрита (тан), предложенного как для снаряжения капсулей-детонаторов, так и — в флегматизированном виде — снарядов малых калибров.*

4. Бездымные пороха⁴. Цель, которую уже Шёнбейн ко времени своего открытия имел в виду, а именно замена черного пороха каким-нибудь более сильным, из числа применявшихся, взрывчатым веществом путем превращения его в метательное средство, долгое время не могла быть достигнута, несмотря на то, что во всех странах велись многочисленные опыты. Это удалось впервые лет 40 спустя французскому химику Вьелю (Vieille)⁵, который, пользуясь, между прочим, научно усовершенствованными методами испытания пороха, нашел условия получения пороха, хорошо действующего в нарезном оружии. Этим

¹ Англ. п. 1345 (1867); ам. п. 78317 (1868).

² Англ. п. 1345 (1867); ср. также англ. п. 1813 (1864); ам. п. 50617 (1865) и 57175 (1866).

³ Англ. п. 4179 (1875); ам. п. 175735 (1876).

⁴ Ср. также Deering, J. roy. unit. serv.-inst., 33, 603 (1889); Abel, Ch. news, 61, 142 (1890); Schärpphaus, J. soc. chem. ind., 14, 556 (1895); Hudson Maxim, Cassiers mag., июль 1899; Schweiz. Z. f. Art. u. Gen., 35, 389 (1899); Guttmann, «Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen», Берлин, 1909, стр. 48; затем Engineering, 91, 124 (1911) (заслуги Hiram Maxim).

⁵ Меш. poudr. fabr., 3, 9 (1890); 7, 19 и 30 (1894).

условиям наилучшим образом удовлетворяла коллоидальная нитроклетчатка, превращенная органическим растворителем в тестообразное состояние, уплотненная прессованием, вальцовкой и сушкой и приведенная резкой к определенной форме. До установления этих условий все попытки приготовления пороха, удовлетворяющего возросшим требованиям военной техники, терпели неудачу. Но уже Шёнбейну и Бёттеру¹ был известен факт желатинизации нитроклетчатки, и это свойство применялось позднее для приготовления зерненной нитроклетчатки. Во всяком случае долгое время применялся только этот химический способ уплотнения, но не механическая обработка, необходимая для получения физически однородного продукта. Первый, кто применил совместно оба способа уплотнения и затем заявил патент, как указывает Гутман², был австриец Фолькман, открытие которого следует рассматривать поэтому как идею, осуществленную в пороке Вьеля. Фолькман не мог использовать своего открытия, так как реализация его вызвала конфликт с австрийской пороховой монополией, и он вынужден был закрыть свою фабрику. Порох Фолькмана в свою очередь представлял усовершенствование «химического пороха» Е. Шульце (1864), первого бездымного пороха, получившего применение для охотничьих целей и состоявшего первоначально из нитрованных опилок³, пропитанных раствором селитры, но не применявшегося для военного оружия вследствие своей большой бризантности.

Открытием Вьеля был расчищен путь для развития бездымного пороха⁴. Затем был открыт Нобелем содержащий нитроглицерин «баллистит», составные части которого те же, что и гремучего студня⁵.

Об аммиачноселитренном пороке, см. стр. 19.

5. Нитросоединения. Уже в «Книге о пиротехнике» («Feuerwerksbuch»), относящейся к началу XV столетия, мы находим указание о приготовлении «состава для стрельбы» (Schießwasser) из азотной, серной и соляной кислот и «Oleum benedictum» — род неочищенного дегтярного масла. Это жидкое, и поэтому неудобное в обращении, взрывчатое вещество, сходное с гельгофитом, было забыто, так что в половине XVIII столетия о нем ничего не знали⁶. Вместе с тем уже Глауберу⁷, очевидно была известна калиевая соль пикриновой кислоты, а в литературных данных, относящихся к 1742 г., имеются указания, что при действии азотной кислоты на олений рог, слоновую кость и т. п. в присутствии серы, после выпаривания, образуется взрывчатая соль. Позднее Вульф (Wulf)⁸ упоминает о красящих свойствах

¹ Dingl. p. J., 103, 249 (1847); приложение, стр. 21; Pogg. Ann., 70, 320 (1847);

² Guttman, «Zwanzig Jahre Fortschritte usw.», стр. 50; Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 16 (1909); Singaire, «L'invention de la poudre sans fumée», Париж и Нанси, 1912.

³ Deutsche Industrie-Ztg. от 10 марта 1865.

⁴ Об опытах в Германии, ср. v. Neumann, Jahrb. f. d. deutsche Armée und Marine, дек. 1914, стр. 463.

⁵ Англ. п. 1471 (1888); г. п. 51471 (1889); ср. также Häussermann, «Zur Geschichte der Nobelschen Ballistipatente» и его же «Alfred Nobel und die Geschichte der Nitroglycerinpulver», Штутгарт, 1904.

⁶ Ср. также Feldhaus, «Die Technik der Vorzeit», Лейпциг и Берлин, 1914, стр. 227.

⁷ Zedler, «Universallexikon aller Wissenschaften und Künste», 33, 1205, Лейпциг, 1742.

⁸ Phil. trans., 61, 129 (1771).

пикриновой кислоты. В 1788 г. Гаусман (Hausmann)¹ получил пикрат калия в кристаллическом виде; хотя он и упоминает о том, что при обработке продукта взаимодействия азотной кислоты и индиго значительным количеством азотной кислоты остаток сам по себе взрывает, но лишь Вельтер (Welter)² первый установил взрывчатые свойства этой соли. Название «пикриновая кислота» дано Дюма (Dumas)³, а Лоран (Laurent)⁴ первый получил это соединение из фенола и объяснил его строение.

Первый порошок с пикриновой кислотой в качестве примеси был предложен Борлинетто (Borlinetto)⁵ (1867), но по недостаточной стойкости (см. стр. 206) он не мог иметь значения; зато пикратные пороха Дезиньоля (Designolle)⁶ из пикрата калия (1861) и Брюжера (Brugère)⁷ из пикрата аммония (1869),—первый в качестве взрывчатого состава, а второй в качестве пороха,—играли некоторую роль во Франции. Последним подобного состава был пикриновый порошок, рекомендованный Абелем⁸ в качестве разрывного заряда. В дальнейшем пикрат калия применялся в Америке и Англии для снаряжения бомб⁹. Еще в 1871 г. Абель¹⁰ не считал пикриновую кислоту как таковую взрывчатой, но уже в 1872 г. Шпренгель (Sprengel)¹¹ установил, что она детонирует от капсюля-детонатора. Как взрывчатое вещество она получила значение впервые после патентов Тюрпена (Turpin)¹², оценившего ее значение в прессованном и плавленном виде. С 1888 г. пикриновая кислота, обладающая большими преимуществами, чем пироксилит, вследствие своего относительно дешевого приготовления, неограниченной стойкости, легкой способности принимать форму под прессом и особенно при плавлении, значительно большего бризантного действия и нечувствительности, была введена почти во всех странах в качестве военного взрывчатого вещества. Наряду с пикриновой кислотой до последнего времени применялся (во Франции) как взрывчатое вещество и тринитрокрезол.

В последние годы появился однако серьезный конкурент пикриновой кислоте в виде другого ароматического нитросоединения—тринитротолуола. Тринитротолуол был получен впервые Вильбрандом (Wilbrand)¹³. На его применимость и преимущества как взрывчатого вещества указал Гейссерман (1891)¹⁴. Уже до этого прусское военное ведомство вело опыты с тринитротолуолом. В 1892 г. опыты были предприняты снова, но введение на вооружение этого взрывчатого вещества последовало лишь в 1902 г. для снарядов и бомб¹⁵.



¹ Journ. phys., 32, 162 (1788).

² Ann. chim., 29, 301 (1839).

³ Ann. Pharm., 39, 350 (1841).

⁴ Ann. chim. phys., 3, 195 (1842).

⁵ Wagn. Jahresber., 14, 301 (1868).

⁶ Ср. Рауен, Bull. soc. d'encour., стр. 714 (1868); Wagn. Jahresber., 14, 301 (1868).

⁷ С. г., 69, 716 (1869); Mém. poudr. salp., 2, 15 (1884—1885).

⁸ Ch. news, 24, 128 (1871); Wagn. Jahresber., 17, 312 (1871).

⁹ Wagn. Jahresber., 14, 301 (1868).

¹⁰ Ch. news, 24, 127 (1871).

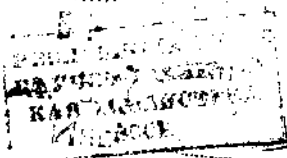
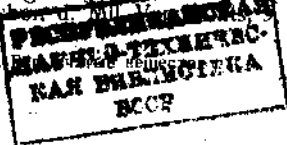
¹¹ J. ch. soc., 26, 803 (1873).

¹² Фр. п., 167512 (1885); англ. п., 15089 (1885); г. п., 38714 (1886).

¹³ Lieb. Ann., 128, 178 (1863).

¹⁴ Z. f. ang. Ch., стр. 509 (1891).

¹⁵ Jahresber. d. allg. u. anorg. Chem., 31 (1903).



Между прочим, после того, как получение его стало более дешевым вследствие введения контактного метода в сернокислотной промышленности. Затем несколько лет спустя (1905) автор сделал возможным применение тринитротолуола и для снарядов больших калибров благодаря надлежащему приготовлению и устройству разрывных зарядов. До тех пор нигде не удавалось вести стрельбу с необходимой безопасностью бризантными разрывными зарядами в крупнокалиберных снарядах¹. Правда, уже в 1901 г. Бихель (Bichel) в малых количествах пользовался тринитротолуолом как примесью к горным взрывчатым веществам (донарит). Но его применение в больших размерах как самостоятельного взрывчатого вещества для военных целей началось лишь с 1902 г. Другие страны перешли к тринитротолуолу значительно позже, главным образом на основании опыта мировой войны 1914—1918 гг.

В то время как тринитротолуол находит обширное применение не только как военное взрывчатое вещество, но и в многочисленных сложных взрывчатых составах подрывной техники, другое очень сильное и относительно легкоготавливаемое, но значительно более чувствительное взрывчатое вещество (нитросоединение), а именно полученный впервые в 1883 г. Ромбургом (Rombourgh) тетранитрометиланилин, идет пока что в ограниченных размерах на снаряжение капсулей-детонаторов и приготовление детонаторов. Обширные опыты с этим взрывчатым веществом производились уже в 1894 г. Ленце (Lenze) и прусским военным ведомством (см. стр. 244 и 245).

Динитробензол, входивший, наряду со своим хлоропроизводным, как примесь уже в первые аммиачные взрывчатые вещества (робурит, см. стр. 19), но не получивший никакого распространения вследствие своей ядовитости, применялся в мировую войну в больших количествах как самостоятельное взрывчатое вещество.

* Во время мировой войны получил применение для снаряжения подводных мин и снарядов в смеси с тротилом гексанитродифениламин («гексил»)*.

6. Предохранительные (антигризутные) взрывчатые вещества.

Все более и более входившие в употребление в горном деле подрывные работы с применением черного пороха и позже динамита приводили вследствие довольно часто происходившего при взрывах воспламенения в рудниках гремучих газовых смесей к массовым несчастным случаям, которые наглядно указали технике на необходимость приготовления предохранительных (антигризутных) взрывчатых веществ. Предпринимавшиеся в связи с подобными случаями опыты применения механически или химически действующих ругасных веществ не имели никакого успеха по причине слишком медленного их действия. Здесь следует назвать рекомендованные в 1853 г. Эллиотом (Elliot)² и др. известковые патроны из негашеной извести и воды, безопасные патроны Штейнау (Steinau)³ из негашеной извести, воды и серной кислоты, «химические» подрывные патроны Космана (Kossmann)⁴ из цинковой пыли и серной кислоты и Шварца (Schwartz)⁵ из аммиака и хлора, и много других.

¹ Cp. Mitt. a. d. Geb. d. Seew., 36, 543 (1908); 37, 556 (1909).

² Cp. также Mosley, Journ. iron a. steel Inst., стр. 53 (1882); Dantel, «Dictionnaire des explosifs», Париж, 1902, стр. 133; Heise, «Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse», Берлин, 1904, стр. 60.

³ Г. п. 38000 (1887).

⁴ Г. п. 34655 (1884).

⁵ Англ. п. 7098 (1894).

В 1876 г. Макнаб (Macnab)¹ предложил применять для гашения пламени взрыва черного пороха водяной патрон в качестве забойки; другие рекомендовали влажный мох, песок или оболочку патрона, наполненную водою². Столь же малопригодным, как и эти предложения, оказался применявшийся Мейером (Meyer) аппарат для подачи водяных брызг во время выстрела. Точно так же попытки³ применения забойки для взрывного заряда из дешевых, содержащих много кристаллизационной воды солей (кристаллическая сода и т. д.), в предположении, что пламя взрыва разложит соли и при этом охладится, дали более или менее отрицательный результат.

Благоприятнее вели себя такие взрывчатые вещества, которые содержали эти соли в виде примеси. Такого рода взрывчатыми веществами были рекомендованные Мюллером (Müller)⁴ (1887) веттердинамиты (Wetterdynamite), частично употребляющиеся еще и поныне.

Другим путем, а именно добавлением больших количеств неорганических нитратов наряду с большим количеством органических веществ (мука), Бихель получил антигризутные нитроглицериновые взрывчатые вещества—карбониты. Но действительно безопасными взрывчатыми веществами оказались аммиачноселитренные взрывчатые вещества⁵. Аммиачная селитра—*Nitrum flammans* Глаубера⁶, как основание для взрывчатых веществ была рекомендована в 1867 г. Норбином (Norrbom) и Ольссоном (Ohlsson)⁷. Уже значительно раньше (см. стр. 12) аммиачная селитра была предложена взамен калиевой в черном порохе, а в 1843 г. Рейзе (Reiset) и Миллон (Millon)⁸ установили, что смесь азотнокислого аммония и древесного угля сильно взрывает при нагревании до 170°. Норбин и Ольсон назвали свое взрывчатое вещество *Ammoniakkрут* (аммиачный порох). Позже (1890) в Австро-Венгрии был введен порох подобного же состава под названием аммиачного пороха, но вскоре он был оставлен. Лишь в мировую войну благодаря трудам военной опытной комиссии (*Militärversuchsamit*, см. стр. 159) удалось устранить затруднения, препятствовавшие в химическом и баллистическом отношении употреблению этого пороха.

Старейшими применявшимися в горном деле взрывчатыми веществами с аммиачной селитрой были экстрадинамит Нобеля⁹, взрывчатые вещества Фавье (Favier)¹⁰, робурит Рота (Roth)¹¹ и секурит Шёневега (Schöneweg)¹².

¹ Ср. Daniel, там же, стр. 415.

² Г. п. 38003 (1886); Settle, англ. п. 4945 (1882).

³ Г. п. 22006 (1882); 103731 (1898); англ. п. 11574 (1898); ср. также Desbois, Ann. rep. insp. expl., 32, 91 (1907).

⁴ Англ. п. 12424 (1887).

⁵ Ср. Escalles, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 456 (1906); 2, 57 (1907); Escalles, «Ammonsalpetersprengstoffe», Лейпциг, 1909.

⁶ Ср. вместе с Ромовски (там же, 2, 62), Brieger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 305 (1917).

⁷ Шведск. п. от 31 мая 1867 г.

⁸ С. г., 16, 1193 (1843).

⁹ Шведск. п. от 22 июля 1879 г.

¹⁰ Г. п. 31411 (1884); англ. п. 2139 (1885).

¹¹ Г. п. 3511 (1886).

¹² Англ. п. 6664 (1886).

7. Другие взрывчатые вещества. Большим развитием промышленного изготовления в последние 20 лет аммиачные взрывчатые вещества обязаны не только своей безопасностью в копиях (антигризутности), но и большой безопасностью в обращении. Практически они совершенно нечувствительны к механическому воздействию и теплоте, а потому при фабрикации и транспортировании для них допущены значительные облегчения сравнительно с черным порохом, динамитом и хлоратными взрывчатыми веществами.

Недостаток чувствительных к механическому воздействию взрывчатых веществ, состоявший в опасности обращения с ними, Шпренгель¹ в 1871 г. пытался устранить составлением их из двух частей, жидкой и твердой, которые должны были смешиваться лишь непосредственно перед употреблением. Жидкой составной частью должна была служить, с одной стороны, азотная кислота, с другой—жидкий углеводород; твердой—нитросоединения или хлорноватокалиевая соль.

Возлагали большие надежды на применение этого рода взрывчатых веществ, и неоднократно они рекомендовались и позже², когда в 1895 г. Линде (Linde) (см. стр. 346) удалось приготовить в заводском масштабе жидкий, обогащенный кислородом, воздух. Оксидквит, состоящий из жидкого воздуха и целлюлозы, угля и т. д., и ему подобные взрывчатые вещества, даже несмотря на безопасное приготовление, большую взрывчатую силу и безвредность продуктов взрыва, до сих пор играли (только временно) некоторую роль в технике взрывчатых веществ. Лишь благоприятные для них условия войны, т. е. хронический недостаток сырых материалов, доставили этим взрывчатым веществам большее значение в технике.

Значительно скорее, чем жидкий воздух, утвердился другой класс взрывчатых веществ—хлоратные взрывчатые вещества³, которыми предпочтительно занимался Шпренгель. Как уже упомянуто на стр. 12, Бертолле в 1787 г. имел в виду замену пороха этими взрывчатыми веществами. Но они получили некоторое значение и стали применяться в качестве взрывчатых составов только после того, как Блэк (Blake)⁴ и затем Шпренгель (см. там же), основываясь на открытии Нобеля, указали, что они детонируют от капсюля-детонатора. Предложением Шпренгеля был расчищен путь для применения безопасных хлоратных смесей, но они приобрели техническое значение лишь после того, как к концу прошлого столетия удалось дешево получить хлораты электролитическим путем⁵. Приготовленные таким же способом перхлораты вошли по тем же соображениям в технику взрывчатых веществ; они имеют то преимущество, что могут применяться как составная часть в аммиачных взрывчатых веществах, применение же хлоратов с этими последними исключено вследствие опасности саморазложения.

Первое место в этой области заняли по своему значению запатентованные в 1897 г. Стритом (Street) хлоратные взрывчатые вещества, позже названные «шеддитами» по месту их изготовления (Chedde).

¹ Англ. п. 921, 2424 и 2642 (1871); J. ch. soc., 26, 796 (1873).

² Ср. г. п. 12122 (1880) и 17822 (1881) («гельофит»); г. п. 26936 (1882) («панкаст»); ср. также Escalès, «Chloratsprengstoffe», Лейпциг, 1910, стр. 8.

³ Escalès, «Chloratsprengstoffe», Лейпциг, 1910.

⁴ Англ. п. 1143 и 2500 (1869).

⁵ Ср. также Witt, Prometheus, 2/, 771 (1910).

8. Средства воспламенения. Не подлежит никакому сомнению, что в средние века, кроме черного пороха и упомянутого уже «состава для стрельбы» (Schiesswasser), были известны и другие взрывчатые вещества. Так, в рукописи так называемого Василия Валентина (Basilius Valentinus), относящийся к первой половине XVII столетия¹, упоминается «гремучее золото» (аммиачная окись золота), являющееся, весьма вероятно, открытием голландца Корнелиуса ван Дреббеля (Cornelius van Drebbel)². Во всяком случае уже в первой половине XVII столетия³ знали характер действия этого первого бризантного взрывчатого вещества. Далее, по мнению Ромоцкого⁴, из поставленных ван Дреббелем опытов (около 1628 г.) следует, что ему уже должна была быть известна гремучая ртуть. Первое достоверное указание о приготовлении гремучей ртути принадлежит, однако, Кункелю (Kunkel)⁵. Затем, независимо от него, Говард (Howard)⁶ (1799) открыл гремучую ртуть.

Открытие медного капсюля и затем ударного воспламенения (Perkussionszündung) приписывается обыкновенно английскому оружейному мастеру Джозефу Иггу (Joseph Egg, 1815), но, повидимому, Игг лишь один из первых ввел в торговлю средства воспламенения. На ту же заслугу претендует фирма Sellier & Bellot для своего основателя Беллю (Bellot)⁷. Согласно Гельму (Hulme)⁸ изобретателем ударного приспособления⁹ для огнестрельного оружия был Форсайт (Forsyth, 1805). Форсайт применял рыхлый или формованный в виде лепешек хлоратный состав, который однако был опасен в обращении, с одной стороны, и с другой—сильно действовал на металл оружия. Введение капсюля и в дальнейшем гремучей ртути означало поэтому большой прогресс и обеспечило позднее применение патронов. По Гельму, сомнительно, возможно ли приписать открытие капсюля англичанину Райту (Wright) или натурализованному американцу Иосии Шоу (Joshua Shaw, 1816), но во всяком случае, кажется, Райт¹⁰ впервые предложил применять гремучую ртуть вместо хлората калия для приготовления ударных составов. Несмотря на труды Райта, хлорат калия позднее снова применялся в ударных составах, и в задачу новейшего времени входит нахождение действительно не окисляющего железа (rostfrei) ударного состава.

Если введение капсюля имело следствием развитие промышленности порохов и в результате повысило безопасность их применения, то та же цель в области бризантных взрывчатых веществ была достиг-

¹ Feldhaus, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 258 (1909); v. Lippmann, Ch. Ztg. 36, 981 (1912).

² Feldhaus, там же.

³ Ср. v. Ромоцкий, «Geschichte usw.», I, 277; Feldhaus, там же.

⁴ v. Ромоцкий, там же, I, 368.

⁵ Kunkel, «Laboratorium Chymicum», стр. 213 (1690), по v. Lippmann, там же.

⁶ Phil. trans., 90, I, 204 (1800); Gilberts Ann., 37, 75 (1800); Chevalier, Journ. des connaissances usuelles, 1836, no Dingl. p. J., 61, 192 (1836); Macdonald, Arms a. explos., 19, 24 (1911) и его же, «Historical papers etc.», стр. 1; v. Lippmann, там же.

⁷ Ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 53 (1919).

⁸ Ср. «The rise and progress etc.», стр. 105 и указанную там литературу.

⁹ Ср. также Utescher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 102 (1914).

¹⁰ Cp. Phil. mag., 62, 203 (1823).

пута открытием безопасного зажигательного шнура Бикфорда (Bickford) ¹ (1831) и капсюля-детонатора Нобеля (см. стр. 15 и 22).

До 1831 г. часто происходили несчастные случаи при употреблении затравок (соломинки, наполненные порохом) и стопинов (бумажная нить, напитанная пороховой массой и высушенная) для производства взрывов, вследствие неравномерного времени горения таких средств воспламенения. Эти несчастные случаи были весьма значительно уменьшены применением бикфордова шнура,—сердцевины из черного пороха, многократно обмотанной джутовой оплеткой,—обладающего совершенно равномерным горением и при надлежащем изготовлении применяемого как под водою, так и в атмосфере рудничного газа.

Тем временем введение капсюля-детонатора Нобеля облегчило применение бризантных взрывчатых веществ, которые детонировали от прямого воспламенения лишь при совершенно особых условиях. Нобель ² применил впервые для детонирования нитроглицерина маленькие патроны черного пороха, а равно и обыкновенные пороховые капсюли. Когда затем динамит вызвал потребность в сильном средстве воспламенения, он увеличил медную гильзу и взял сильный заряд чистой гремучей ртути ³.

Вследствие того, что инициирующий заряд, или детонатор, т. е. промежуточное включение более или менее легко детонирующего взрывчатого вещества, вошел во всеобщее употребление, чему особенно содействовали Броун и Шпренгель (см. стр. 14 и 17), оказалось возможным возбуждать взрывчатую силу даже трудно детонирующих взрывчатых веществ.

9. Фейерверки. Если не принимать во внимание применение зажигательных и дымовых веществ на войне, что имело место весьма часто в древности и в средние века ⁴, то появление фейерверков совпало с открытием пороха, а в XIX столетии—с историей ударных составов. Применение магния предложено Бунзеном (Bunsen) и Роско (Roscoe) ⁵, которые пользовались (1859) этим металлом впервые для фотохимических целей. Магний вошел в употребление лишь после того, как техническое получение его стало дешевле. Трэл Тэйлор ⁶ предложил (1865), в качестве осветительного порошка, смесь хлоратного зажигательного состава с магнием, но только Кенион (Kenyon) ⁷ позже (1883) действительно воспользовался ею. Замена магния алюминием началась только в конце прошлого столетия ⁸.

¹ Англ. п. 1659 (от 6 сент. 1831); ср. также Smith в «The rise and progress etc.», стр. 112.

² Англ. п. 2359 (1863); 1813 (1864); баварск. п. от 1 авг. 1866; Bayer. Kunst- und Gewerbebl., стр. 577 (1865).

³ Англ. п. 1345 (1867).

⁴ Ср. v. Ромоски, «Geschichte usw.», т. I; Glauber, по Brieger, Z. f. Sch.-u. Sprst., 12, 305 (1917); Leonardo da Vinci, по Schimank, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 217 (1919).

⁵ Pogg. Ann., 108, 266 (1859); ср. также Crookes, Phot. Arch., 5, 449 (1864).

⁶ Photogr. news, стр. 550 (1865).

⁷ Brit. Journ. phot., стр. 61 (1883).

⁸ Ср., между прочим, Hensley, ам. п. 538575 (1894).

А. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.

Классификация. В немецком языке термины Explosivstoff и Sprengstoff, как правило, считаются тождественными. В некоторых случаях термин Explosivstoff считают за более широкое понятие, а термин Sprengstoff, в противоположность слову Pulver (порох), относят только к той группе, которой пользуются для взрывания (но не для метательных целей). Последнее различие не выдерживает критики ни с точки зрения исторической, ни с точки зрения химии. В эпоху черного пороха не было никакой надобности в каком-либо подразделении: он был единственным взрывчатым веществом (Sprengstoff); далее, еще и теперь каждым метательным средством можно пользоваться для подрывных целей; наконец, исходя из научных представлений, невозможно указать разницу между понятиями Pulver и Sprengstoff. Точно так же не имеет никакого основания и во всяком случае встречается совершенно обособленно представление, что термин Explosivstoff применим в самом широком смысле—вместо выражения «вещество, способное взрываться» (explodierbarer Stoff), т. е. применим и для таких веществ, которые не находят никакого практического применения в качестве дробящих или метательных средств². Поэтому, если не хотят делать различия между «взрывчатым веществом в широком смысле» и «взрывчатым веществом в узком смысле», то термин Sprengstoff употребляют лучше всего как общее понятие, понимая под этим те взрывчатые тела или вещества, которые находят практическое применение в технике. Равнозначное иностранное слово Explosivstoff и иногда употребляемое мало изящное выражение das Explosiv (взрывчатое вещество) представляются поэтому излишними, хотя в то же время слова Explosion (взрыв), explodierbar (способный взрываться) и explodieren (взрывать) без труда нельзя заменить немецкими. Согласно Бертело, понятия poudre (порох) и explosif (взрывчатое вещество) раньше тоже были равнозначны. В последнее время во

¹ Литература: Berthelot, «Sur la force des matières explosives etc.», Париж, 1883; Sarrau, «Introduction à la théorie des explosives», Париж, 1893; Sarrau, «Théorie des explosifs», Париж, 1895; de Bechi, «Explosifs» в соч. Юртна «Dictionnaire de chimie», 2-й доп. т., Париж, 1897, стр. 700; Heise, «Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse», Берлин, 1904; v. Jüptner, «Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien, II. Explosivstoffe usw.», Лейпциг и Вена, 1906; Gody, «Matières explosives», Нью-Йорк, 1907; Schmerber, Le génie civil, 57, 292 (1907); Brunswick, «Explosivstoffe», Лейпциг, 1909. Vennin et Chesneau, «Les poudres et explosifs», Париж и Льеж, 1914; Stettbacher, «Schuss- und Sprengstoffe», Лейпциг, 1919.

² Cp. Weber, Z. f. ang. Ch., 25, 1091 (1912).

Франции употребляют *poudre* в смысле «метательное средство» и *explosif*—в смысле «взрывной материал»¹.

* Общим немецким терминам — *Explosivstoff* и *Sprengstoff* — соответствует русский термин «взрывчатое вещество».*

По способу применения можно различать две главные группы взрывчатых веществ: метательные (двигающие) и дробящие. Кроме слова *Schiessmittel* употребляется и старый по происхождению термин *Pulver*. Как особая группа, сюда относятся средства воспламенения, в разных видах служащие для воспламенения метательных и дробящих взрывчатых веществ.

С таким пониманием согласуется и германский закон о преступном и общеопасном употреблении взрывчатых веществ от 9 июня 1884 г. («Закон о взрывчатых веществах») ², который рассматривает (§ 1, абзац 3) метательные и дробящие средства как подразделение взрывчатых веществ. Точно так же в немецких «Правилах перевозки по железным дорогам» от 23 декабря 1908 г. и в проекте изменения «Обязательного полицейского постановления» 1912 г., касающегося перевозки взрывчатых веществ, принято указанное подразделение взрывчатых веществ ³.

Под взрывом ⁴ (*Explosion*) в самом широком смысле этого слова можно понимать всякое физическое или химическое изменение веществ, сопровождающееся мгновенным выделением работы. Союз германских инженеров совместно с германскими страховыми обществами от огня в последнее время ⁵ дает несколько более узкое определение взрыва. Взрыв есть явление мгновенного выделения работы, основанной на расширении газов или паров, независимо от того, существовали ли эти газы или пары до взрыва или образовались во время его. В этом же смысле и Бертелло ⁶ определяет свойство «взрывчатого агента» (*explosiven Agents*).

В научно-химическом смысле понятие «взрывчатое вещество» (*explosiver Stoff*) становится еще уже. Под ним понимают такое вещество, которое способно к быстрому химическому превращению с одновременным образованием больших количеств газов и теплоты ⁷.

Оба только что названные факторы—газ и теплота—неравноценны; теплота имеет большее значение, так как она является истинной причиной возникновения давления. Взрывчатые явления возможны и тогда, когда разлагающееся вещество образует мало газа или совсем не образует его. Чтобы вызвать такие явления, достаточно быстро нагреть вещество, окруженное или пронизанное воздухом. Так, например, по наблюдениям автора, большие количества рыхлого термита (алюминий и окись железа) сгорают, напоминая взрыв, с тем более сильным действием, чем тоньше

¹ Ср. «Grande encyclopédie», 27, 466, Париж.

² Решение герм. имперского сената от 28 марта 1898, по *Z. f. ang. Ch.*, 25, 1091 (1912); ср. также *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 10, 82 (1915).

³ О «Hilfsdienstgesetz» в отношении опасности взрыва в промышленных предприятиях, ср. «Die Gewerkschaft» (1917) по *Zf. Sch.- u. Sprst.*, 12, 333 (1917).

⁴ Ср. также *Abel*, *Ch. news*, 5, 270 (1862).

⁵ *Z. d. Ver. deutscher Ing.*, 55, 1451 и 1663 (1911).

⁶ *Berthelot*, «Sur la force etc.», 1, 1; 2, 129.

⁷ Ср. также *Schimanek*, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 13, 117 (1918), а также *Briegel* и *Schimanek*, там же, стр. 385; *Langhans*, там же, стр. 309.

составные части и чем быстрее при этом протекает горение; кроме того, вещества, которые образуют мало газов или совсем не образуют их, как, например, ацетиленовое серебро (см. стр. 383), при воспламенении на воздухе распадаются с резким звуком¹. Эггерт (Eggert) и Шиманк (Schimank)² дали новое доказательство этого факта, воспламеняя в вакууме более или менее чистое, содержащее газ или свободное от него ацетиленистое серебро и установив во втором случае в отличие от первого отсутствие взрывчатого действия. Представление³, что для этих явлений взрыва присутствие воздуха не обязательно, является таким образом неосновательным, и с уверенностью можно принять, что вещества, которые при горении не образуют газов, неприменимы в качестве взрывчатых веществ.

Требования к взрывчатому веществу⁴. Чтобы какое-нибудь взрывчатое вещество было технически годно для употребления, оно должно удовлетворять различным требованиям. Эти требования прежде всего таковы: удобство и безопасность обращения и некоторая минимальная работоспособность. Кроме того, и цена взрывчатого вещества играет немаловажную роль.

Удобство в обращении выражается в способности принимать некоторую форму, так что газообразные вещества—также вследствие малой работоспособности—исключаются, а жидкие вещества только в редких случаях находят ограниченное и местное применение.

Безопасность в обращении должна быть в такой степени, чтобы разложение не происходило само по себе или от незначительных внешних причин, но во всех случаях по желанию. Значит, взрывчатое вещество не должно быть слишком чувствительно к внешним механическим воздействиям (удар и трение) и к теплоте, но его энергия всегда должна надежно возбуждаться имеющимися в распоряжении вспомогательными средствами. Поэтому безопасность обращения складывается из двух факторов: достаточной химической стойкости (стабильность) и определенной степени чувствительности (Sensibilität).

Б. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА⁵.

Характерные признаки взрывчатых веществ. Отличительный признак взрывчатого вещества—способность от внешнего импульса, т. е. сообщения незначительного количества энергии, мгновенно распасться на газообразные продукты,—предполагает, что рассматриваемая система находится в неустойчивом (лабильном) состоянии, которое при изменении переходит в устойчивое (стабильное). Эндотермическая природа или возможность экзотермического превращения вещества еще не есть,

¹ Ср. также Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 336 (1916).

² Ber., 51, 454 (1918); затем Eggert, Z. f. Elektroch., 24, 150 (1918); Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 153 и 286 (1918).

³ Slingervoet Ramondt, Ch. weekbl., 14, 544 (1917).

⁴ Ср. также Cundill, «Dictionary of explosives», Чатм, 1889, стр. 13; Haussermann, «Sprengstoffe und Zündwaren», Штутгарт, 1894 и его же в «Fehlings Handwörterbuch der Chemie», 6, 1017, Брауншвейг, 1899.

⁵ Ср. также Brunswick, «Explosivstoffe», Лейпциг, 1909; Wöhler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 73 (1908).

стало быть, само по себе безусловный признак взрывчатого вещества, и поэтому бензол, нафталин¹, антрацен и т. д. не могут быть причислены к взрывчатым веществам. Значительно сильнее обнаруживается взрывчатый характер у веществ, которые при образовании из элементов поглощают теплоту, а при своем химическом превращении дают соединения с положительной теплотой химической реакции (хлорат калия, аммиачная селитра и т. д.). Но и у этих веществ существуют еще большие различия в способности к детонации².

Остается под сомнением вопрос относительно того, основывается ли, по вант-Гоффу (van't Hoff), неустойчивое состояние взрывчатых тел на неустойчивой группировке атомов³ (иодистый азот и др.), т. е. на внутреннем напряжении молекул⁴, или система уже сама по себе произвольно превращается, с крайне незначительной скоростью (гремучий газ). Во всяком случае, чтобы вызвать взрыв, необходимо сообщение энергии, т. е. необходимо привести систему в такое состояние, когда экзотермическое разложение ускоряется в такой степени, что наступает самовоспламенение⁵. Температура, при которой это происходит, называется «точкой воспламенения или вспышки». По вант-Гоффу⁶, эта точка характеризуется тем, что теплота, образующаяся при реакции разложения, нарастает скорее, чем рассеивается вовне проводимостью, лучеиспусканием и т. д.

Не требуется, чтобы приток энергии распространялся на всю массу, достаточно, чтобы она действовала в одном месте. Тогда первоначально взорвавшиеся количества доставляют необходимую для передачи энергию, которая распространяется подобным же образом по всей системе. Ускорение реакции не может иметь места без расхода энергии, а поэтому и воспламенение гремучего газа губчатой платиной⁷ не противоречит взгляду, что энергия должна быть сообщена; необходимая энергия в этом случае доставляется вначале незначительной частью самого газа.

Количество начальной энергии, или, как предпочитают говорить, «сила первоначального воспламенения (инициирования)», или, выражаясь совершенно обще, «начальный импульс», для каждого взрывчатого вещества различно; оно зависит, в первую очередь, от химической природы взрывчатого вещества. Оно, кроме того, изменяется с температурой и физическими свойствами (агрегатное состояние, упругость, кристаллическое строение⁸, плотность и т. д.) и с внешними условиями (весовое количество, форма, объем и т. д.).

¹ Ср. также Gey van Pittius, Congr. nederl. Naturforscher u. Ärzte, по Ch.-Ztg., 27, 379 (1897).

² Ср., между прочим, Stettbacher, Z. f. Sch.-u. Sprst., 13, 247 (1918); 14, 137 (1919).

³ van't Hoff, «Ansichten über die organische Chemie», 1, 34 и 2, 240, Брауншвейг, 1881 и его же, «Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie», 3, 104, Брауншвейг, 1903.

⁴ Ср. v. Baeyer, Ber., 18, 2276 (1885).

⁵ Berthelot, «Essai de mécanique chimique», 2, 6, Париж, 1879; Nernst, «Theoretische Chemie», Штуттгарт, 1913, стр. 735.

⁶ Van't Hoff, «Etudes de dynamique chimique», стр. 123, Амстердам, 1884 и его же, «Vorlesungen usw.», 1, 245, Брауншвейг, 1901. Ср. также не во всех отношениях основательную критику Stettbacher'a, Z. f. Sch.-u. Sprst., 11, 75 (1916). О более старом определении, ср. Rice, Scient. amer. suppl., 6, 2329 (1878).

⁷ Ср., например, Raschig, Z. f. ang. Ch., 19, 1750 (1906).

⁸ Ср. Wöhler, там же, 24, 2093, 2094 и 2096 (1911).

Энергия, необходимая для начала взрыва, служит мерою чувствительности взрывчатого вещества, хотя ее трудно выразить численно, во-первых, вследствие указанной зависимости от внешних условий и, во-вторых, потому, что вспомогательные средства, служащие технике для возбуждения взрыва, очень разнородны.

Вспомогательные средства. Вспомогательные средства для вызывания взрыва могут быть механические, химические, термические и лучистые, и, таким образом, взрыв может быть вызван ударом и трением, химическими агентами (например, серная кислота для хлоратных смесей), теплотою, пламенем, электрической искрой и светом (гремучая смесь хлора с водородом).

Для собственно взрывчатых веществ применяется только возбуждение нагреванием или ударом и трением, и общепринятые в технике способы воспламенения сводятся к этим двум типам:

- а) пламя (зажигательный шнур и капсюль),
- б) электричество (искра и накаливание),
- в) трение (фрикционное воспламенение),
- г) удар и сотрясение (ударное воспламенение),
- д) детонация (капсюль-детонатор, инициирующее воспламенение).

Три первых способа основываются на действии теплоты, получаемой от пламени, электрического тока или механической работы, два последних—на действии мгновенного очень высокого давления на небольшую часть взрывчатого вещества, а именно в случае «г»—механического, в случае «д»—от детонации небольшого количества запрессованного в медную гильзу легко детонирующего взрывчатого вещества.

Для военных взрывов пользуются иногда и ударом взрыва, образуемым распространяющейся ударной волной вблизи детонировавшего взрывчатого вещества¹. Этот способ называют взрывом «через влияние». Естественно, он мало рационален и применяется большей частью в исключительных случаях, когда не остается времени для достаточной подготовки.

Воспламенение ударом взрыва приводит² к тому же, впрочем, нагреванию (не непосредственному), и при этом принимают, что работа, произведенная сотрясением, исчезая во взрывчатом веществе, превращается в теплоту. Этой мгновенно сообщенной теплотой, которая не успевает распространиться в исключительно короткий промежуток времени действия, небольшое количество взрывчатого вещества нагревается до очень высокой температуры, тем высшей, чем большее давление (удельное) приходится на единицу поверхности. Само собою разумеется, можно представить себе также, что за толчком непосредственно следует разрушение молекулярного строения и нарушения атомных связей³.

Что воспламенение значительно легче достигается острыми предметами, чем предметами с большой ударающей поверхностью, объясняется тем, что создаваемое предметом общее давление концентрируется на малой ударающей поверхности острия. Предполагается затем, что таким

¹ Ср. «Sprengvorschrift von 1911», нов. изд., Берлин, 1918, стр. 50; Wachtel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 104 (1907); Andersch, там же, 4, 421 (1909).

² Nobel, баварск. п. от 1 авг. 1866 г., no Dingl. p. J. 183, 221 (1867); Beckerhinn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 72 (1875), no Wagn. Jahresber., 22, 481 (1876); Abel, Ch. news, 39, 187 (1879); Berthelot, «Sur la force etc.», J., 90, 132; Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 21 (1917).

³ Ср. также Raschig, там же, стр. 1751 (распадение молекул).

же образом влияет на чувствительность взрывчатого вещества к удару и присутствие песка, порошка стекла и тому подобных твердых тел с острыми краями; далее—то обстоятельство, что каждое взрывчатое вещество можно воспламенить ударом и толчком, если только выбрать достаточно малую ударяющую по взрывчатому веществу поверхность, и, таким образом, становятся понятными часто получающиеся различия в опытных данных при практическом испытании взрывчатых веществ на чувствительность к удару.

Чувствительность взрывчатых веществ к внешнему воздействию изменяется соответственно ускорению и замедлению экзотермических реакций с повышением или понижением температуры¹. Влияние температуры становится особенно заметным, когда взрывчатые вещества при изменении ее претерпевают физическое изменение. Так, с переходом в твердое состояние чувствительность значительно понижается, с переходом в жидкое—повышается. Твердый нитроглицерин менее чувствителен, чем жидкий. Но здесь нужно принять во внимание то, что жидкие вещества могут легче избегать удара, чем твердые, и что передача детонации в первых происходит труднее, чем во вторых. Таким образом при практическом применении взрывчатых веществ оба противоположно действующие влияния более или менее сравниваются.

В табл. 1 приведена чувствительность ряда взрывчатых веществ к механическому и термическому воздействию.

В практическом обращении следует кроме того учитывать, что жидкие вещества легче воспламеняются искрой и пламенем, чем твердые, уже потому, что они часто образуют воспламеняющиеся пары, а твердые с большой поверхностью (мелкозернистые) легче, чем твердые же с малой поверхностью (крупнозернистые), плавящиеся вследствие поглощения тепла при плавлении труднее, чем неплавящиеся.

Дело техники найти наивыгоднейшие условия для того или другого рода воспламенения и необходимые приспособления для него, а при фабрикации взрывчатых веществ и обращении с ними этих условий по возможности избежать.

Не каждый из вышеупомянутых способов воспламенения применим для всякого взрывчатого вещества. Большинство взрывчатых веществ можно взорвать пламенем (и искрой) только при особых условиях, именно, когда существует возможность нарастания давления, т. е. в оболочке или при наличии достаточно больших количеств, представляющих необходимое механическое сопротивление. Но такое «упрощенное» воспламенение требует времени и особых приспособлений и ненадежно вследствие продолжительно действующей возможности сильных потерь тепла и энергии. Нечувствительность к нагреванию у отдельных взрывчатых веществ (аммиачноселитренные взрывчатые вещества, влажный пироксилит², некоторые ароматические нитросоединения) простирается так далеко, что они вообще не воспламеняются на открытом воздухе. Поэтому эти вещества требуют особенно сильного начального импульса, так что в тех-

¹ Cp. Will, V Intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 421 (1904); Bergmann и Lenz в сочинении Escales, «Chloratsprengstoffe», Лейпциг, 1910, стр. 137. О чувствительности к детонации при низких температурах, ср. Kling et Florentin, C. r., 156, 694 (1913). Mém. poudr. salp., 17, 143 (1913/14).
² Cp. Ch. news, 24, 142 (1871); Abel, C. r., 69, 105 (1869); Bleekrode, Phil. mag., стр. 162 (1871); Will, Z. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver., 62, 783 (1910).

ТАБЛИЦА I

Чувствительность взрывчатых веществ к механическому и тепловому влиянию

Взрывчатое вещество		Чувствительность к удару				Чувствительность к трению (в фарфоровой ступке)	Температура вспышки °C
Л а с с	Наименование	2 кг	5 кг	10 кг	20 кг		
		производит взрыв при выс. падения (см.)					
Черный порох Нитролетчатка Нитросоединения	Черный порох	выше 60	35	16	10	никакого действия	310—315
	Взрывчатая селитра	» 60	выше 40	выше 24	10	»	305—315
	Пироксилик	10	5	4	2	»	195—200
	Колоидный хлопок	10	8	5	4	»	204—205
	Пикриновая кислота	60	30	20	10	слабый запах горения	300—310
	Пикрат свинца (безводн.)	30	8	6	2	взрыв	285—287
	Тринитрокрезол	60	30	24	14	очень слабый запах горения	270—276
	Тринитрокрезилат свинца (безводн.)	30	10	6	2	взрыв	255—257
	Тринитробензол	» 60	выше 40	выше 24	16	очень слабый запах горения	—
	Динитробензол	» 60	» 40	» 24	14	никакого действия	—
Динамиты	Тринитрохлорбензол	» 60	» 40	» 24	16	»	395—397
	Тринитротолуол	» 60	» 40	» 24	16	»	295—300
	Тринитроанisol	» 60	» 40	» 24	16	»	290—296
	Гексанитропропидилен	40	15	10	6	запах горения	248—252
	Тетранитрометиланилин	40	15	8	4	слабый треск	190—194
	Нитроглицерин (твердый)	15	—	3	—	взрыв	200—205
	Гурдинамит	5	4	3	1	запах окислов азота	195—200
	Гремучий студень	10	8	5	2	взрыв	202—208
	Желатиндинамит	12	4	3	1	»	180—190
	Донарит	30	18	12	6	никакого действия	—
Аммиачноселитрен-ные взрывч. веще-ства	Аммонит	50	30	16	10	»	310—315
	Фульменит	35	—	10	—	очень слабый запах	—
	Аммонал I	60	28	8	4	никакого действия	258—265
	Шедат (тип 60)	30	14	7	5	взрыв	182—186
Хлоратные и пер-хлоратные взрывч. вещества	Лигнозит I	15	—	4	—	»	298—305
	Террит	20	—	6	—	»	—

иные ими долго пользовались, не зная их настоящей взрывчатой природы¹. Лишь после открытия Нобелем капсюля-детонатора (см. стр. 15 и 22) стало возможным возбуждение их энергии по желанию.

У других взрывчатых веществ взрыв, в свою очередь, происходит значительно легче от пламени, чем от удара (черный порох), а третья группа чувствительна к обоим способам воспламенения (гремучая ртуть). Поэтому последняя группа взрывчатых веществ употребляется для приготовления средств воспламенения, которые со своей стороны действуют опять-таки своим пламенем (капсюли) или образующимся давлением газов (капсюли-детонаторы) на воспламеняемые взрывчатые вещества.

Основное требование, предъявляемое к средству воспламенения, состоит в том, чтобы достигнуть намеченной цели безопасно и в возможно короткое время. Поэтому техника пользуется не только простым возбуждением взрыва, т. е. достижением температуры воспламенения, но она вынуждена постоянно применять избыток энергии средств воспламенения.

Различия, вытекающие из применения обоих видов средств воспламенения, Гесс (Hess)² положил в основание классификации взрывчатых веществ, а именно воспламеняемые пламенем он назвал «непосредственно взрывающимися», а остальные—«взрывающимися через промежуточное воздействие».

Эта классификация на основании вышеизложенного основывается на чисто практических соображениях.

В. ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ВЗРЫВ

Введение. Сильное расширение образующихся при взрыве нагретых газов происходит вследствие высокой температуры с интенсивным свечением и явлением пламени, а вследствие образования большого давления сильным механическим действием на непосредственно прилегающую среду—с более или менее сильным шумом (гремучий эффект). По этим явлениям можно судить о действии взрывчатых веществ и классифицировать их. Первое из этих явлений обще как взрыву, так и другим химическим процессам, например обыкновенному процессу горения, и, напротив, сила механического действия и сила гремучего эффекта долгое время составляли единственные реально наблюдаемые показатели силы взрыва.

Гремучий эффект³ (звук) в высокой степени зависит от быстроты развития взрыва⁴ и затем от внешних обстоятельств (количество, прочность оболочки и т. д.), при которых происходит взрыв. Поэтому он может служить отличием только в редких случаях⁵. Такое отличие возможно с некоторой уверенностью в случае непосредственно взрывающихся взрывчатых веществ, из которых некоторые (чер-

¹ Ср., между прочим, Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 7 (1911).

² Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 8, 379 (1877).

³ Физическое объяснение гремучего эффекта, ср. Lummer, Ber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur, naturwiss. Sect., 1905 и литературные данные, стр. 73; ср. также Cranz и Becker, «Experimentelle Ballistik», Лейпциг и Берлин, 1913, стр. 239.

⁴ Ср. Wöhler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 266 (1907); Z. f. ang. Ch., 24, 2094 (1911).

⁵ Ср. также Ritter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 341 (1911).

ный порох, пироксидин, пикрат аммония), по крайней мере, в небольших количествах вспыхивают с едва уловимым шумом при воспламенении пламенем, другие (гремячая ртуть, пикраты металлов) более или менее сильно детонируют.

По силе производимого ими таким образом звука, улавливаемого слухом, или по обнаруживаемым внешним действием явлениям, дали название различным ступеням (видам) взрывчатого разложения. Смотря по скорости разложения, их называют «детонацией» или «взрывом» (в узком смысле) или согласно Ру (Roux) и Сарро (Sarrau)¹, «взрывом первого рода» и «взрывом второго рода»².

Далее, для первой ступени «взрыва» употребляют выражение «вспышка», если явление происходит с глухим звуком, а не с более или менее резким гремучим эффектом, и «дефлаграция», если речь идет о происходящем без шума быстром горении. Наконец, разложение без явления пламени с выбрасыванием видимых паров, как это имеет место, между прочим, в буровых скважинах, называют «холостым выпалом» (*déflagration fusante*) взрывчатого вещества³. В свою очередь, его можно рассматривать как предшествующую дефлаграции ступень, не сопровождающуюся взрывчатым действием.

1. СКОРОСТЬ ВЗРЫВА.

Детонация и взрыв. Все виды взрывчатого разложения различаются по скорости, с которой протекает этот процесс⁴. Однако только детонация всегда совершается с одной и той же неизменяющейся максимальной скоростью, все другие виды взрывчатого разложения являются переходными состояниями, скорость которых не постоянна, но зависит от давления и температуры, т. е. от внешних факторов.

По исследованиям⁵, произведенным Малляром (Mallard) и ле-Шателье (Le Chatelier)⁶, Бертело, Вьелем⁷ и Диксоном (Dixon)⁸ над простейшими взрывчатыми системами—газовыми смесями, взрыв, возбужденный в смеси местным нагреванием (искра и т. д.), основ-

¹ С. г., 76, 1089 (1873); 77, 480, (1837 79, 757 (1874); ср. также God y, «Matières explosives», стр. 743.

² Berthelot, «Sur la force etc.», I, 92, употребляет выражение в обратном смысле.

³ О происхождении холостого выпала (невзрыв), ср. Schmerber, Le génie civil, 33, 359 (1898); Sarrau, Ann. d. mines [9], 15, 232 (1899); Mém. poudr. salp., 10, 49 (1899—1900); Dautriche, Ann. d. mines [10], 12, 141 (1907); Mém. poudr. salp., 14, 5 (1906/07); о влиянии расположения капсюля-детонатора (неполное воспламенение) ср. Watwick, Mines a. minerals, 23, No. 2 (1902).

⁴ Berthelot, «Sur la force etc.», I, 88.

⁵ Ср. также Vielle, Mém. poudr. salp., 10, 257 (1899—1900); v a n't Hoff, «Vorlesungen usw.», I, 240; Meilior, «Chemical statics a. dynamics», Нью-Йорк, 1904, стр. 449; Nernst, «Theoretische Chemie», Штуттгарт, 1913, стр. 717 и его же, «Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozess in Gasmotoren», Берлин, 1905, стр. 19; Clerk, в словаре Thorpe, «A dictionary of applied chemistry», 2, 393, Лондон, 1912.

⁶ Ann. d. mines [8], 4, 296 (1883; С. г., 130, 1755 (1900); 131, 30 (1900); Z. f. ph. Ch., 27, 637 (1901).

⁷ Ann. chim. phys. [5], 28, 289 (1883; [6], 4, 39 (1885); Berthelot, «Sur la force etc.», I, 133.

⁸ Phil. trans. roy. soc., 184, 97 (1893); 200, 315 (1903); Ber., 38, 2419 (1905); ср. также v. Öttingen u. v. Gernet, Ann. Phys. Chem., [N. F.], 33, 586 (1888).

бается на передаче теплоты от слоя к слою, распространяясь сначала со скоростью нескольких метров в секунду. Если сосуд, в котором находится газ, достаточно велик и широк, так что отдача тепла по возможности исключена, то вследствие горения температура и, следовательно, давление в горящем слое постепенно возрастают, что снова имеет следствием более быстрое горение и повышение давления в соседних негорящих слоях. Так продолжается до тех пор, пока давление не станет достаточным для того, чтобы достигнуть такой степени сжатия, когда наступает самовозгорание, т. е. воспламенение газовой смеси в кратчайший промежуток времени. В этот момент температура и давление достигают самой высокой степени. Но, тогда как до этого момента давление постоянно опережало воспламенение, теперь оба распространяются одновременно с одной и той же неизменяющейся максимальной скоростью, так как дальнейшее возрастание не может иметь места. Этому виду распространения взрыва с максимальной скоростью (как волне давления) открывшие его Бертелло и Вьель дали название «взрывной волны» (Explosionswelle).

Промежуточное состояние с переменной скоростью представляет состояние «взрыва», а предельное состояние с постоянной скоростью — состояние «детонации»¹.

Скорость взрывной или детонационной волны составляет у взрывчатых газовых смесей около 3000 м/сек. Она зависит от достигаемой при взрыве температуры и затем от химической природы и плотности газа, но не зависит (по крайней мере, выше 2 ат)² от начального давления, равным образом от материала и диаметра труб, в которых газ находится. Таким образом скорость детонации представляет характерную физико-химическую константу, которая доступна точному исчислению. В самом деле, уже Бертелло³ предложил формулу, которая во многих случаях давала правильные значения. Формула изменена Диксоном⁴, но только Чепмен (Chapman)⁵, а особенно Жуге (Jouguet)⁶ и Крюссар (Crussard)⁷ привели ее к почти полному согласованию с опытом.

Относительно условий возникновения детонационной волны как Диксон, так и Мальяр и ле-Шателье наблюдали, что волна возникает тем раньше, чем большая имеется возможность усилиться возникающему при воспламенении давлению, например от отражения и сжатия⁸ о стенку сосуда, от соединения со звуковой волной, идущей впереди пламени, или от усиленного воспламенения. Вместе с тем Бертелло и Вьель доказали, что детонация наступает мгновенно, если воспламенение вызвано небольшим капсюлем с гремучей ртутью. Эти наблюдения являются непосредственным подтверждением вышеупомянутого влияния инициирующего воспламенения.

¹ Относительно различий с теоретической точки зрения, ср. также Becker, Z. f. Elektroch., 23, 44 (1917).

² Ср. Dixon, Phil. trans., 184, 107 (1893).

³ Ср. также Berthelot и Vieille, C. r., 93, 18 (1881); 96, 672 (1883); Bull. soc. chim. [2], 40, 353 (1883).

⁴ Trans. ch. soc., 69, 761 (1893).

⁵ Phil. mag., [5], 47, 90 (1899).

⁶ Journ. d. math. pures et appl. [6], 1, 347 (1905); [6], 2, 6 (1906).

⁷ Bull. soc. ind. min. [4], 6, 257 (1907).

⁸ Ср. также Bradshaw, Proc. roy. soc., ser. A., 79, 236 (1907); Z. f. ph. Ch., 61, 370 (1908).

Поведение продвигающейся тепловой и ударной волны можно проследить как прямым определением скорости распространения, так и измерением фотографическим путем¹. На рис. 1 и 2 схематически представлены два такого рода фотографических снимка, заснятые в проекции светового луча на быстро вращающуюся около оси фотографическую пленку. При изображенном на рис. 1 процессе воспламенение газовой смеси имело место в середине закрытой с одного конца стеклянной трубки. Взрыв распространяется с возрастающей скоростью в обе стороны до тех пор, пока он в точке *A* перейдет в детонацию. У точки *B* волна попадает на стенку закрытого конца трубки, отражается здесь и распространяется, как отраженная волна, по горячей газовой смеси; точно так же из точки *A* исходит отраженная волна. В случае рис. 2 газ воспламенен вблизи закрытого конца трубки, одна часть волны ударила о стенку у точки *B*, отразилась, затем сошла у точки *A* с другой частью волны и, усилившись таким образом, вызвала детонацию. Сжатие, испытываемое газом в детонационной волне, можно заметить как по непрерывно усиливающемуся свечению при образовании детонационной волны, так и по сильному гремучему эффекту, с каким оканчивается первоначально безшумное горение.

Практика подтверждает указанные Диксоном явления. Так, было наблюде², что разрушения, производимые взрывом рудничного гремучего газа, увеличиваются с удалением от места воспламенения и что вблизи концов штолен взрыв производит значительно более сильное действие, чем в свободном штреке, когда воспламенение может быть беспричинно распространяться в обе стороны.

Очевидно также очень опасные соединения взрывов рудничного газа со взрывами угольной пыли следует объяснить тем, что ударною волною, предшествующею взрыву рудничного гремучего газа, захватывается угольная пыль и в этом состоянии взрывает³.

Детонационная волна отличается от звуковой⁴ своей большою скоростью, а от обыкновенной ударной волны—своим постоянством. Подобно этой последней, она не имеет чисто физического характера, но

Рис. 1.

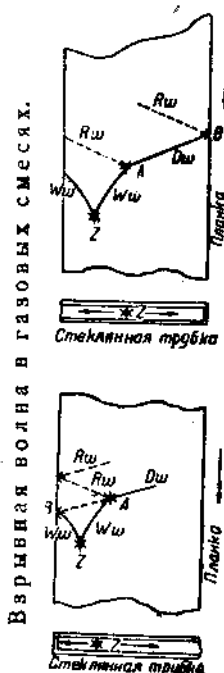


Рис. 2.

Z—точка воспламенения,
Ww—тепловая волна (в негорящем газе),
Dw—детонационная волна (в негорящем газе),
Rw—волна отражения (в горящем газе).

¹ Ср. кроме Dixon, между прочим, Sellars и Campbell, Journ. soc. chem. Ind., 32, 730 (1913).

² Ср. Mallard et Le Chatelier, Ann. d. mines [8], 4, 361 (1883); Kriescher u. Winkler, Jahrbuch f. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen, 1884, стр. 12; Wüllner u. Lehmann, Anlagen zum Hauptbericht d. preuss. Schlagwetterkommission, 3, 193.

³ О механике взрывов угольной пыли: Taffanel, VII Intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. III b, стр. 58; затем литература о «пламени взрыва», стр. 82.

⁴ Ср. также Berthelot et Le Chatelier, Ann. chim. phys. [7], 20, 23 (1900).

состоит из следующих одно за другим физических и химических явлений и сохраняет высокую скорость и постоянство благодаря освобождаемой волною химической энергии. Поэтому Рюденберг (Rüdenberg)¹ трактует ее как «термохимическую» взрывную волну, в то время как простую ударную волну называет «термодинамической» волной сжатия (см. стр. 74).

Те же явления, как и наблюдаемые во взрывчатых газовых смесях, мы встречаем в жидких и твердых взрывчатых веществах. Переход взрыва в детонацию часто наблюдается при практическом употреблении этих взрывчатых веществ, а образование детонационной волны доказано автором² экспериментальным путем.

Процесс взрыва в твердых и жидких взрывчатых веществах отличается от такового же у газов прежде всего отсутствием адиабатического сжатия. Кроме того, точному теоретическому рассмотрению³ этого процесса препятствует пока неизвестное влияние физических свойств (агрегатное состояние, структура, упругость, вязкость и т. д.) и незнание некоторых величин, необходимых для вычисления очень высоких давлений, как коволюм⁴ (см. стр. 42 и 45). Сопротивление (зависящее от физического состояния) распространению и передаче детонационной волны, которое имеет последствием указанное автором (см. там же) падение скорости и затухание детонации, пока нельзя объяснить, исходя из теоретических соображений. Поэтому все попытки⁵ применения формул для вычисления скорости детонации твердых и жидких взрывчатых веществ лишены пока практического значения.

Взрыв свойственен черному пороху и подобным ему по составу механическим смесям веществ, которые сами по себе невзрывчаты, но способны к соединению, протекающему со взрывом. Детонация характеризует однородные соединения, способные к экзотермическому химическому распаду, каковы азотнокислый аммоний, хлорат калия, нитроклетчатка, нитроглицерин, пикриновая кислота, их смеси и т. д. Поэтому первые называются также медленно горящими (метательными), вторые бризантными⁶ (раскалывающими) взрывчатыми веществами. Это совпадает с французскими понятиями *explosifs lents* и *brisants*, в то время как их английские обозначения—*low* и *high explosives*.

Вследствие своей изменчивости взрыв допускает в широких пределах видоизменение механического действия взрывчатого вещества. Такое видоизменение особенно необходимо для метательных средств, так как они должны точно подходить к разнообразному оружию. Детонация находит широкое применение при употребляемых для военных целей взрывчатых веществах, так как здесь необходим максимальный эффект.

Для горных взрывчатых веществ, от которых требуется, смотря по твердости породы, то метательное, то раскалывающее действие, используются оба вида разложения.

¹ Art. Monatsh., янв.—июнь, 239 и 240 (1916).

² Kast, Z. f. Sch.-u. Sprst., 8, 156 (1913).

³ Cp. Vieille, Mém. poudr. salp., 3, 203 (1890); 4, 20 (1891); Taffanel et Dautriche, C. r., 155, 1221 (1912); Becker, Z. f. Elektroch., 23, 40 и 304 (1917).

⁴ Vieille, Mém. poudr. salp., 4, 20 (1891).

⁵ Cp. напр. Gody, «Matières explosives», стр. 784.

⁶ Cp. также относительно ее свойств M. Neumann, Z. f. ang. Ch., 24, 2233 (1911).

Изучение условий прогрессивного взрывчатого разложения с изменяющейся скоростью начато уже давно. Так, по опытам Пиобера (Piobert)¹, повторенным для черного пороха Себером (Sébert) и Гюгоньо (Hugoniot)², а затем для порохов Сarro и Вьелем³, вообще известно, что их скорость горения возрастает с давлением. По указанным исследованиям, этому закону подчиняются не только черный порох и другие взрывчатые вещества, но в особенности бездымные (коллоидальные) пороха, и последние именно в силу своей физической структуры, достигаемой желатинизацией и последующим механическим уплотнением и своей безусловной физической неизменяемостью при повышенных температуре и давлении⁴; другие взрывчатые вещества следуют этому же закону лишь до тех пор, пока они сохраняют приданную им предшествующими прессованием или сплавлением и зернением форму и плотность, т. е. пока они выдерживают возрастающее давление газов и высокую температуру. Если это имеет место, то разложение протекает сначала постепенно с передачей теплоты от слоя к слою по концентрическим поверхностям, и тем медленнее, чем больше плотность взрывчатого вещества.

Из этих данных следует, что скорость горения зависит не только от внешних обстоятельств, каковы прочность и род оболочки, количество взрывчатого вещества и т. д., но и от формы, величины и плотности зерна и от силы и интенсивности воспламенения, таким образом, что все обстоятельства, благоприятствующие увеличению давления и передаче теплоты, имеют следствием увеличение этой скорости.

Эти влияния приходится иметь в виду при подыскании пороха для определенного оружия, чтобы скорость горения, с одной стороны, регулировать так, чтобы получить наивыгоднейший эффект, а, с другой стороны, ограничить так, чтобы давление газа не возросло бы настолько, что могла бы возникнуть опасность перехода в детонацию.

В противоположность взрыву необходимо допустить, при особом физическом характере детонационной волны, распространяющейся с постоянной скоростью, что уплотнение взрывчатого вещества содействует повышению скорости детонации, а прочность оболочки и количество взрывчатого вещества не влияют на нее. Правильность обоих допущений следует уже из опытов Абеля⁵ и Бертело⁶ и вполне доказана опытами автора⁷.

Но если, следовательно, быстрота передачи детонации зависит от плотности, то и присутствие недетонирующего твердого тела должно влиять на скорость детонации твердого взрывчатого вещества, так как им нарушается тесная связь частиц; взрывчатое вещество, таким образом, разрезается и разрыхляется, и постороннее тело затрудняет образова-

¹ Piobert, «Traité d'artillerie théorique et pratique», Париж, 1839, 1845 и 1859.

² Mém. artill. mar., 10, 87 (1882).

³ Mém. poudr. salp., 6, 256 (1893); C. r., 118, 346, 458, 912 (1894).

⁴ Ср. также Wolff, Kriegstechn. Zeitschr., стр. 8 (1903).

⁵ C. r., 78, 1432 (1874).

⁶ Ann. chim. phys. [6], 6, 556 (1885); 23, 485 (1891); C. r., 100, 314 (1885); 112, 16 (1891); Mém. poudr. salp., 4, 7 (1891); ср. также Gody, там же, стр. 449.

⁷ Jahresh. d. Mil.-Vers.-Amts, 13, 14 и 43 (1908); Z. f. Sch.-u. Sprst., 8, 134 (1913); ср. также Dautriche, C. r., 143, 641 (1906); 144, 1030 (1907); Mém. poudr. salp., 14, 216 (1906/07) (плотность) и 16, 29 (1911/12) (оболочка); Compt. VII. intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. III b, стр. 33.

ние и распространение детонационной волны. Это должно иметь место тем более, чем тоньше раздроблено применяемое вещество. То же препятствие представляет и слишком узкая трубка, в которой происходит детонация, или слишком тонкий слой¹.

Сделанное автором ранее допущение, что у жидких взрывчатых веществ, например нитроглицерина, развитие детонационной волны протекает легче, благодаря присутствию твердых тел, так как эти последние повышают плотность взрывчатого вещества, не раздробляя одновременно частиц, подтвердилось в ряде дальнейших исследований, но лишь постольку, поскольку твердые тела благоприятствуют передаче детонации.

Скорость же детонации, как это удалось установить точными измерениями автора, в противоположность опытам Абея² и Бертело³, у нитроглицерина значительно больше, чем у гурдинамита (7 430 против 6 630 м/сек).

У пористых взрывчатых веществ (прессованный, сухой пироксилин) можно достигнуть возрастания скорости детонации вследствие физического изменения, именно заполнением пор веществом более плотным, чем содержащийся в них воздух, даже если это вещество индифферентно по природе, как, например, вода. Так, влажный прессованный пироксилин обладает большей скоростью, чем сухой⁴, по опытам автора—6 800 против 6 300 м/сек.

Если постороннее тело не есть детонирующее взрывчатое вещество или вообще вещество, которое может вступить в реакцию с продуктами взрыва, то соотношения видоизменяются таким образом, что совместно с детонацией и после детонации происходит, но за счет ее скорости, еще и вторичный процесс (горения), сильно ускоряющийся от высокого давления, как это, например, имеет место при горении алюминия в аммонале (см. стр. 56 и 339). Начальная температура, поскольку она не действует на изменения состояния, не влияет на скорость детонации взрывчатого вещества⁵.

Из вышеизложенного следует, что определение скорости разложения приводит к абсолютным значениям только для детонирующих взрывчатых веществ, представляющих собою определенные химические соединения. У других взрывчатых веществ—по крайней мере при малых плотностях⁶—найденное значение зависит более или менее от прочности оболочки и в значительно большей степени, чем в однородных взрывчатых веществах, от толщины детонирующего слоя.

Передача детонации. Из соотношения, существующего между возникшим в детонационной волне давлением газа и скоростью детонации,

¹ Ср. Berthelot et Vieille, C. r., 94, 823 (1882); Berthelot, там же, 94, 150 (1882); 100, 317 (1883); Ann. chim. phys. [6], 6, 564 (1885); затем: Berthelot, «Sur la force etc.», I, 147 и 166.

² Ср. Abel, C. r., 78, 1434 и 1435 (1874); Dingl. p. J., 213, 429 (1874).

³ Berthelot, C. r., 100, 319 (1885); Ann. chim. phys. [6], 6, 570 и 571 (1885).

⁴ Ср. также Abel, C. r., 78, 1432 (1874); о влиянии воды на детонацию пироксилина, ср. Moisson, Pyrodynamique, Париж, 1888, стр. 54.

⁵ Ср. Kling et Florentin, C. r., 156, 694 (1913); Mém. poudr. salp., 17, 145 (1913/14).

⁶ Ср. Bichel, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 50, 669 (1902); Glückauf, 40, 1040 (1904); Mettegang, V. intern. Congress f. angew. Chem., Берлин, 2, 327 (1904); Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 134 (1913); 11, 139 (1916).

следует, что для возникновения детонационной волны необходимо тем более высокое инициирующее давление и, следовательно, тем больший начальный импульс, чем плотнее взрывчатое вещество. Произвольно большому уплотнению—с целью повышения скорости детонации—кладется предел силою практически применимого инициирующего воспламенения, его практически возможным наилучшим расположением во взрывчатом веществе, а во многих случаях и экономическими соображениями. Если воспламенение недостаточно для возникновения соответствующей (удельной) скорости детонации,—а по практическим соображениям его невозможно усилить,—то это ведет к вышеупомянутому падению скорости детонации, затуханию детонации и отказам. Стало быть, задача техники так подобрать силу и устройство инициирующего воспламенения, а равно род и характер взрывчатого вещества, чтобы полностью использовать имеющуюся энергию (см. стр. 74). Предельная плотность, при которой взрывчатое вещество детонирует еще надежно от известных в настоящее время средств воспламенения, зависит от способности к детонации и, следовательно, от соответствующей чувствительности взрывчатого вещества и различна для каждого типа. Кроме того на нее влияют вышеупомянутые внешние обстоятельства, благоприятствующие или затрудняющие возникновение детонационной волны, и она ниже у взрывчатых веществ, представляющих собою смеси, чем у определенных химических соединений, а у аммиачноселитренных и хлоратных взрывчатых веществ она значительно ниже, чем у динамитов.

Особенно трудно детонируют жидкие взрывчатые вещества. Этим обстоятельством объясняются упомянутые на стр. 35 различия, полученные Абелем, Бертело и Комеем (Comen)¹, при измерении скорости детонации нитроглицерина, и Бертело—для азотометилового эфира и пикластита. Судя по работам Дотриша² над шеддитом и динамитом и автора³ над монахитом и территом, так же трудно детонируют и пластические взрывчатые вещества, приближающиеся по своим физическим свойствам к жидкому состоянию. Очевидно, как это предполагал уже Бертело, незначительная вязкость, подобно высокой плотности, затрудняет прохождение детонационной волны.

* Вопрос о влиянии вязкости на детонацию является спорным. Тав, Наум, в противоположность Касту, считает, что уменьшение вязкости благоприятствует детонации.

У взрывчатых веществ, чувствительных к нагреванию и пламени, детонация происходит и тогда, когда воспламенение недостаточно для непосредственного возникновения детонационной волны, так как у этих взрывчатых веществ не может произойти затухания. Несмотря на это, и здесь слишком слабое воспламенение в большинстве случаев нерационально, так как оно протекает очень медленно.

Быстрое возникновение детонации от простого воспламенения приобретает особенно важное значение в средствах воспламенения, применяемых для детонаторов (капсюлей-детонаторов), так как, оставляя в стороне большую взрывчатую силу, для этой цели, естественно, предпочтительнее те взрывчатые вещества, у которых скорее всего дости-

¹ VI Intern. Congr. f. angew. Chem. Лондон, 1909, отд. IIIb, стр. 30.

² С. г., 143, 641 (1906); 144, 1030 (1907).

³ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 136 (1913).

гается максимальная скорость (см. стр. 359)¹. В этом случае достаточно применять самые незначительные количества.

Таким образом нет никакого принципиального различия между возбуждением детонационной волны простым воспламенением и посредством капсюля-детонатора; оба способа отличаются только быстротой, с которою разложение возрастает до нормальной детонации².

II. СИЛА ВЗРЫВА.

Факторы, определяющие силу взрыва. Из предыдущего следует, что скорость разложения является не только отличительным признаком взрывчатого вещества, но характеризует также и отдельные группы взрывчатых веществ. Но, кроме того, скорость разложения имеет весьма большое значение для силы взрыва, или, употребляя понятие механики, для мощности взрывчатого вещества.

Мощность определяется энергией, освобождающейся в единицу времени. Чем больше мощность, тем больше и действие на ближайшую окружающую среду, тем «бризантнее» взрывчатое вещество. Следовательно понятие бризантности совпадает с понятием мощности, и значение взрывчатых веществ для техники основывается на их большом эффекте, а не на большой энергии.

При суждении о мощности принимается во внимание действительная работа и время, в которое эта работа выделяется. Поэтому всякая попытка установления меры сравнения мощности различных взрывчатых веществ, при которой не принимается во внимание время, должна приводить к неправильным значениям.

Наибольшая возможная работа (работоспособность): При превращении химической энергии в теплоту, как это имеет место при взрывчатом разложении, по законам термодинамики и термохимии в работу может превратиться только та часть энергии³, которая действительно выделяется в виде теплоты реакции. Однако при разложении не сразу освобождается в форме теплоты вся внутренняя («свободная») химическая энергия, так как образующиеся газы уже производят работу расширения в первоначально занимаемом ими объеме. Соответствующее этой «внешней» работе количество теплоты теряется с самого начала. Разумеется, эта потеря у взрывчатых веществ обыкновенно очень мала, и тем меньше, чем больше содержится взрывчатого вещества в объеме взрывной камеры или чем плотнее взрывчатое вещество. Значит, всегда можно было бы избежать большой ошибки, предположив, что протекает обыкновенная химическая реакция, если бы можно было заменить полную энергию образующихся при взрывчатом разложении газов эквивалентным количеством тепла Q (см. стр. 58), образующегося при постоянном объеме. Если бы далее получающиеся продукты оставались одни и те же, то всю максимальную работу (работоспособность) можно было бы выразить той работой, которую может

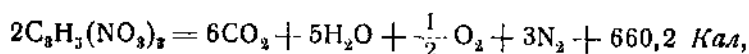
¹ Ср. также Mellor, «Chemical statics etc.», стр. 497; Wöhler Z. f. ang. Ch., 24, 2099 (1911).

² Ср. Sarrau, Mém. poudr. salp., 10, 45 (1899—1900).

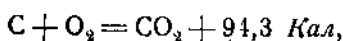
³ Ср. также Buchner, Z. d. Ver. deutsch. Ing., 59, 469 (1915); об абсолютном и достижимом пределе энергии взрывчатых веществ, ср. Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 75 (1916); 12, 177 (1917); Z. f. ang. Ch., 30, I, 269 (1917); Schweiz. Ch.- Ztg., 1918, стр. 22; Maxim, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 367 (1917).

произвести количество теплоты Q при температуре взрыва вещества. Поэтому, пренебрегая температурой взрыва, обозначали произведение количества теплоты на механический эквивалент теплоты: $Q \cdot 427$, как потенциал (потенциальную энергию) взрывчатого вещества, и полагали, что силу взрывчатого действия следовало характеризовать величиной этого произведения.

После того как ошибочность этого положения выяснилась, впали в другую крайность и стали противопоставлять теплоту взрыва вещества теплоте горения горючего, чтобы получить отсюда заключение, что энергия первого несравнимо мала; однако этот прием так же ошибочен, как и первое допущение, так как при этом не принято во внимание, что для горения угля и т. д. необходимо присутствие кислорода и что, следовательно, выражаясь химически¹, только тогда получится правильное значение Q , когда реакции разложения будут сравнимы между собою. Так, например, для нитроглицерина следует принять реакцию:



а реакция горения для угля:



или, считая на 1 кг нитроглицерина:

$$\frac{660\,203}{454} = 1\,455 \text{ Кал}$$

и на 1 кг углерода:

$$\frac{94\,300}{44} = 2\,140 \text{ Кал}.$$

Разница, следовательно, не так уже велика.

Только тогда, когда сравниваются объемы, а не веса реагирующих веществ, выясняется² перевес взрывчатых веществ, как это следует из табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Количество энергии горючих и взрывчатых веществ

Вещество	Количество энергии в Кал		
	горючей составной части	смеси с кислородом	
		на кг	на л
Водород	29 100	3 230	1,7
Бензол	9 490	2 330	4,4
Углерод	7 860	2 140	4,1
Нитроглицерин	1 455		2 350,0
Пикриновая кислота	900		1 560,0

¹ Ср. также *Sondermann*, Prometheus, 26, 590 (1915).

² *Kast*, Montan. Rundschau, 6, 601 (1914).

Поэтому при определении мощности, кроме количества энергии, играет роль и концентрация энергии, или плотность энергии (рабочая плотность). Она получается как произведение количества энергии, выделяемой единицей веса, на гравиметрическую плотность или плотность заряжания Δ взрывчатого вещества, где гравиметрическая плотность выражается отношением веса к объему взрывчатого вещества, а плотность заряжания—отношением веса к объему пространства взрыва.

Но значение Q , как меры для энергии взрывчатого вещества, ограничено тем, что:

- 1) нет обычной химической реакции и
- 2) Q не имеет постоянного значения, так как состав получающихся продуктов зависит от давления и температуры.

Что касается первого положения, то для лучшего понимания необходимо рассмотреть различие между взрывчатым превращением и химической реакцией.

Разница заключается в том, что при взрыве, в отличие от химической реакции, появляются тепловая и ударная волны, распространяющиеся в пространстве с большой скоростью. Взрыв есть прежде всего физический процесс; под скоростью взрыва понимают путь, проходящий в единицу времени. Всякое же рассмотрение скорости химической реакции предполагает, что реагирующая система в каждой точке находится в одном и том же химическом состоянии. Поэтому под скоростью химической реакции понимают количество вещества, прореагировавшего в единицу времени. Стало быть, в первом случае рассматривается только пространство, а во втором—только масса. В самой взрывной волне оба процесса, химический и физический, тесно связаны; химические реакции совершаются внутри ограниченного пространства волны, и можно допустить, что при высокой температуре и высоком давлении они протекают с наибольшей скоростью.

К химическому процессу во взрывной волне применимы законы химической кинетики; для скорости же взрыва имеют значение, кроме физико-химических процессов, каковы, например, теплота химической реакции, образование давления и т. д., еще и другие факторы, например, упругость взрывчатого вещества, которые пока еще не могут быть учтены.

Итак, взрывчатое превращение имеет достаточно сложный характер и пока не поддается теоретическому рассмотрению с точки зрения кинетики реакции.

Но и в термодинамическом отношении процесс взрыва не вполне разъяснен вследствие того, что он не является обратимым процессом; только при обратимой, изотермически протекающей химической реакции производится наибольшая работа¹, которая, по вант-Гоффу², служит мерой химического сродства. При взрывчатом превращении энергии, необходимая для образования детонационной волны, с сопровождающими ее явлениями давления и движения, расходуется из наибольшей работы, и так как движение волны не есть обратимый процесс, то

¹ Ср. Nernst, «Theoretische Chemie», стр. 8, 28, 29; Planck, «Vorlesungen über Thermodynamik», Лейпциг, 1913.

² van't Hoff, «Vorlesungen usw.», I, 171.

затраченное на него количество энергии в термодинамическом отношении теряется.

Следовательно, течение взрывчатой реакции ни в коем случае не является рациональным использованием внутренней энергии («свободной энергии»), заключающейся в химической системе. Вместо обычного при обратной химической реакции выражения для изменения свободной энергии A , при взрыве вследствие этого приходится ставить меньшее значение A' .

Относительно второго положения, неизвестного действительно значения Q , необходимо указать, что продукты взрыва зависят от температуры и давления и изменяются в зависимости от способа применения взрывчатого вещества. Различие в объеме газов, образующихся при взрыве, приблизительно обратно пропорционально величине Q .

Если представить себе, что в двух взрывчатых системах детонационная волна распространяется с одинаковой скоростью и химические процессы внутри волны совершаются в обоих случаях одинаково, то работоспособность A' обоих взрывчатых веществ пропорциональна объему газообразных продуктов взрыва и теплоте разложения Q . Поэтому произведение $Q \cdot V$ названо Бертелло¹ «характеристическим произведением» взрывчатого вещества и употребляется как мера для сравнения относительной силы взрывчатых веществ.

Как мало однако и этим выражением охватывается сущность работы взрыва, следует из того, что оно совсем не имеет размерности работы и что оно справедливо для всех реакций горения, даже тех, которые протекают без взрыва и для которых в основном справедливо термодинамическое значение A . Единственная в настоящее время безусловно определяемая величина, входящая в кинетику взрывчатой реакции, а именно скорость детонации, в нее не входит.

Что «характеристическое произведение» для близких между собой взрывчатых веществ дает приближенные сравнительные данные в отношении работоспособности, показывает следующее рассуждение. Представим себе, что взрывчатое вещество при постоянном давлении p_0 превращается изотермически в газы, объем которых V ; тогда оно произведет работу $p_0 \cdot V$. Если теперь массе газа сообщить количество тепла Q , равное теплоте взрыва, то она нагреется до температуры $\frac{Q}{c_p}$, где c_p обозначает теплоемкость газообразных продуктов при постоянном давлении. От этого нагревания газы расширятся от V до $V \cdot \frac{Q}{c_p}$, где α — постоянный коэффициент расширения газов, равный $\frac{1}{273}$. Следовательно, вся произведенная работа есть

$$p_0 \cdot V \cdot \alpha \cdot \frac{Q}{c_p},$$

а это выражение пропорционально произведению $Q \cdot V$, так как p_0 и c_p постоянны.

В этом подсчете заключается еще одна существенная неточность. Если для теоретического рассмотрения процесс взрыва разбить на газообразование и следующее за ним нагревание, то процесс газообразо-

¹ Berthelot, «Sur la force de la poudre etc.», Париж, 1871; Ann. chim. phys., 23 [4], 223 (1871).

вания необходимо вести при очень высоком давлении, порядка давлений, образующихся при детонации. Но по теории ван-дер-Ваальса¹, объем газа, давление которого изменяется от очень малого значения p_0 до очень большого p , уменьшается не пропорционально давлению, как это должно было бы быть по применимому только для идеальных газов закону Бойля-Мариотта $p_0 v_0 = p v$, где произведение из давления и объема остается величиной постоянной, но больше, и если обозначить через p_0 малое давление, а через p — очень большое давление, то имеет место соотношение:

$$p_0 v_0 = p(V - a).$$

Это уравнение выводится из уравнения ван-дер-Ваальса² [в форме, данной Клаузиусом (Clausius)]; выраженное для p , оно гласит:

$$p = \frac{p_0 v_0}{273} \cdot \frac{T}{V - a} - \frac{f(T)}{(V - b)^2},$$

и так как функция $f(T)$ с возрастанием температуры становится очень малой, то его можно написать в указанной выше простой форме. В этом уравнении a есть так называемая «поправка на объем» или «ковольюм»; это есть тот объем, который занимают молекулы газа сами по себе, т. е. при наибольшем сжатии, и который, следовательно, уменьшает объем пространства взрыва.

Если при взрыве получаются твердые продукты, то их объем u прибавляется к величине a , так что поправка на объем становится равной $a + u$.

Из уравнения

$$p_0 v_0 = p(V - a)$$

при подобном же вычислении работы взрывчатого вещества после нагревания получается

$$p(V - a) = p_0 v_0 \cdot \alpha T,$$

и если положить, что

$$p_0 v_0 \cdot \alpha T = f,$$

а вместо V ввести плотность заряжания, следовательно

$$\frac{1}{V} = \Delta,$$

то

$$\frac{p(1 - a\Delta)}{\Delta} = f,$$

или

$$p = \frac{\Delta f}{1 - a\Delta}.$$

¹ van der Waals, «Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand», Лейден, 1873, немецк. перев. Roth, Лейпциг, 1881 и 1899; E. O. Meyer, «Die kinetische Theorie der Gase», Бреславль, 1899, стр. 101 и 326.

² Ср. Sarrau, «Introduction à la théorie des explosifs», Париж, 1893, стр. 51, и его же, «Théorie des explosifs», Париж, 1895, стр. 44; Mém. poudr. salp., 5, 12 (1892); 7, 191 (1894).

Выражение это $\frac{\Delta f}{1-a\Delta}$, данное Абелем¹, если p считать постоянным для различных взрывчатых веществ, можно рассматривать как меру работоспособности взрывчатого вещества. Практически оно применимо только при самых низких давлениях, т. е. при малых плотностях заряжания, так как величина a неизвестна при очень высоких давлениях (см. стр. 44 и 45). Поэтому же приходится довольствоваться приближенным значением f , которое все-таки точнее, чем произведение Бертелло. f называется «удельным давлением», так как под ним понимается давление, производимое единицей веса в единице объема, стало быть, при плотности заряжания, равной 1, в каком случае $p=f$. Но это название вводит в заблуждение, так как в действительности p только тогда равно f , когда в выражении

$$p \cdot V = f$$

положено

$$V = 1.$$

Следовательно, f имеет размерность не силы², а энергии, приходящейся на единицу массы. Поэтому название «удельная энергия» правильное, и французское слово «force», от которого заимствована буква f , переводится в смысле «работоспособности» (см. также стр. 66).

Этим определением исчерпывается также сделанное Валлером (Waller)³ предложение различать «относительную силу» и «действительную силу» взрывчатого вещества и понимать под первым выражением получающееся при взрыве увеличение объема на единицу веса, а под вторым — на единицу объема.

Давление газа (взрывчатая сила). В уравнении

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

или для реальных газов при высоких температурах

$$p = \frac{v_0 p_0}{273} \cdot \frac{T}{(V-a)}$$

p обозначает давление газа, т. е. возрастание давления. Давление газа является причиной работоспособности, и поэтому его можно было бы характеризовать как «взрывчатую силу», если бы к этому выражению не относилось то же возражение, что и для «удельного давления», а именно: размерность давления газа (кг/см^2) не есть та же, что и силы⁴. Во всяком случае выражение «взрывчатая сила» лучше подходит для давления газа, чем, как это часто допускается, для «взрывчатого действия»,

¹ Ср. Noble a. Abel, Phil. trans., 165, 102 (1875). Нобль и Абель рассматривали a как объем, занимаемый газообразными продуктами взрывчатого разложения, обозначенный выше через u ; следовательно, они пришли к той же формуле, как и ван-дер-Ваальс (незадолго перед тем). По ван-дер-Ваальсу, a имеет более широкое значение. Ср. Bollé, Z. f. Sch. u. Sprst., 4, 129 (1909).

² Ср. Emery, Mém. poudr. salp., 14, 100.

³ Journ. ind. eng. chem., 10, 448 (1918).

⁴ Ср., между прочим, Schreiber, Dingl. p., 330, 423 (1915).

т. е. для действия силы взрывчатого вещества на окружающую среду. Если написать первую формулу в виде

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

то она выражает, что приращение давления или отношение давлений до взрыва и после взрыва зависит от двух множителей, а именно от $\frac{v_0}{V}$, отношения объемов, и от $\frac{T}{273}$, отношения абсолютных температур до взрыва и после взрыва; по вант-Гоффу $\frac{v_0}{V}$ называют объемным множителем и $\frac{T}{273}$ — температурным множителем; при этом видно, что для газовых смесей первый множитель очень мал (ср. табл. 1) и что эти смеси² практически непригодны как взрывчатые вещества.

При вычислении давления по уравнению

$$p = \frac{v_0}{273} \cdot \frac{p_0 T}{(V-a)}$$

или по формуле Абеля

$$p = \frac{\Delta f}{1 - a\Delta}$$

для метательных средств, у которых применяются самые малые плотности заряжания, или, иначе говоря, до давлений около 8000 кг/см², как они и были определены Ноблем в манометрической бомбе, получаются весьма удовлетворительные значения. При этом величину a , по ван-дер-Ваальсу, можно принять равной учетверенному объему, занимаемому самими молекулами. Однако обыкновенно полагают на основании опытов Амага (Amagat)³ и вычисления Сарро⁴ $a = \frac{1}{1000}$ удельного объема. Но если с этим значением вычислять⁵ давления газов различных взрывчатых веществ при значительных плотностях заряжания, то они возрастают сначала медленно, затем быстрее, чтобы наконец сделаться бесконечными, когда $\Delta = \frac{1}{a}$. Это имеем место для

гремучей ртути с макс. плотн.	$\Delta = 4,43$	при	плотн. заряжания	3,18
черного пороха » » »	$\Delta = 1,82$	»	»	2,05
нитроглицерина » » »	$\Delta = 1,60$	»	»	1,40
пироксилина » » »	$\Delta = 1,30$	»	»	1,16
пикриновой кислоты } » » »	$\Delta = 1,74$	»	»	1,14
азотнокислого аммония } » » »	$\Delta = 1,71$	»	»	1,02

т. е. для бризантных взрывчатых веществ гораздо ниже максимальной плотности. Следовательно, величина, данная Сарро, неприменима для разных плотностей заряжания.

¹ van't Hoff, «Vorlesungen usw.», 3, 104.

² Ср., например, англ. п. 16656 (1886) Ньютона.

³ Ann. chim. phys. [5], 29, 68 (1893).

⁴ С. г., 94, 845 (1882); D. Berthelot, С. г., 161, 209 (1915).

⁵ Ср. Sarrau, «Théorie etc.», стр. 73 и Мém. poudr. salp., 7, 225 (1894).

К такому же результату приводит предложение Мевеса (Mewes), в различных статьях по теории взрывчатого действия¹ претендующего на приоритет введения коволюма в химию взрывчатых веществ и введенного исправленного закона давления газа, основанный на «междубъемном законе» Декарта (Descartes). Под *a* Мевес понимает молекулярный объем, который он выводит из суммы отдельных молекулярных и атомных объемов. Но при этом получается не коволюм ван-дер-Ваальса, а значительно меньшая постоянная величина, которую можно рассматривать лишь как самое низшее предельное значение и которая дает при малых плотностях заряжания слишком высокие давления.

Следовательно, нужно принять, что величина *a* при возрастании давлений не остается постоянной, но значительно уменьшается². Кроме того, она, несомненно, зависит от природы газа. Если значения Сarro уменьшить, примерно, всего лишь до $\frac{2}{3}$, то получаются давления, не превышающие 100 000 ат даже при самых высоких плотностях заряжания. Проверка их опытным путем невозможна, так как такие мгновенно возникающие давления пока не поддаются измерению.

С другой стороны³, возможно также, что при детонационной волне сгорание неполно, что, естественно, имело бы следствием уменьшение коволюма, но такое допущение исключается, так как при высоких давлениях быстро устанавливается равновесие⁴.

Наращивание давления (метательное действие). Максимальное значение *p*—чисто теоретического свойства. В действительности оно недостижимо, так как часть теплоты теряется на производство внешней работы, проводимостью, лучеиспусканием и т. д. Эта потеря сказывается в том, что действительно достигаемая температура ниже теоретического значения *T*.

Теплоотдача эта, впрочем, тем меньше, чем короче время, в которое взрывчатое вещество обращается в газы. Действительная величина работы тем больше приближается к максимальной работе, чем быстрее протекает взрыв. Большая мощность дробящих взрывчатых веществ в сравнении с метательными и большее действие этих последних по сравнению с обыкновенным процессом горения находят себе в этом дальнейшее подтверждение. Зато и первоисточник работоспособности—сила—действует очень короткое время. Как «метательное действие» она обнаруживается таким образом, что сообщает массе окружающих частиц значительную кинетическую энергию («живая сила»).

Смотря по продолжительности действия силы, работа расходуется или на перемещение движущейся массы в случае порохов или на дробящее (бризантное) действие в окружающей среде в случае взрывчатых веществ.

¹ Z. d. deutsch. Ver. z. Förderung d. Lüftschiffahrt, стр. 33 (1884); Dingl. p. J., 315, 331 (1911); Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeffl., 79, 255 (1900); Z. f. Sauerst.-u. Stickst.-Ind., 5, 6 (1913); 8, 53 (1916); Z. f. Sch.-u. Sprst., 11, 269, 372 (1916); 12, 207 (1917); затем Mewes, «Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Sprengwirkungen», Лейпциг, 1918.

² K a s t, Z. f. Sch.-u. Sprst., 5, 253 (1910); ср. также Nernst, «Theoretische Chemie», стр. 212; также, Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.-u. Sprst., 12, 1, 3 и 74 (1917).

³ v. Jüptner, «Lehrbuch usw.» 2, 44; Taffanel et Dautriche, C. r., 155, 1595 (1912).

⁴ Ср., между прочим, Nernst, «Phys.-chem. Betrachtungen», стр. 31 (примечание).

Если нанести время t и давление p в координатной системе, то нарастание давления бризантного взрывчатого вещества характеризуется (см. рис. 3) весьма круто поднимающейся кривой A , кривая B характеризует быстро горящее, а кривая C —медленно горящее метательное вещество. Затем Oa , Ob , Oc представляют максимальные давления, Oa' , Ob' , Oc' —время, прошедшее до достижения максимального давления, Od' —

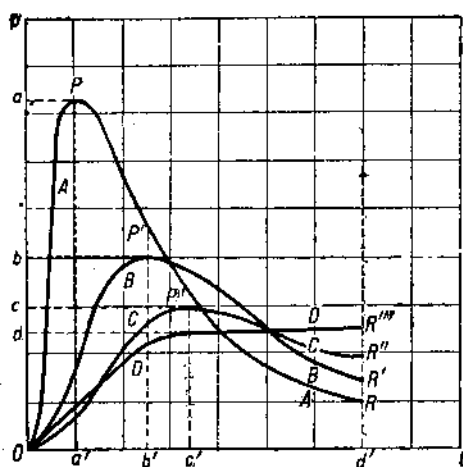


Рис. 3. Изменение давления взрывчатых веществ и порохов.

длина хода или путь снаряда в канале в случае порохов. Чем круче поднимается кривая, тем больше метательное действие и тем больше работа, произведенная за время Od' , выражающаяся площадями, ограниченными кривыми. Но чем больше сила удара, тем менее пригодно взрывчатое вещество в качестве пороха. Напротив, чем медленнее поднимается вначале кривая C , тем меньше падает давление после достижения максимума, и чем меньше конечное давление d' у дула, тем больше порох приближается к идеальному «прогрессивному». Кривая D представляла бы идеальную кривую давлений при бесконечно длинном канале.

Исходя из этих соображений Гейденрейх (Heidenreich)¹ принимает за меру сравнения действия заряда пороха отношение среднего давления газа к максимальному $\eta = \frac{P_m}{P_{max}}$, что по рис. 3 представляется, примерно, $\frac{Od}{Ob}$, так называемым отношением давлений. Численно он различает при этом

быстро горящие сорта порохов с	$\eta = 0,30 - 0,45$
средн. скор. горения »	» » $\eta = 0,45 - 0,60$
медленно горящие »	» » $\eta = 0,60 - 0,75$

Чем больше значение η приближается к 1, тем выше должен расцениваться порох.

Среднее давление газа определяется по сообщаемой порохом снаряду живой силе у дула²

$$P_m = \frac{(G + \frac{1}{2}L) \mathfrak{B}_0^2}{2g \cdot s \cdot q \cdot 1,0333},$$

где G —вес снаряда, $\mathfrak{B}_0$ —скорость снаряда у дула, s —путь снаряда в канале, q —поперечное сечение снаряда, g —ускорение силы тяжести.

Изменение давления во времени недостаточно характеризуется отношением давлений, оно выявляется лишь постольку, поскольку максимальное давление влияет в вышеупомянутом смысле.

¹ Kriegstechn. Z., 3, 287 (1900) и 4, 292 (1901); Heidenreich, «Die Lehre vom Schuss», 2, 12, Берлин, 1908.

² Heidenreich, там же, 2, 11.

Для суждения о взрывчатом веществе важно, следовательно, не только максимальное давление, но и развитие давления во времени, изменение давления.

Поэтому и мощность взрывчатого вещества непродолжительна. Она тем и отличается от мощности механических процессов и двигателей, что действует весьма короткое время, но зато может в любом месте и в кратчайшее время обнаружиться в полном размере.

Бихель¹ предложил работу взрывчатых веществ подразделять на дробящее и метательное действие и ко второму применять формулу для давления p , а к первому выражение для живой силы $\frac{mV^2}{2}$, где m — масса продуктов взрыва и V — определенная опытным путем скорость детонации. Но этому предположению противоречит то обстоятельство, что сами продукты взрыва не принимают участия в движении массы окружающей среды, что передача энергии основывается скорее на волнообразном движении (см. стр. 32). Кроме того, если принять за основание единицу веса, то по этой формуле метательное действие было бы пропорционально квадрату скорости детонации, что, согласно опыту, не имеет места.

Определение констант давления газов. Как уже упомянуто, объем газов и количество теплоты представляют две важные для определения давления газов константы взрывчатого вещества. Из них приблизительно вычисляется с помощью теплосемкостей продуктов взрыва температура взрыва.

К величинам обеих постоянных можно подойти двумя путями: или тем, что они выводятся из предполагаемого уравнения разложения, или что они устанавливаются опытным путем, а именно, полученные газы анализируют и по результатам анализа производят дальнейшие вычисления. Ни один из этих способов в действительности не безупречен. В первом случае вычисление представляет некоторое затруднение, так как точно неизвестно химическое превращение многих взрывчатых веществ при высоких температурах; во втором случае ошибка получается от того, что исследование ведется при условиях, которые более или менее отклоняются в отношении температуры и давления от естественных. Кроме того, в обоих случаях обязательно точное знание теплосемкости при высоких температурах. Вышеизложенное однако не исключает того, что при известных обстоятельствах эти вычисления служат хорошей проверкой опыта².

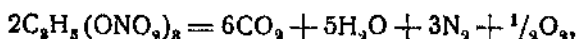
Объем газов (уравнение разложения). Для вывода нормального или, как его обыкновенно называют, удельного объема газов из уравнения разложения необходимо перемножить лишь число молей (граммомолекул) на 22,412 — молекулярный объем (объем моля в литрах)³ газов при 0°, 760 мм давления и географической широте в 45°, и тогда получится объем в литрах. Если M — молекулярный вес, v_0 — объем газов при 0° и 760 мм, то, по закону Авогадро, $M \cdot v_0$ для всех газов равно

¹ Glückauf, 41, 465 (1905); ср. также Wöhler, Z. f. Elektroch., 15, 949 (1909); Z. f. ang. Ch., 24, 2091 (1911) и в сочинении Herzog, «Chemische Technologie der organischen Verbindungen», Гейдельберг, 1912, стр. 515.

² Об одном графическом методе вычисления констант взрывчатых веществ (f и g) двойных аммиачных смесей, ср. Schmerber, Bull. soc. ind. min., II, стр. 179 (1915).

³ Ср. Ostwald, «Prinzipien der Chemie», Лейпциг, 1907, стр. 423.

22,412 л. Если возьмем, например, для нитроглицерина уравнение разложения (простейшее)



то объем газов v_0 получится так: $6 + 5 + 3 + 0,5 = 14,5$ и $14,5 \cdot 22,412 = 324,97$ л на 454,1 г взрывчатого вещества. По закону Бойля-Мариотта для средней температуры 15° молекулярный объем

$$v_{15} = v_0(1 + \alpha t) = 22,412 \left(1 + \frac{15}{273}\right) = 23,45 \text{ л},$$

так что этот так называемый «технический» объем газов взрыва нитроглицерина есть $14,5 \cdot 23,45 = 340$ л.

Уравнение разложения, т. е. стехиометрическое соотношение полученных продуктов разложения в момент наивысшего давления газов, возможно составить с некоторой достоверностью лишь для бинарных соединений, распадающихся при взрыве на свои элементы (например азид серебра, хлористый азот, ацетилен и другие соединения), и для таких взрывчатых веществ, которые содержат достаточно кислорода для полного сгорания водорода в воду и углерода в углекислый газ.

Но и в этом, наиболее благоприятном случае, оно приближается к действительности лишь тогда, когда речь идет об однородных взрывчатых веществах (нитроглицерин, нитроманнит); у смесей процесс реакции уже сам по себе отклоняется от теоретического, и это происходит тем больше, чем менее тесной была смесь. Кроме того, необходимо допустить, что как раз при высоких температурах, получающихся при разложении с полным сгоранием, образуются заметные количества эндотермических соединений¹, особенно азота с углеродом, водородом и кислородом². И в самом деле, доказано, что такие соединения содержатся во многих случаях в продуктах взрыва. Следует еще прибавить, что при практическом употреблении взрывчатых веществ в химическом превращении принимают участие также патронная оболочка³ и вещества⁴ непосредственно окружающей среды (уголь и т. д.). Но степень этого участия едва ли возможно принять в расчет, тем более, когда имеет место неполное горение, связанное с химической природой этого вещества, которое может быть доказано образованием окиси углерода⁵.

¹ Cp. Kast, Z. f. Sch.-u. Sprst., 5, 249 (1910).

² Taffanel, C. r., 151, 873 (1910); Mann, Arms a. explos., 19, 50, 149 (1911); Journ. soc. chem. ind., 30, 447, 1281 (1911); Taffanel u. Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 131 и 138 (1912).

³ Cp. Moir, Proc. chem. met. a. min. soc. South Africa, 4, 46 (1904); Weisskopf, там же, 9, 258 (1909).

⁴ О действии серы дымного пороха на металлы, ср. Noble a. Abel, Phil trans. roy. soc., 165, 81 (1875); Debus, там же, 173, 545 (1882) и Lieb. Ann., 212, 274 (1882).

⁵ Cp. Guttman, Dingl. p. J., 255, 522 (1885); Georgi, Jahrb. f. Berg.- u. Hüttenwesen Sachsen, 1, 16 (1887); Cullen a. Greig, Proc. chem. met. a. min. soc. South Africa, 9, 144 (1908); Quatry, 14, 98 (1909); Weisskopf, там же; Nauckhoff, Bihang till jernkontorets annaler, 1909; Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 240 (1909); Dautriche, C. r., 149, 927 (1909); Ann. de mines [10], 17, 5 (1910) (определение на основании взрывов под землей); Taffanel, C. r., 151, 873 (1910); Young, Waff., Sprengst. u. Mun., 6, 25 (1910) (американский минный порох); Mann, там же; Burrel, Journ. ind. eng. chem., 4, 96 (1912).

Если кислорода недостаточно для полного сгорания, то в зависимости от давления¹ и температуры наступает состояние равновесия между отдельными продуктами взрыва². По предположению Мальяра и ле-Шателье³, которые при этом основываются на прежней теории горения Керстена (Kersten)⁴, сначала кислород соединяется с имеющимся углеродом в окись углерода и затем остаток кислорода соединяется поровну с водородом в воду и с окисью углерода в углекислый газ. Но такого рода метод расчета в большинстве случаев уклоняется от действительности настолько сильно, что едва ли его можно рекомендовать⁵.

Наибольшие затруднения представляет вывод уравнения для взрывчатых веществ, которые, как, например, черный порох, образуют большие количества различного рода твердых продуктов. Тут приходится основываться в большинстве случаев на предположениях.

При экспериментальном определении продуктов разложения условия для вывода уравнения разложения неблагоприятны. В этом случае нужно считать с тем, что после взрыва имеет место ряд дополнительных реакций во время охлаждения, изменяющих соотношение количеств продуктов. Это предположение было сделано впервые Дебюсом (Debus)⁶ при построении теории разложения черного пороха.

Доказано, что в газообразных продуктах взрыва содержатся:

а) газы: углекислый газ, окись углерода, азот, водяной газ, водород, кислород; далее метан и другие углеводороды, хотя и в незначительных количествах; затем аммиак, цианистые соединения, ацетилен, окислы азота (закись азота и окись азота); у взрывчатых веществ, содержащих серу: сероводород, сернистый ангидрид; у содержащих хлор: хлористый водород и хлор;

б) твердые вещества: углерод в аморфном виде (сажа), металлы как таковые и в форме окислов, карбонаты, бикарбонаты, цианиды, сульфиты, сульфаты, сульфиды, хлориды.

Особенно замечательно присутствие углеаммиачной и двууглеаммиачной солей.

Если во многих случаях нельзя вывести точно уравнение разложения, то все же можно установить предельные уравнения, между которыми заключается искомое. Пределы определяются обоими уравнениями, соответствующими максимальному и минимальному количествам теплоты⁷. Первый совпадает с наименьшим, последний с наибольшим объемом газов. Но максимум по количеству теплоты характеризуется появлением многоатомных газов, каковы углекислота, вода, аммиак, метан, в противоположность окиси углерода, водороду, азоту и т. д.

Кроме того вышеуказанные продукты находятся в некоторой закономерной зависимости одни по отношению к другим, которая выражается в двух положениях:

¹ Cp. Sarrau, *Mém. poudr. salp.*, 10, 44 (1899/1900).

² Häussermann, «Sprengstoffe usw.», стр. 2; Sarrau, «Théorie des explosifs», стр. 57; Kast, «Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe», Брауншвейг, 1909, стр. 1040 и 1043; Mellor, «Chemical statics etc.», стр. 492; Brunswick, «Explosivstoffe», стр. 83.

³ *Mém. poudr. salp.*, 2, 445 и 474 (1888); *Ann. d. mines* [8] 14, 295 (1888).

⁴ J. f. pr. Ch., 34, 290 (1861).

⁵ Cp. Bone, *Ch. news*, 102, 309 (1910) (горение углеводородов).

⁶ *Lieb. Ann.*, 212, 263, 307 (1882); *Phil. trans. roy. soc.*, 173, 523 (1882).

⁷ Cp. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 171 (1909/10).

а) с возрастанием температуры усиливаются те реакции, которые связаны с поглощением теплоты (принцип вант-Гоффа),
 б) с возрастанием давления—те, которые сопровождаются уменьшением объема (принцип ле-Шателье)¹.

Первый принцип благоприятствует образованию эндотермических, а второй—многоатомных соединений. В остальном они действуют в противоположных направлениях, но можно принять, что влияние давления, особенно при детонации взрывчатых веществ, перевешивает влияние температуры, так как давление очень резко усиливается с плотностью заряжения, а температура возрастает умеренно.

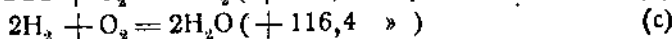
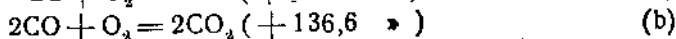
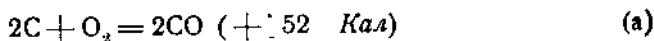
Поэтому можно пренебречь часто принимавшейся² прежде во внимание диссоциацией газов, каковы, например, углекислый газ, водяные пары³. Напротив того, существует наклонность к ассоциации.

В случаях, когда образуются твердые продукты, принимается, что они выделяются и затем не принимают больше участия во вторичных реакциях. Из этого следует, что реакции все более и более протекают⁴ в направлении образования таких твердых соединений и что газообразные соединения, выделившиеся в виде солей (углекислота, цианистый водород, аммиак, вода и т. д.), образуются в дальнейшем за счет других составных частей.

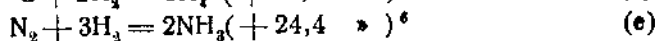
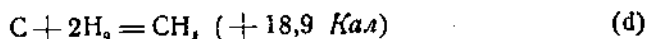
К тому же образующиеся при разложении взрывчатого вещества под влиянием теплоты или давления газообразные составные части, состоящие преимущественно из углерода, водорода, азота, кислорода и их соединений, связаны между собою рядом реакций. Едва ли эти реакции можно считать исчерпывающими; можно однако принять, что следующие из них играют более или менее заметную роль.

Главные реакции должны быть экзотермическими и должны основываться на соединении углерода и водорода с кислородом. При этом однако нельзя считать выясненным, действительно ли взрывчатое вещество разлагается начальным импульсом на элементарные составные части⁵.

Следующие три реакции рассматривают как основные:



К ним присоединяются еще экзотермические реакции, имеющие значительно меньшее значение:



Первые три реакции играют тем большую роль, чем больше кислорода, а последние две реакции—чем больше водорода содержит взрывчатое

¹ С. г., 99, 786 (1884).

² Ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 23; Häussermann, «Sprengstoffe usw.», стр. 2.

³ Ср. Le Chatelier, Z. f. ph. Ch., 2, 782 (1888); Brunswig, «Explosivstoffe», стр. 87.

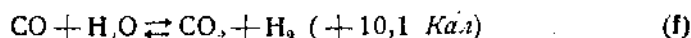
⁴ Ср. Ostwald, «Prinzipien usw.», стр. 476.

⁵ О вероятности процесса при взрыве и соответствующей литературе, ср. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 207 (1900).

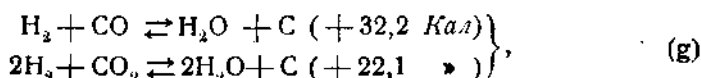
⁶ Ср. Haber, Z. f. Elektroch., 16, 244 (1910); 19, 53 (1913); Journ. soc. chem. ind., 33, 53 (1914).

вещество. Но обе возможности вообще исключаются при химически однородных взрывчатых веществах, так как они представляют собою преимущественно нитрованные спирты или углеводороды, водород которых замещен кислородными группами.

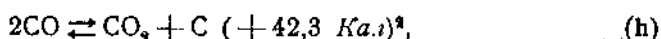
Из уравнений (b) и (c) вычитанием получается так называемое уравнение равновесия водяного газа, важное при всяком горении:



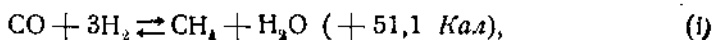
и таким же образом получают равновесия из (c) и (a):



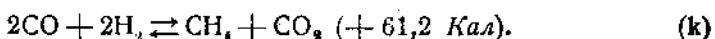
а из (b) и (a) равновесие:



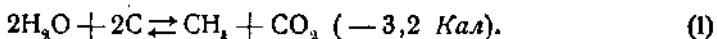
Из сложения (d) и (g) получается реакция:



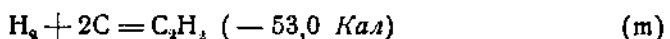
а из (d) и (h) реакция:



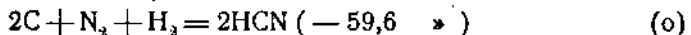
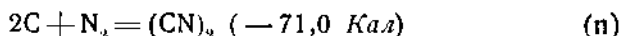
Далее (g) и (k) связаны (k-2g):



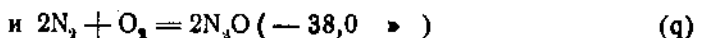
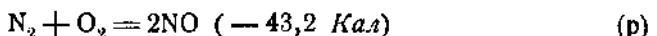
Затем принимается во внимание образование ацетилена²



и цианистых и цианистоводородных соединений⁴:



Наконец в присутствии свободного кислорода наблюдаются реакции образования окиси и закиси азота, из которых последняя важна вследствие имеющего место сокращения объема:



¹ Ср. исследования: Сапро и Вьеля, С. г., 90, 1058, 1112 (1880); Mém. poudr. salp., 2, 126 (1885); Macnab, Ristori and Leighton, Proc. roy. soc., 56, 8 (1894); Journ. soc. chem. ind., 23, 298 (1904); Noble, Phil. trans. roy. soc., 205, 201 (1905); 205, 453 (1906); Dyn. A. G. vorm. A. Nobel & Co., Z. f. Sch. u. Sprst., 1, 1, (1906).

² Ср. также Rhead и Wheeler, Journ. soc. chem., 97, 2178 (1910).

³ Ср. также Pring и Hutton, Journ. chem. soc., 89, 1600 (1906); 97, 498 (1910).

⁴ Об образовании синильной кислоты из окиси углерода и аммиака под высокими давлениями, ср. Stähler, Ber., 47, 909 (1914).

Все эти уравнения выражают прежде всего то, что всюду, где появляются продукты одной части уравнения, должны быть налицо в более или менее значительных количествах и продукты другой части его и что по закону действия масс реакции изменяются вместе с отношением количеств отдельных составных частей и поэтому зависят от химического состава взрывчатого вещества. Они указывают, далее, на те реакции, которые замедляются или усиливаются с возрастанием температуры, стало быть, протекают с выделением или поглощением теплоты и показывают, каким реакциям благоприятствует давление.

Если протекает экзотермическая реакция, как, например, образование окиси углерода (а), с увеличением объема, то при взрыве она должна очень скоро притти в состояние покоя и должна быть вытеснена другою. Напротив, если она протекает, как реакция образования водяного газа, без изменения объема, то она скоро становится обратимой и, поглощая теплоту, течет в обратном направлении (справа налево). Эта точка появляется, как показывает подробное изучение реакции¹, около температуры 830°, при которой величина константы равновесия

$$\frac{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CO}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = k$$

проходит через 1.

Поэтому можно допустить, что реакция водяного газа при взрывчатом разложении не играет значительной роли и только при относительно низких давлениях и температурах, следовательно при малых плотностях заряжения, т. е. лишь у порохов, может иметь значение для состава газов в момент наибольшего давления.

При повышенных давлениях и температурах, стало быть особенно у дробящих взрывчатых веществ, на первый план выступают те реакции, которым благоприятствует давление, при которых, следовательно, возникают высокомолекулярные газы или углерод. В действительности появление свободного углерода и больших количеств углекислого газа наряду с малым количеством метана и аммиака при детонации нитросоединений наблюдается даже тогда, когда имеется достаточно кислорода для образования окиси углерода, как, например, в пикриновой кислоте. Аммиак может образоваться особенно легко и потому, что он соединяется с углекислым газом и водою в углеаммиачную и двууглеаммиачную соли, выделяющиеся в виде твердых тел (см. стр. 50). Но если вода и углекислота отняты от газов, то это благоприятствует образованию метана по уравнениям (i) и (k). Еще благоприятнее складываются условия для образования метана во взрывчатых веществах, содержащих щелочные соли или являющихся ими (пикраты), потому что тогда ускоряется отделение твердых бикарбонатов. Стало быть, здесь играют роль реакции (b), (c), (d) и (e), подавляя (a) и (f), что и выражается уравнениями (g), (h), (i) и (k).

Затем, чем выше поднимается температура при взрыве, тем большее значение приобретают и эндотермические реакции (образование циана, цианистого водорода и ацетилена), независимые от давления, и именно

¹ Ср. Haber, «Thermodynamik technischer Gasreaktionen», Мюнхен и Берлин, 1905, стр. 128.

тем большее, чем меньше они поглощают теплоты. И, действительно, часто удается обнаружить в продуктах взрыва ацетилен и цианистый водород. Если это имеет место, то это признак того, что газы при максимальной температуре не могли слишком уклониться от состояния равновесия, так как вообще эндотермические газы при своей независимости от давления так же легко распадаются, как и образуются.

Эндотермической реакцией, на которую не влияет давление, является и уравнение (1)—образование метана из воды и углерода.

Какие реакции в каждом отдельном случае имеют место или, выражаясь обще, при каких температурах и давлениях находится оптимум отдельных реакций и в каком порядке они протекают, это часто не поддается точному разбору. Разъяснение здесь может дать только точное изучение зависимости от температуры и давления. Во всяком случае влияние температуры в настоящее время известно ¹ более или менее точно, влияние же высокого давления пока недостаточно разъяснено.

Несомненно, все вышеуказанные реакции, выражающие равновесие при высоких температурах и давлениях, протекают мгновенно, так что нечего опасаться, что та или другая реакция даже при очень коротком времени взрыва отстает от равновесия. Кроме того, быстрому установлению равновесия весьма благоприятствует каталитическое влияние нагретых стенок сосуда и некоторых продуктов взрыва.

Из предыдущего изложения следует, что при всяком взрыве процесс должен изменяться не только в течение образования давления, но и при падении давления, стало быть, при охлаждении газов, а этим исключается возможность того, что газы после охлаждения имеют такой же состав, как и в момент наивысшего давления, и что анализом охлажденных газов можно определить точное состояние газов при максимальной температуре. На этот факт неоднократно ² указывалось; особенно Гонтзема (Hoitsema) ³ подчеркнул изменчивость газов бездымного пороха, а Диксон ⁴ для взрывчатых газовых смесей привел доказательство зависимости каждого состояния от способа охлаждения.

Равновесие тем меньше будет иметь возможность изменяться, чем быстрее произойдет охлаждение, чем быстрее, следовательно, произойдет падение температуры и давления, так как в том же смысле замедляется и скорость реакции. Стало быть, быстрым охлаждением газов («замораживанием равновесия»), или, что то же самое, давая газам возможность произвести механическую работу, можно приблизиться к искомому состоянию. Первый способ предложил Гонтзема ⁵, второй уже в 1863 г. применялся Кароли (Karolyi) ⁶ для черного пороха и пироксилина таким образом, что эти взрывчатые вещества взрывались внутри капсуля, подвешенного в пустой бомбе. Однако оба способа неприменимы к опре-

¹ Cp. Pollitzer, «Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem», Штутгарт.

² Cp. сноску 4, стр. 51.

³ Z. f. phys. Ch., 25, 690 (1898).

⁴ Phil. trans. roy. soc., 175, 618 (1884); Ber., 38, 2420 (1905); ср. также опыты Bötsch, Lieb. Ann., 210, 207 (1881).

⁵ Там же; ср. также Kast, «Anleitung usw.», стр. 1044 и Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 252 (1910).

⁶ Dingl. p. J., 169, 428 (1863); Pogg. Ann., 118, 554 (1863); Z. f. Sch., u. Sprst., 5, 105 (1910); ср. также Noble, Proc. roy. soc., 56, 206 (1894); г. п. 229103 (1909).

делению наибольшей работы порохов, так как они оказывают влияние¹ не только на период охлаждения, но и на период давления и поэтому не достигается образующаяся при свободном взрыве максимальная температура; точно так же они не допускают сравнения в условиях действия в оружии, так как работа и расход теплоты различны в обоих случаях. Наряду с этим, при опытах германской Военной испытательной комиссии (Militärversuchsammt) в 1909 г. выяснилось, что второй метод для взрывчатых веществ дает при некоторых ограничениях² приемлемые в известной мере значения. Эти значения достаточно хорошо согласуются с упоминаемыми на страницах 86 и 93 опытами автора, поскольку речь идет о соотношении между углекислым газом и окисью углерода. Представленные в том же направлении опыты Поппенберга (Poppenberg) и Стефана (Stephan)³ также привели к сходным результатам.

В виде дальнейшего вывода получается, что состав газов в момент наивысшего давления должен изменяться также с плотностью заряжания. Само собой разумеется, с возрастанием плотности заряжания увеличивается возникающее при охлаждении перемещение равновесия, так как газы охлаждаются тем медленнее, чем больше их масса⁴.

На значение для взрыва вещества реакций водяного газа и метана было указано впервые Сарро и Вьелем⁵. Позже Гоитзема⁶ вычислил постоянную равновесия реакции водяного газа для различных исследованных Макнабом и Ристори (Ristori)⁷ сортов пороха, но эти вычисления имеют только историческое значение⁸ вследствие еще недостаточно известных тогда значений теплоемкостей при высоких температурах и (преднамеренно) не принятого во внимание изменения газов при охлаждении.

В новейшее время опыты Гоитзема были продолжены Поппенбергом и Стефаном⁹. При этом было получено экспериментальное доказательство того, что если при взрыве пороха в основу положена одна реакция водяного газа, то состав охлажденных газов зависит от их скорости охлаждения и применяемой плотности заряжания. Но так как равновесие этой реакции с возрастанием плотности заряжания и, следовательно, с понижением скорости охлаждения перемещается в направлении образования углекислоты, то Поппенберг и Стефан объясняют это тем, что и экспериментально определяемое количество теплоты увеличивается с плотностью заряжания. По этому взгляду действительное количество теплоты не должно бы зависеть от плотности заряжания. Далее, обнаруживаемое с возрастающей плотностью заряжания повышенное содержание метана в газах должно быть исключительно вторичного характера, потому что эта реакция протекает слишком медленно, чтобы равновесие ее могло

¹ Ср. также Debus, Lieb. Ann., 212, 294, 301 (1882); 213, 24 (1882); Phil. trans. roy. soc. 173, 546 (1882).

² Ср. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 252 (1910).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 293 (1910).

⁴ Ср. Poppenberg u. Stephan, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 283 (1909).

⁵ Mém. poudr. salp., 2, 126 (1885); C. r., 105, 1222 (1887); ср. также Mallard et Le Chatelier, Mém. poudr. salp., 2, 445, 474 (1888) и Ann. d. mines [8], 14, 295 (1888).

⁶ Z. f. ph. Ch., 25, 686 (1898).

⁷ Proc. roy. soc., 36, 8 (1894).

⁸ Ср. Haber, «Thermodynamik usw.», стр. 120.

⁹ Там же, стр. 281 и 370; 5, 266 (1910).

установиться за короткий промежуток времени взрыва и, наконец, те же условия должны иметь значение равным образом как для пороха, так и для детонирующих взрывчатых веществ.

Результаты опытов Поппенберга и Стефана, поскольку они относились к бездымному пороху, были подтверждены Мюрауром¹, так что в этом случае доказано, что преобладающее количество метана получается при охлаждении газа.

К другим высказанным Поппенбергом и Стефаном заключениям автором² были сделаны различные существенные поправки, основывающиеся на следующих допущениях: образование метана и при разложении порохов наступает не сразу, а только через некоторое время; однако при высоких давлениях оно происходит мгновенно и зависит от состава взрывчатого вещества, особенно от концентрации углерода и водорода. С помощью вычисленных количеств газов и экспериментально найденных величин давлений газов для высоких плотностей заряжания не удастся без особых гипотетических предположений вычислить температуру взрыва, которая согласовалась бы с вычисленной по количеству теплоты и теплотности. У дробящих взрывчатых веществ, когда речь идет о давлениях больше десятков тысяч атмосфер, соотношения значительно сложнее, чем для порохов, и поэтому в случае дробящих взрывчатых веществ руководствуются более или менее сомнительными предположениями. Для порохов—по крайней мере из сносного согласования, которое получается из значений, найденных по обоим методам вычисления температуры—можно вывести заключение, что ошибки, получающиеся от неточного составления уравнения разложения по обычному способу, не могут быть слишком большими или что они по крайней мере компенсируются другими ошибками, встречающимися при вычислениях.

Представление, что количество теплоты для каждого взрывчатого вещества постоянно и не зависит от достигнутого давления, противоречит в особенности тому обстоятельству, что химические равновесия зависят более или менее от давления и что, следовательно, состав газов изменяется с давлением. Так же нельзя согласиться с допущением, что вторичные реакции, т. е. реакции, происходящие после достижения наивысшего давления газа, не имеют значения для действия взрывчатых веществ; эти реакции во многих случаях играют настолько же важную роль, как и реакции, происходящие во время образования давлений. Без сомнения, у порохов, наряду с плотностью и формой зерна, на скорость горения влияют род и тепловой эффект следующих одна за другой реакций. По всей вероятности, это особенно относится к «прогрессивным» порохам, и поэтому у них, как и у дробящих взрывчатых веществ, следует учитывать скорость падения давления при оценке их действия, потому что вследствие этого газы еще долго сохраняют напряжение и, следовательно, после достижения максимального давления так же производят еще работу.

Характерным примером служат алюминиевые взрывчатые вещества. Из различных наблюдений можно заключить, что алюминий реагирует с газами взрыва и устраняет быстрое падение давления лишь по достижении максимального давления. И поэтому не безусловно правильно, когда вычисление температуры взрыва и давления газа производится по

¹ С. г., 168, 995 (1919).

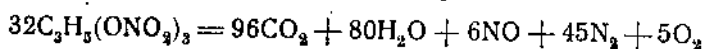
² Kast, Z. f. Sch. u. Sprst., 5, 205 (1910).

уравнению разложения, так как от этого получаются слишком высокие (максимальные) значения. Несмотря на это, нельзя не учитывать горения алюминия¹, его необходимо вводить в выражение для количества теплоты. Дело техники применить такие взрывчатые вещества там, где они могли бы обнаружить свое полное действие, точно так же как нужно стремиться использовать всю теплоту, отдаваемую порохом.

Окончательное разъяснение вопроса о разложении пороха и особенно разложении взрывчатых веществ как будто еще впереди и требует дальнейших экспериментальных исследований. Поэтому еще и по настоящее время вывод уравнения разложения² связан с большими затруднениями и в нижеследующих примерах можно говорить только о попытке достигнуть грубого приближения к действительности.

1. Полное горение (детонация и взрыв).

Нитроглицерин.



$$\left[\begin{array}{l} \text{mol} = 7\,264 \\ Q_1 = 3\,014 \text{ Кал} \end{array} \right]$$

$$Q = 1\,455 \text{ Кал}$$

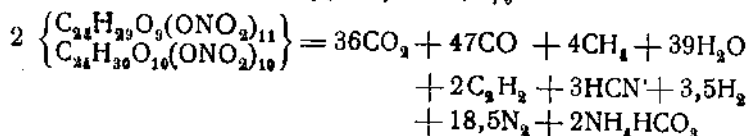
$$v_0 = 715 \text{ л}$$

$$t = 4\,250^\circ$$

2. Неполное горение.

а) Детонация.

Пироксилин (сухой) с 13,1% азота:



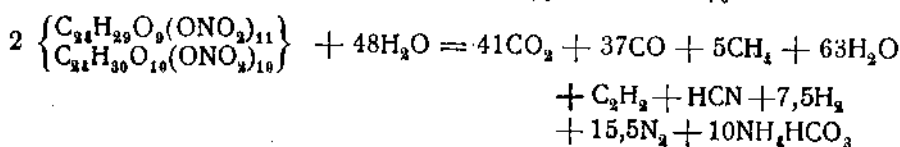
$$\left[\begin{array}{l} \text{mol} = 4\,482 \\ Q_1 = 2\,574 \text{ Кал} \end{array} \right]$$

$$Q = 1\,025 \text{ Кал}$$

$$v_0 = 765 \text{ л}$$

$$t = 3\,100^\circ$$

Пироксилин (влажный) с 13,1% азота и 16% воды:



$$\left[\begin{array}{l} \text{mol} = 5\,346 \\ Q_1 = 5\,886 \text{ Кал} \end{array} \right]$$

$$Q = 875 \text{ Кал}$$

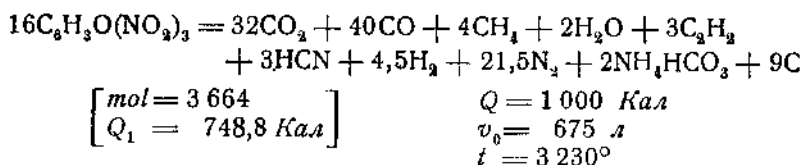
$$v_0 = 720 \text{ л}$$

$$t = 2\,260^\circ$$

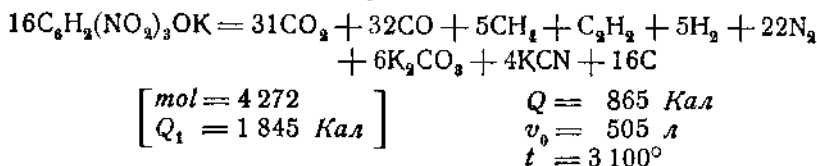
¹ Ср. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 251 (1910).

² Относительно графического метода определения уравнения разложения взрывчатых веществ изменяющегося состава, ср. Debus, Lieb. Ann., 213, 40 (1882); Phil. trans. roy. soc., 173, 577 (1882); Nickel, Z. f. ph. Ch., 10, 454 (1892). Относительно способа вычисления уравнений горения для взрывчатых веществ, представляющих собою механические смеси: Billwiller, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 6 (1917).

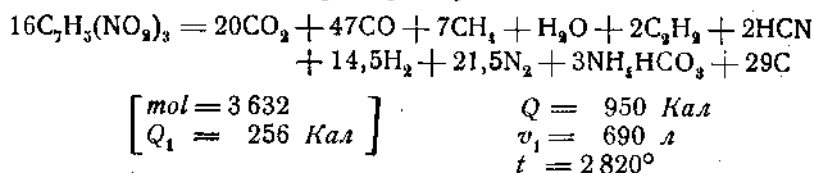
Пикриновая кислота:



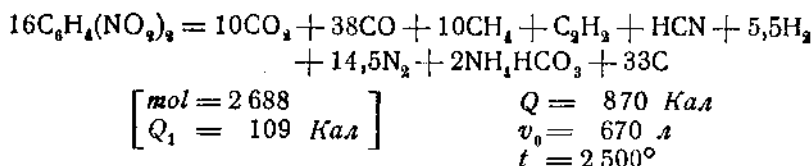
Пикрат калия:



Тринитрогонуол:

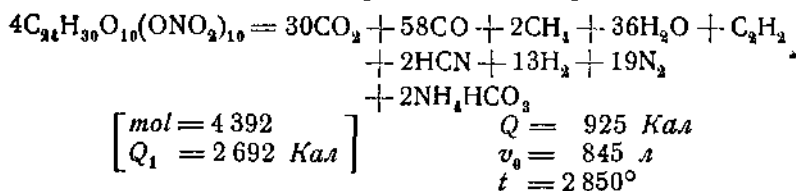


Динитробензол:

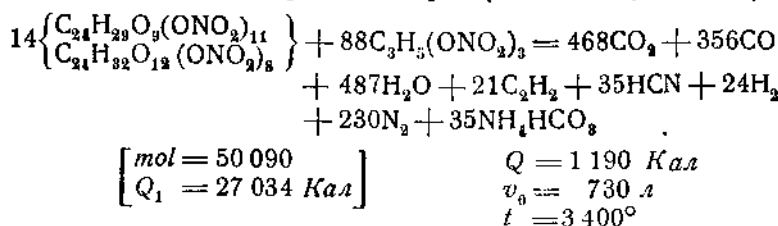


б) В з р ы в.

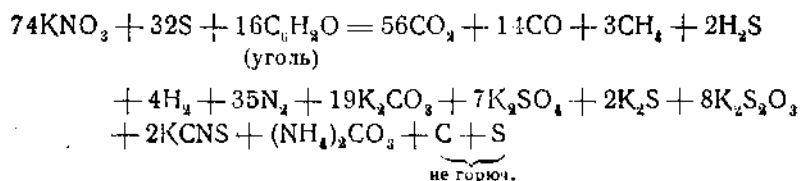
Бездымный пироксилиновый порох:



Бездымный нитроглицериновый порох (немецкий кубический):



Черный порох ¹:



$$\left[\begin{array}{l} mol = 9\,038 \\ Q_1 = 9\,926 \text{ Кал} \end{array} \right] \quad \begin{array}{l} Q = 665 \text{ Кал} \\ v_0 = 280 \text{ л} \\ t = 2\,380^\circ \end{array}$$

Количество теплоты. Таким же образом, как объем газов, и с теми же ограничениями может быть определено и количество теплоты: или вычислением, или экспериментальным определением.

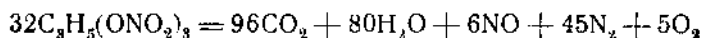
Для вычисления выделяющегося при разложении количества теплоты необходимо знать теплоту образования самого взрывчатого вещества и род, количество и теплоты образования продуктов разложения. Для большинства взрывчатых веществ и их продуктов разложения теплоты образования определены экспериментально ². Разность между теплотой образования взрывчатого вещества Q_1 и суммой теплот образования продуктов разложения Q_2 есть искомое количество теплоты.

Если теплота образования взрывчатого вещества неизвестна, то она должна быть прежде всего определена.

По закону постоянных сумм теплот Гесса ³ тепловой эффект реакции зависит исключительно от начального и конечного состояния системы, но не зависит от порядка и характера промежуточных состояний.

За конечное состояние принимается состояние при максимальной температуре, ближе охарактеризованное в предыдущей главе.

Вычисляемое по уравнению разложения количество теплоты представляет, следовательно, в каждом случае только приближенную величину, которая не теряет значения от того, что она меньше представляет абсолютную величину, чем сравнительную. Взяв для вычисления вышеупомянутый пример (нитроглицерина), получим:



$$Q_2 = 96 \cdot 94,3 + 80 \cdot 58,2 - 6 \cdot 21,6 = 13\,579,2 \text{ Кал}$$

$$Q_1 = 32 \cdot 94,2 \qquad \qquad \qquad = 3\,014,4 \text{ »}$$

$$\text{итак } Q_2 - Q_1 = 10\,564,8 \text{ Кал}$$

на 32.227 г, или 330,1 Кал на моль (= 227 г) нитроглицерина.

При этом ⁴ принято, что превращение совершается при постоянном (атмосферном) давлении и при 15°, потому что к этим условиям относятся указанные теплоты образования. В действительности же взрыв происходит при быстром превращении и приблизительно при постоянном объеме. И это соответствует большему количеству теплоты, так как в первом

¹ О различных ранее принятых видах разложения, ср. Уршац, там же, стр. 159; Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 263.

² Ср. работы Berthelot, Thomson и др.; Landolt u. Börnstein, «Physikalisch-Chemische Tabellen»; Biedermann, «Chemiker-Kalender» и др.

³ Pogg. Ann., 5, 392 (1840); Ostwalds Klassiker, Nr. 9.

⁴ Ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 7, 185.

случае газы производят работу преодоления атмосферного давления. Эта работа¹

$$A = p_0 \cdot (v_0 - v_3),$$

где p_0 —давление атмосферы (1,0333 кг на см²), $(v_0 - v_3)$ —увеличение объема, т. е. удельный объем, за вычетом объема взрывчатого вещества. Последним объемом можно, однако, пренебречь, вследствие его незначительной величины.

Итак, имеем

$$A = 1,0333 \cdot 22,412 \text{ кг-л}$$

или, выражая в единицах теплоты:

$$A = \frac{1,0333 \cdot 22,412}{427} = 0,5 \text{ Кал на каждый моль газа.}$$

Если принять, что реакция происходит не при 0° (куда относится v_0) а при абсолютной температуре T , то изменение теплоты на 1° составляет: $\frac{0,54}{273} = 0,002 \text{ Кал}$. Поэтому общая формула для изменения теплоты при постоянном объеме и постоянном давлении такова:

$$Q_p = Q_v + 0,002 \cdot n \cdot T \text{ Кал,}$$

где n —число образующихся молей газов. Следовательно, для нитроглицерина при постоянном объеме и средней температуре 15° количество теплоты на моль составляет:

$$Q_p = Q_v + 0,54 \cdot 7,25 = 330,1 \mid 3,91 = 334,015 \text{ Кал.}$$

Разница относительно мала, и, принимая во внимание неточность, заключающуюся в уравнении разложения, ею можно пренебречь². В действительности взрыв также происходит не при постоянном объеме, газы начинают расширяться раньше, чем взрывчатое вещество полностью разложится. Это происходит в тем большей степени, чем медленнее разлагается взрывчатое вещество, следовательно, у порохов гораздо больше, чем у дробящих взрывчатых веществ.

Так же при определении теплоты взрыва реакция происходит не строго при постоянном объеме, так как газы производят работу в объеме камеры.

Впрочем, при экспериментальном определении количества теплоты надо принимать во внимание, что жидкие и твердые при обыкновенной температуре продукты взрыва (вода, соли, металлы и т. д.), при температуре взрыва находятся в жидком или газообразном состоянии, что, следовательно, экспериментально определяемое количество теплоты больше на сумму скрытых теплот плавления и парообразования этих составных частей.

¹ Berthelot, «E'ssai de mécanique chimique», I, 115, Париж, 1879 и Berthelot, «Sur la force etc.», I, 32.

² Cp. Sarrau, «Théorie etc.», стр. 9.

Температура взрыва. Для определения возникающей в момент взрыва максимальной температуры—«температуры взрыва»—остается только путь вычисления. Экспериментальный путь определения неприменим. Хотя для этого делалось достаточно опытов¹, но эти опыты доставляли только совершенно ненадежные сравнительные значения.

Для вычисления² можно применить различные пути: температуру можно вычислить из количества теплоты и теплоемкостей продуктов взрыва по методу, примененному впервые Бунзеном и Шишковым³, или также по Бунзену⁴, из экспериментально установленных величин давлений. Каждый метод имеет некоторые недостатки. В первом недостаточно известны состав продуктов взрыва и особенно их теплоемкости при высоких температурах, ибо при измерениях давлений часть теплоты (которую, правда, можно приблизительно определить) теряется проводимостью. Новый, предложенный Вольфом⁵, способ вычисления по кинетической теории газов из зависимости между давлением, плотностью и средней молекулярной скоростью в основном идентичен⁶ со вторым, так что он имеет значение лишь в качестве поверочного вычисления для первых двух. Для дробящих взрывчатых веществ, у которых давление остается неопределенным, применим только первый метод.

а) Определение по количеству теплоты и теплоемкости⁷. Зависимость между температурой t , количеством теплоты Q и теплоемкостью c выражается формулой $t = \frac{Q}{c}$. Значения теплоемкостей⁸ были определены Реньо (Regnault) при обыкновенной температуре, однако Видеман (Wiedemann) доказал, что теплоемкости газов возрастают с температурой.

Затем Малляр и ле-Шателье дали формулу для молекулярной теплоемкости (произведение теплоемкости на молекулярный вес) газов при постоянном объеме, где c представлено в виде $a + bt$. Значения a и b многократно изменялись, сначала самими Малляром и ле-Шателье, затем пересчитаны Сарро и позднее Лангеном (Langen), Гольборном (Holborn), Аустинем (Austin) и Геннингом (Henning), снова определены до температуры 1400° и вычислены более точно. Наконец⁹ в новейшее время

¹ Cp. Maslab, Ristoria. Leighton, Proc. roy. soc., 66, 221 (1900); Journ. soc. chem. ind., 23, 298 (1904); Noble a. Abel, Phil. trans. roy. soc., 165, 104 (1875); Noble, «Fifty years of explosives», Лондон, 1907, стр. 28; Noble, «Artillery and explosives», Лондон, 1906, стр. 470; Vieille, Mém. poudr. salp., 11, 157 (1901).

² Cp. Debray, «Leçons sur la production des températures élevées etc.» 1862; Berthelot, Ann. chim. phys. [5], 12, 302 (1877); [6], 4, 17 (1885); Wüch, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 22, 67 (1891); Binder, там же, 42, 136 (1911); Jones, Arms a. Expl., 12, 118 (1904); 14, 7 (1906); Bourgoin, там же, 18, 18 (1910); Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 205 (1910); Snelling в статье «Investigations of explosives in coal mines», Bur. of mines, Bull. 15 (1912).

³ Pogg. Ann., 102, 343 (1857); 131, 161 (1867).

⁴ Pogg. Ann., 131, 162 (1867).

⁵ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 4, 126 (1897).

⁶ Cp. Poppenberg, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 368 (1909).

⁷ Cp. Mallard et Le Chatelier, Mém. poudr. salp., 2, 442 (1884/89); Ann. d. mines [8], 14, 295 (1888).

⁸ Cp. литературные данные: Haber, «Thermodynamik usw.», стр. 191; Kast, «Anleitung usw.», стр. 1045; Blom, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 219 (1916).

⁹ Cp. также Blom, там же.

Пир (Pier) ¹ и Бьеррум (Bjerrum) ² по взрывному методу ³ дополнили значения Гольборна и Геннинга приблизительно до температуры 3000°. Для двухатомных газов первые значения Малляра и ле-Шателье достаточно хорошо согласуются со значениями Гольборна, Геннинга и Пира до самых высоких температур; для трехатомных газов при высоких температурах принимаются во внимание только значения Пира для углекислого газа и значения Бьеррума для воды.

Нельзя также не упомянуть, что Чепмен ⁴ вычислил по выведенной им формуле для вычисления скорости детонации газовых смесей значения теплоемкостей воды при самых высоких температурах, которые очень близко подходят к значениям Бьеррума.

Итак, можно принять, что в настоящее время наиболее верные значения для температур 1 300—4 000° у соответствующих взрывчатых веществ:

а) для одноатомных газов (Hg, J) значение Сарро:

$$Mc_{v(Hg)} = 2,977;$$

б) для постоянных двухатомных газов значения Малляра и ле-Шателье, Гольборна, Геннинга и Пира:

$$Mc_{v(пост. газы)}^{(1-t^{\circ})} = 4,8 + 0,00045 t \text{ (среднее значение);}$$

в) для углекислого газа значения Пира и Бьеррума, из которых можно вывести приближенное линейное уравнение:

$$Mc_{v(CO_2)}^{(0-t^{\circ})} = 9,0 + 0,00058 t;$$

г) для водяного пара значения Бьеррума с выведенным для них линейным уравнением:

$$Mc_{v(H_2O)}^{(0-t^{\circ})} = 4,0 + 0,00215 t.$$

Для многоатомных газов, для которых значения еще не были определены экспериментально, но которые также по сравнению с другими газами появляются только в незначительных количествах и поэтому мало влияют на величину температуры, в настоящее время могут быть приняты только средние значения; так,

д) для четырехатомных газов (аммиак, циан, ацетилен и др.) удвоенное значение двухатомных газов и, следовательно, линейное уравнение

$$Mc_{v(чет. газы)}^{(0-t^{\circ})} = 10,0 + 0,00045 t;$$

¹ Z. f. Elektroch., 15, 536 (1909); 16, 897 (1910); Z. f. ph. Ch., 62, 385 (1908); 66, 759 (1909).

² Z. f. ph. Ch., 79, 513 и 537 (1912).

³ Взрывной метод (постоянный объем) применяли Mallard и Le Chatelier, Berthelot, Vieille и Langen, метод истечения (постоянное давление) — Holborn, Austin и Henning.

⁴ Phil. mag. [5] 47, 101 (1899).

е) для пятиатомных газов (метан) увеличенное в $2\frac{1}{2}$ раза значение для двухатомных газов с уравнением:

$$Mc_{v(CH_4)}^{(0-T^0)} = 12,0 + 0,00045 t.$$

Для более точных, чисто теоретических вычислений можно применять формулы, которые выражают зависимость теплоемкостей согласно теории квантов энергии (теория квантов) Планка-Эйнштейна (Planck-Einstein)¹, теории о разложении молекулярной энергии на отдельные виды энергии (энергия движения, вращения и колебания). Соответствующие вычисления для газов произведены Бьеррумом², который доказал кроме того, что найденную Эйнштейном зависимость для волн λ с полосами поглощения газов и число колебаний ν молекул возможно практически применить при этом вычислениях. Бьеррум дал следующие уравнения:

для водорода:

$$Mc_{v(H_2)}(0^0, T^0) = R(2,5 + \varphi[2,0]);$$

для азота, кислорода, окиси углерода:

$$Mc_{v(N_2, O_2, CO)}(0^0, T^0) = R(2,5 + \varphi[2,4]);$$

для углекислого газа (и сернистого газа):

$$Mc_{v(CO_2)}(0^0, T^0) = R(3 + 2\varphi[5,0] + \varphi[8,1]);$$

для водяного пара:

$$Mc_{v(H_2O)}(0^0, T^0) = R\left(3 + 2\varphi[1,3] + \varphi[3,6] + \left[\frac{T}{3100}\right]^4\right).$$

В этих уравнениях φ обозначает энергию колебания молекул, которая по формуле Эйнштейна, исправленной Нернстом и Линдеманом (Lindemann) при замене $\beta\nu = \frac{\beta c}{\lambda}$ при $\beta c = 14580$:

$$\varphi = \frac{1}{2} \frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{\frac{\beta c}{\lambda T} - 1} + \frac{1}{2} \frac{\frac{\beta c}{2\lambda T}}{\frac{\beta c}{2\lambda T} - 1}.$$

Здесь c —скорость света, λ (числа, заключенные в [], формул Бьеррума)—длины волн полос поглощения, выраженные в тысячных долях секунды, или термически определенное число колебаний.

Относительно выведенной Бьеррумом формулы для водяного пара, Зигель (Siegel)³, однако, показал, что выраженное в члене $\left[\frac{T}{3100}\right]^4$ возрастание не имеет места для температур выше 2800^0 , что, напротив, возрастание замедляется. Далее, данные Бьеррумом температуры слишком высоки (на несколько сотен градусов).

¹ Ср. Nernst, «Theoretische Chemie», стр. 254.

² Z. f. Elektroch., 17, 731 (1911); 18, 101 (1912); ср. также v. Jüttner, там же, 20, 108 (1914).

³ Z. f. ph. Ch., 87, 641 (1914).

Вероятнейшие средние молекулярные теплоемкости газов
для постоянного объема при 1200—4000°

Род газа	При температурах						
	1200°	1400°	1600°	1800°	2000°	2200°	2400°
Двухатомные газы	5,3	5,4	5,5	5,6	5,65	5,75	5,85
Углекислый газ	9,65	9,9	10,95	10,2	10,3	10,45	10,55
Водяной пар	7,15	7,4	7,65	8,0	8,3	8,75	9,25
Четырехатомные газы	(10,55)	(10,6)	(10,7)	(10,8)	(10,9)	(11,0)	(11,1)
Пятиатомные газы	(12,5)	(12,6)	(12,7)	(12,8)	(12,9)	(13,0)	(13,1)

Род газа	При температурах							
	2600°	2800°	3000°	3200°	3400°	3600°	3800°	4000°
Двухатомные газы	5,95	6,0	6,1	(6,2)	(6,3)	(6,4)	(6,5)	(6,6)
Углекислый газ	10,7	10,8	10,95	(11,1)	(11,2)	(11,4)	(11,45)	(11,5)
Водяной пар	9,75	10,3	10,9	(10,9)	(11,4)	(11,7)	(12,1)	(12,5)
Четырехатомные газы	(11,2)	(11,3)	(11,4)					
Пятиатомные газы	(13,2)	(13,3)	(13,4)					

В табл. 3 приведены значения средних молекулярных теплоемкостей газов, полученные на основании предыдущих выводов и вычислений, при этом числа, заключенные в [], вычислены по вышеприведенным линейным уравнениям, остальные данные заимствованы у Бьеррума¹.

Для теплоемкостей твердых тел пользуются значениями Реньо², которые можно вычислить также по закону Коппа (Корр)³ из суммы атомных теплоемкостей элементов, входящих в соединение. При высоких температурах сверх того целесообразно принять для всех атомов значение 6,4, так как атомные теплоемкости элементов, не следующих закону Дюлонга (Dulong) и Пти (Petit) (углерод, водород, сера и т. д.), возрастают с температурой. Так, например, для углекислого калия молекулярная теплоемкость получилась бы $6 \cdot 6,4 = 38,4$, в то время как для средней температуры было определено значение 30. Тем не менее следует заметить, что большинство твердых веществ при температуре взрыва будет находиться в расплавленном состоянии и что как для жидкого, так и для твердого состояния вблизи точки плавления теплоемкости точно не известны⁴.

¹ Ср. также подобные попытки графического вычисления: Schüle, Z. d. Ver. deutsch. Ing., 60, 630; B. Neumann, Z. f. ang. Ch., 32, I, 141 (1910); Schraml, Feuerungstechnik, 7, 117 и 125 (1919); Stahl u. Eisen, 39, 977 (1919); Neumann, там же.

² Ср. Landolt-Börnstein, «Tabellen» и Biedermann, «Chemiker-Kalender».

³ Lieb. Ann., Suppl. III, 3, 1 и 289 (1864/65).

⁴ Принятие температурного коэффициента для твердых веществ, как это делают Hölwimmer и Heckel, Z. l. Sch.-u. Sprst., 12, 365 и 454 (1917), в настоящее время не имеет под собою серьезного основания, особенно принимая во внимание необходимость сильной экстраполяции.

Если температура взрыва лежит выше критической точки твердого соединения, то нужно вставить теплоемкость для соответствующего газа.

О влиянии высоких давлений на теплоемкость пока не имеется достаточно надежных наблюдений¹, но следует принять, что они действуют в том же смысле, как и высокие температуры, что, стало быть, вычисляемые при вышеуказанных теплоемкостях значения температур слишком высоки. В действительности при этих значениях, в противоположность к прежним допущениям, получаются относительно высокие температуры, особенно, если вычислять по уравнениям разложения, приведенным на стр. 56 и следующих. Поэтому здесь необходимо заметить, что, вследствие внешних влияний, температуры, значительно превосходящие 4000°, уже очень ненадежны, так что представляется целесообразным при вычислениях не переходить предельного значения около 4000°.

* При учете дополнительного нагревания от адиабатического сжатия Хо л м с получил температуры взрыва порядка 10 000—40 000°.*

Если температура взрыва вычисляется по линейным уравнениям, то принимается уравнение

$$t = \frac{Q}{A + Bt},$$

где A и B представляют суммы всех произведений числа молекул на соответствующее значение a и b для каждого рода газа. Из него следует:

$$t = \frac{-A}{2B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} + \frac{Q}{B}} \quad \text{или} \quad = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 + 4BQ}}{2B}.$$

Проще определить температуру взрыва методом подстановки из $t = \frac{Q}{c}$ с помощью чисел, приведенных в табл. 3.

При вычислении молекулярное соотношение газов получают делением составных частей 1 г вещества, выраженных в литрах, на молекулярный объем (22,412), молекулярное соотношение других составных частей—делением чисел граммов (для 1 г вещества) на соответствующий молекулярный вес.

Для вышеназванного примера (нитроглицерин) имеем:

$$\begin{aligned} Q &= 10\,704\,960 \text{ кал на 32 моля,} \\ A &= 96 \cdot 9 + 80 \cdot 4 + 56 \cdot 4,8 = 1\,452,8, \\ B &= 96 \cdot 0,00058 + 80 \cdot 0,00215 + 56 \cdot 0,00045 = 0,2529, \\ t &= \frac{-1\,452,8 \pm \sqrt{1\,452,8^2 + 4 \cdot 0,2529 \cdot 10\,704\,960}}{2 \cdot 0,2529}, \end{aligned}$$

Найдено:

$$t = 4\,245^\circ.$$

при 4000° $c = 2\,474$ кал, что дает температуру 4370°,
» 4200° $c = 2\,516$ » » » » 4270°;

таким образом истинная температура заключается между 4200° и 4270°, т. е. около 4240°. Без учета образования окислов азота, температура

¹ Cp. Holborn и Jakob, Ber. phys.-techn. Reichsanstalt, 1911, 1912, 1913; Z. f. Elektroch., 18, 825 (1912); 19, 593 (1913); 21, 287 (1915); Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss., стр. 213 (1914).

взрыва была бы около 4276° , почему следует признать, что небольшие изменения в уравнении разложения очень мало влияют на вычисляемую температуру.

б) Определение по давлению газов. Из уравнения вандер-Ваальса (стр. 42) получается:

$$T = \frac{p \cdot 273 (V - a)}{p_0 v_0} \quad (1)$$

или

$$T = \frac{p \cdot 273 (1 - a\Delta)}{p_0 v_0 \Delta} \quad (2)$$

При более точном вычислении следует принимать во внимание, что возрастание давления составляет не p , а $p_2 - p_1$, где p_2 —давление газа при температуре взрыва, p_1 —давление газа при 0° и 760 мм для средней температуры при 15° и 760 мм. При этом $p_1 = p_0 v_0 \Delta$. Тогда уравнение гласит:

$$T = \frac{p \cdot 273 (1 - a\Delta) - p_0 v_0 \Delta}{p_0 v_0 \Delta} \quad (3)$$

Вставив в уравнение (1) давления: для p —определенное экспериментально, для p_0 —атмосферное, равное 1,0333 кг, для v_0 —удельный объем, для a —значение $\frac{v_0}{1090}$ и для Δ —плотность заряжания, получим температуру взрыва в абсолютном измерении. Следовательно

$$T = p \cdot \frac{273 - 0,273 \cdot v_0 \cdot \Delta}{1,0333 \cdot v_0 \cdot \Delta}.$$

Пример. Для бездымного пироксилинового пороха при плотности заряжания 0,5 Нобль¹ определил давление в 7133 кг/см². Удельный объем составлял 846,8 см³. По этим значениям вычисляется $t=2732^{\circ}$. Напротив, с помощью теплоемкостей (при $Q_p=4308,8$ Кал), по уравнению стр. 57, получается $t=2870^{\circ}$.

Продолжительность взрыва. Промежуток времени можно экспериментально определить только для порохов, сгорающих по свободным поверхностям, из сгоревшего в единицу времени количества. Эту величину определяют в бомбе при постоянном объеме и постоянной плотности заряжания. Для дробящих взрывчатых веществ основываются, в грубом приближении, на скорости детонации. Таким образом можно представить

$$t = \frac{l}{D} \left(\frac{\text{длина заряда взр. веш.}}{\text{скорость детонации}} \right).$$

Но это выражение имеет значение только при определенных гипотезах.

Прежде всего состояние системы в конечном объеме отличается по местоположению и времени, так как взрыв массы распространяется в форме волнообразного движения.

¹ Phil. trans. roy. soc., 206, 48) (1906); Bourgois, Arms a. explos., 18, 20 (1910).

Кроме того, время детонации зависит от количества и размещения взрывчатого вещества. Масса, равномерно распределенная около центра, детонирует в более короткое время, чем масса, в виде цилиндра незначительного диаметра, и, следовательно, приходится сделать допущение, что взрывчатое вещество детонирует в бесконечно малом элементе объема.

Далее, в уравнении не принимается во внимание направление силы. При детонирующем взрывчатом веществе сила действует не во все стороны равномерно, но ее главная составляющая действует в направлении распространяющейся детонационной волны ¹.

Наконец, уравнение охватывает происходящие реакции только до достижения наивысшего давления газа, в то время как вслед за детонационной волной имеют место ² дальнейшие (вторичные) реакции, особенно во взрывчатых смесях, которые могут еще дополнительно произвести работу (стр. 56). Но эта работа может осуществиться только тогда, когда окружающая среда еще не разрушена ³ прохождением детонационной волны, т. е. она зависит от свойств окружающей среды.

Итак, скорость детонации не идентична со скоростью развития энергии, но для дробящих взрывчатых веществ при одинаковом внешнем расположении (при допущении $l=1$) можно приблизительно положить $t = \frac{1}{23}$.

Мощность, полезный эффект, бризантность. Работоспособность совершенно замкнутого взрывчатого вещества выражается в том, что прочная оболочка, в которой находится заряд, встречает толчок расширяющихся газов и от этого деформируется. Если бы оболочка взрывчатого вещества была абсолютно непроницаемой, то было бы безразлично, быстро или медленно взрывчатое вещество обращается в газы. Тогда по времени деформация точно совпала бы с газообразованием, и ее конечный результат определялся бы только количеством и упругостью газов, т. е. работоспособность A' (стр. 41), выраженная величиной f (см. стр. 42), была бы довольно точной мерой дееспособности взрывчатого вещества.

Условие плотной оболочки достигается почти абсолютно для порохов в оружии и приблизительно—для взрывчатых веществ в буровой скважине или при испытании в свинцовом цилиндре Трауцля (Trauzl) ⁴. Движение снаряда, работа в буровой скважине и деформация свинцового цилиндра дают, следовательно (но оба последние только совершенно приблизительно и сравнительно), действительно произведенную работу, полезный эффект взрывчатого вещества.

Значение f было принято французской «Commission des substances explosives» на основании специальных опытов ⁵ в качестве сравнительной величины для суждения о работоспособности различных взрывчатых веществ ⁶. Как показывает далее табл. 4 на стр. 70—71, величины, опреде-

¹ Cp. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 68 (1913).

² Cp. v. Jüptner, «Lehrbuch usw.», стр. 53; Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 251 (1910).

³ Cp. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 68 (1913).

⁴ Cp. Kast, «Anleitung usw.», стр. 1027.

⁵ Cp. Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 29 и 33 (1897/98); Dautriche, там же 17, 168 (1913/14).

⁶ Относительно величины f (вычисленной по уравнению разложения) и величины a для различных горных взрывчатых веществ, ср. Saigau, «Théorie etc.», стр. 72; о величинах f и t для бинарных смесей, содержащих аммонийную селитру, ср. Schmerber, Bull. soc. ind. min., стр. 179 (1915), II.

ленные в свинцовом цилиндре, возрастают вместе с вычисленными величинами удельной энергии. То, что они не прямо пропорциональны этим величинам, зависит от указанных источников ошибок и неточностей, свойственных испытанию в свинцовом цилиндре и вычислению f . Исключения из этого правила имеют место только для таких взрывчатых веществ (гурдинамит, шеддит), которые при детонации дают большие количества твердых составных частей, для которых, стало быть, вычисление весьма ненадежно 1.

Следовательно, если f , соответственно выводам стр. 40 отнести к единице объема взрывчатого вещества, то выражение $f \cdot \Delta$ дает практически применимое средство для приближенного вычисления «рабочей плотности» (Arbeitsdichte).

Помимо проницаемости оболочки, энергия теряется также вследствие теплопроводности оболочки. Потери в обоих случаях тем больше, чем продолжительнее взрыв, чем меньше, следовательно, скорость разложения. Значит, скорость взрыва, с допущенными выше ограничениями, наряду с работоспособностью и плотностью заряжания, в высокой степени влияет на действие взрывчатого вещества. Сопоставляя эти три фактора один в отношении другого, можно сказать, что мощность взрывчатого вещества прямо пропорциональна рабочей плотности и обратно пропорциональна времени, которое необходимо данному количеству вещества на взрыв.

Итак, эта мощность выражается $L = \frac{A' \cdot \Delta}{t}$, если Δ обозначает гра-
виметрическую плотность и t продолжительность взрыва.

Специально для бризантных взрывчатых веществ:

$$L = A' \cdot \Delta \cdot \eta = B,$$

где через B обозначена бризантность.

При вычислении, в отсутствии более точного значения для A' , вставляется величина f (см. стр. 42), так что

$$L = \rho_0 v_0 \cdot \alpha T \cdot \Delta \cdot \eta$$

или

$$L = 1,033 \cdot v_0 \cdot \frac{T}{273} \cdot \Delta \cdot \eta.$$

Этим определяется понятие «бризантность», применяемое как к порохам, так и к взрывчатым веществам.

Предыдущая формула для бризантности была выведена впервые автором 2. До этого Гесс 3 определял бризантность как работу, производимую единицей веса взрывчатого вещества в единицу времени, и при этом не принимал во внимание одного из трех решающих факторов — плотности.

1 Ср. также Schmerber, Bull. soc. ind. min., p. 179 (1915), II.

2 Kast, Vortrag auf dem VIII intern. Congress f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912; ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 67 (1913); Mont. Rundsch., 6, 601 (1914); 7, 7 (1915); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 138 (1916).

3 Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 4, 101 (1872); 31, 28 (1900); ср. также Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 30.

Вёлер ¹ считал понятие бризантности неопределённым, но зависимость между плотностью, теплотой, газообразованием и скоростью детонации допустимой только при том предположении, что среди этих четырех факторов сильно преобладает влияние скорости детонации. Кроме того, при некоторых условиях применимо выражение Бихеля: $\frac{m \cdot V^2}{2}$ (см. стр. 47), в котором не принята во внимание зависимость в отношении количества энергии и плотности взрывчатого вещества.

По Таффанелю и Дотришу ² бризантность точно так же трудно определима, но тесно связана с давлением взрыва как функцией скорости детонации, плотности и коволюма, причем давление должно быть пропорционально квадрату скорости детонации.

Затем Рюденберг (см. там же) считает бризантность пропорциональной произведению из плотности продуктов (газов) сгорания на удельную энергию взрывчатого вещества, в то время как Беккер ³ понимает ее, как нарастание давления.

Редль ⁴ значительно ближе, чем Бихель, подходит к вышеопределенному понятию, характеризуя бризантность как величину, пропорциональную возбужденному в единицу времени количеству движения газовых молекул.

Но все эти характеристики не совпадают с предыдущей формулой.

Практически величина бризантности измеряется сравнительно на приборе Каста (Stauchapparat) ⁵, в случае капсюлей-детонаторов—пробою на свинцовых пластинках. При этом способе патроны взрывчатых веществ располагаются совершенно свободно, так что газы могут рассеиваться во все стороны. Только при весьма большой скорости газообразования может вообще проявиться действие давления, и величина этого давления на подставку измеряется обжатием медного цилиндрика или деформацией свинцовой пластинки.

Предположение, что испытание в свинцовом цилиндре (см. стр. 66) представляет практическую меру бризантности и наименование свинцового цилиндра Трауцля «прибором для измерения бризантности» (Brisanzmesser) совсем неправильно, так как получаемые при этом величины не зависят от плотности взрывчатого вещества, а значит и от скорости детонации.

Как показывает табл. 4, величины обжатия пропорциональны вычисленным числам бризантности. Это соответствие дало автору повод для вывода формулы бризантности.

Позднее Вёлер и Мартин (Martin) ⁶ пытались поверить выражение $B = A' \cdot \Delta$ на различных азидах и фульминатах. Но в то время как для порохов и дробящих взрывчатых веществ, менее чувствительных, чем названные средства воспламенения, вычисление энергии представляет затруднения в отношении величины, в этих последних возникает новая трудность в виде незнания скорости детонации. Следовательно, здесь вычисление должно ограничиться рабочей плотностью $A' \cdot \Delta$ за отсут-

¹ Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 74 (1908); Z. f. ang. Ch., 24, 2030 (1911); Herzog, «Chemische Technologie usw.», стр. 515; Die Umschau, 16, 49 (1912).

² C. r., 155, 1595 (1912).

³ Z. f. Elektroch., 23, 43 (1917).

⁴ Kriegstechn. Zeitschr., 14, 395 (1911).

⁵ Cp. Kast, «Anleitung usw.», стр. 1030.

⁶ Martin «Über Azide und Fulminate usw.», диссертация, Дармштадт, 1913; Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 1 (1917).

ствием возможности применения для практического испытания метода, подобного испытанию на приборе Каста.

На практике для наивыгоднейшего использования работоспособности взрывчатого вещества стремятся следовательно к тому, чтобы взрывчатое вещество было заключено в возможно меньшую и по возможности равномерно плотную со всех сторон зарядную камору. Невыгодно, если стенки каморы заряда поддаются давлению газов детонации значительно раньше, чем наступит максимальное давление. Из этих обстоятельств выясняется практическое значение широко применяемой забивки. Взрывчатые вещества, не очень бризантные и не очень чувствительные к детонации, могут вообще сполна детонировать только при забивке, так как только в небольшой, непроницаемой и прочной зарядной каморе может образоваться такое давление, которое необходимо взрывчатому веществу для того, чтобы все время вновь инициировать самого себя, т. е. чтобы детонация могла распространяться с полной скоростью по всей массе.

Действительная (полезная) работа (коэффициент полезного действия). Действительно произведенная работа определяется до известной степени точно только для порохов¹ и вычисляется по дульной (начальной) скорости v_0 , весу m снаряда и ускорению силы тяжести g из формулы $W_u = \frac{m \cdot v_0^2}{2g}$. Ее значение, коэффициент полезного действия W заряда пороха в G кг, получается из формулы $W = \frac{W_u}{A' \cdot G}$. Оно составляет в действительности 15—35%² всей энергии A' .

Выражение $\frac{m \cdot v_0^2}{2g \cdot G} = J$ называется коэффициентом использования, а отношение $\frac{J}{A'}$ — коэффициентом полезного действия пороха³.

Абсолютная величина энергии снаряда у дула колеблется между 300—400 кг/м для ручного огнестрельного оружия (ср. табл. 9, стр. 163) и для самых больших орудий составляет от 30 до 40 000 тонн-метров. При полете снаряда она быстро уменьшается с удалением от дула, так что, например, в пехотной винтовке, в расстоянии 1 100 м она составляет только всего $\frac{1}{10}$ первоначальной величины.

В самом общем виде баллистическое действие пороха выражается отношением дульной скорости снаряда v_0 к давлению газов p , т. е. $\frac{v_0}{p}$. Но для суждения о «внешнем» баллистическом действии, т. е. о действии вне оружия, это выражение недостаточно; для этого следует принимать во внимание еще так называемую поперечную нагрузку, отношение веса снаряда G в граммах к поперечному сечению снаряда q в квадратных сантиметрах, $\frac{G}{q}$, т. е. «массу поперечного сечения», так как сопротивление воздуха тем неблагоприятнее влияет на скорость снаряда, чем меньше

¹ Ср. между прочим, C r a n z, Jahrb. d. schiffsbautechn. Ges., 1911; Z. f. Elektroch., 19, 731 (1913); Parailada, Mem. de ingenieros, январь 1916.

² Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 36; Cundill, «Dictionary etc.», стр. X; Brunsig, «Explosivstoffe», стр. 157.

³ Ср. Heidenreich, «Die Lehre vom Schuss», 2, 10.

Взрывчатые вещества	Химический состав	Наибольшая плот- ность заря- жания (практич.) Δ	Теплота образо- вания 1 кг, Кал
Дымный порох	75 ч. калиевой селитры 10 » серы 15 » угля	1,2	+ 1098,0
Пироксилин сухой (13% азота) . .	$C_{24}H_{28}O_9(ON_2)_{11}$ $C_{24}H_{30}O_{10}(ON_2)_{10}$	1,30	+ 574,0
То же с 16% воды	то же + $48H_2O$	1,30	+ 1101,0
Тринитробензол	$C_6H_3(NO_2)_3$	1,63	+ 25,8
Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	1,50	+ 40,6
Тринитротолуол	$C_6H_2CH_3(NO_2)_3$	1,59	+ 70,5
Тринитроанизол	$C_6H_2OCH_3(NO_2)_3$	1,59	+ 164,0
Пикриновая кислота	$C_6H_2OH(NO_2)_3$	1,69	+ 204,0
Тринитрокрезол	$C_6HONCH_3(NO_2)_3$	1,62	+ 251,0
Гексанитродифениламин	$NH-C_6H_4(NO_2)_3$ $C_6H_4(NO_2)_3$	1,64	— 4,6
Тетранитрометиламин	$C_6H_2 \cdot N \cdot CH_3(NO_2)_3$	1,63	+ 23,7
Нитроглицерин	$C_3H_5(ON_2)_3$	1,60	+ 416,0
Гурдинамит	75 ч. нитроглицерина 25 » кизельгура	1,50	+ 1076,0
Гремучий студень	92 ч. нитроглицерина 8 » коллоидного хлопка	1,63	+ 437,0
Желатиндинамит	62,5 ч. нитроглицерина 2,5 » коллоидного хлопка 25,5 » натриевой селитры 8,75 » древесной муки 0,75 » соды	1,66	+ 792,8
Аммонийная селитра	NH_4NO_3	1,3	+ 1107,5
Донарит	80 ч. аммонийной селитры 12 » тринитротолуола 4 » желат. нитроглицерина 4 » муки	1,3	+ 963,0
Аммонал (Т-аммонал)	46 ч. аммонийной селитры 30 » тринитротолуола 22 » алюминия 2 » красного угля	1,6	+ 553,0
Шеддит, тип 60	79 ч. бертолетовой соли 15 » динитротолуола 1 » нитронафталина 5 » каменноугольного масла	1,3	+ 666,0
Гремучая ртуть	$Hg \begin{matrix} \text{ONC} \\ \text{ONC} \end{matrix}$	3,5	— 221,5

ТАБЛИЦА 4

некоторых взрывчатых веществ

Количество теплоты, относен- ной к 1 кг, Кал	Объем газообр. продук- тов на 1 кг, л	Темпе- ратура взрыва, °C	Скорость детона- ции Q м/сек	Удельная энергия f , кг/л	Расши- рение в свинцо- вом ци- линдре, см ³	Бризант- ность $f \cdot \Delta \cdot Q$, мт/л · с	Сжатие медного цилин- дрика, мм
665	280	2 380	400	2 810	не измер.	1 350	0,0
1 025	765	3 100	6 300	9 765	375	79 800	3,0
875	720	2 260	6 800	6 900	280	59 900	2,7
1 065	670	3 540	7 000	9 665	330	100 300	4,1
870	570	2 500	6 100	7 035	250	64 400	2,9
950	690	2 820	6 700	8 080	285	86 100	3,6
1 010	675	2 950	6 660	8 235	290	87 050	3,6
1 000	675	3 230	7 100	8 950	305	107 400	4,1
925	675	2 700	6 850	7 595	275	84 300	3,5
1 035	675	3 450	7 100	9 545	320	111 150	4,1
1 090	710	3 370	7 200	9 790	340	114 900	4,2
1 455	715	4 250	7 450	12 240(?)	515	145 900	около 4,6
1 090	545	3 420	6 650	7 600	315	75 800	3,1
1 540	710	4 300	7 800	12 285	520	156 300	4,3
1 293	630	3 700	6 100	9 475	415	95 950	3,9
347	980	1 500	5 000 (вычислено)	6 570	165	42 700	не детони- рует
930	905	2 650	4 000	9 855	400	51 250	2,0
1 465	605	4 050(?)	5 400	9 900	470	85 550	2,8
1 185	337	4 500(?)	3 000	6 090	255	23 750	1,4
357	316	4 350(?)	6 500 (вычислено)	5 530	110	125 800	(?)

поперечная нагрузка. Поэтому поперечная нагрузка должна составлять у ручного огнестрельного оружия не выше 32, у полевых орудий около 50, у осадных (до 16 см) около 200, а для самых больших орудий 500—600 г/см².

О пригодности взрывчатого вещества в качестве разрывного заряда в снаряде при выстреле судят по величине «давления ускорения» на дно снаряда. Это давление вычисляется по формуле

$$P = \frac{p G_s}{G_g} \cdot \frac{q_g}{q_s},$$

где p —максимальное давление в канале, G_s и G_g —веса взрывчатого вещества и снаряда, q_s и q_g —соответствующие поперечные сечения. Формула справедлива только в случае полного прилегания взрывчатого вещества ко дну снаряда. Но этого на практике вообще не бывает; взрывчатое вещество располагается часто на более или менее малых поверхностях, так что давление на эти поверхности расположения должно быть значительно выше, чем то вычислено по формуле.

Пробивная сила¹ выражается живой силой снаряда у цели. Примерно, она должна составлять для пехотной винтовки, для вывода человека из строя, выше 2 кг/м, лошади—выше 10 кг/м. Естественно, она должна зависеть от рода и формы снаряда, от сопротивления цели и других непредвиденных случайностей.

Фугасное и ударное действие вообще нельзя выразить в абсолютных величинах. Здесь основываются на практических сравнительных испытаниях.

О сравнительных данных для различных взрывчатых веществ в отношении запаса энергии, максимальной мощности и силы ср. предыдущую табл. 4; о сравнительных данных для различных сортов порохов ср. табл. 9 и 10, стр. 163 и 164.

Использование работоспособности. Величина бризантности, получающаяся по формуле $A' \cdot \Delta \cdot Z$, является лишь общей теоретической мерой мощности, но из этого еще не следует, что энергия используется наилучшим образом, если эта величина наибольшая. Это вытекает уже из упомянутого на стр. 45 и следующих значения нарастания давления и разбора на стр. 66. Кроме того, три фактора—работоспособность, плотность и промежуток времени—смотря по применению взрывчатого вещества, имеют различное значение. Для орудий крутых траекторий требуется, например, более быстро горящий сильный порох, чем для орудий настильного огня; при взрывах в относительно мягкой среде—с более значительным содержанием энергии, в твердой, хрупкой породе—с большей скоростью детонации. Изменением плотности можно в некоторых пределах вообще изменить бризантность.

Только применяя такого рода правила, которым баллистик следует сознательно, горняк или подрывник, на основании практических данных или специальных опытов, более или менее бессознательно, приближаются² к рациональному использованию энергии взрывчатого вещества. Следовательно, это требование выполнимо только при правильном вы-

¹ Ср. также Czap, Z. f. Elektroch., 19, 736 (1913).

² Ср., напр., Snelling, Prometheus, 24, прилож. 187 (1913); Stone, Sprengst., Waff. u. Mun., 12, 103 (1917).

боре взрывчатого вещества¹, и ошибочно думать, что изменением воспламенения или даже преднамеренно вызывая более или менее неполную детонацию можно достигнуть цели.

Способ практического применения² взрывчатых веществ в горном деле³, в военной и морской⁴ технике (фугасы, подрывы мостов и подводные взрывы), а равно и в сельском хозяйстве⁵; род и способ расчета зарядов⁶ и действие фугасов⁷, морских мин⁸ и торпед⁹ выходят из рамок этого сочинения; здесь можно лишь сослаться на специальную литературу.

Основной формулой для вычисления мин (минный горн) является

$$L = m \cdot l^3 \text{ или } l = k \sqrt[3]{L},$$

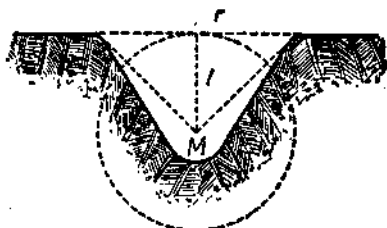


Рис. 4.

где L —вес заряда, l —линия наименьшего сопротивления, m и k —эмпирические коэффициенты, зависящие от взрывчатого вещества и среды. Для твердых грунтов и бризантных взрывчатых веществ можно принять k равным приблизительно 0,3, для слабых грунтов—0,6. Земля, выбрасываемая взрывом, частично падает обратно, вследствие чего она снова заполняет полученную воронку приблизительно на $1/3$ ее глубины. Фор-

¹ Ср. Häusserman, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 509; Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. 48, 1 (1913).

² Общие сведения, ср. между прочих, Chalon, «Les explosifs modernes», Париж, 1911, стр. 585.

³ Mahler, «Die moderne Sprengtechnik usw.», Вена, 1873; Guttman, «Handbuch der Sprengarbeit», Брауншвейг, 1905; о применении подрывов при прогнании туннелей помощью штолен, ср. Wiesmann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 21 (1919).

⁴ Ср. общие сведения относительно правил производства подрывных работ в различных государствах; затем Moisson, «Pyrodynamique», Париж, 1887; Zschokke, «Handbuch der militärischen Sprengtechnik», Лейпциг, 1911; Zagajewski, «Sprengwesen»; Schmerber, Le génie civil, 62, 5 (1912); в особенности Andersch, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 421 (1909) (взрывы мостов).

⁵ Ср. Trauzl, «Die Dynamite und ihre Anwendung in der Landwirtschaft», Берлин, 1876; Mahler, «Die Sprengtechnik im Dienste der Land-, Forst- und Gartenwirtschaft», Вена, 1877; Mahler u. Eschenbacher, «Die Sprengtechnik im Dienste der Ziviltechnik», Вена, 1881; Contagne, Mém. poudr. salp., 2, 227 (1884—89); 9, 107 (1897/98); Dager, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 424 (1911); Gunsolus, Journ. Frankl. Inst., 172, 153 (1911); Konrad, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 365 (1913); 9, 307 (1914); Stützer, там же, 8, 350 (1913); Neumann, там же, 14, 74 (1919); Kerschbaumer, Mitt. Art. u. Gen.-Wes., 45, 11 (1914).

⁶ Gaertner u. Lauer, Z. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver., 33, 153 (1881); Höfer, по Schmidt, Dingl. p. J., 242, 153 (1898); Guttman, там же, 254, 117, 456 (1884); Zagajewski, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 213 (1914) (графическое вычисление).

⁷ Ср. Jelen, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 48, 1617 (1917).

⁸ Abbot, «Report upon experiments and investigations to develop a system of submarine mines», Вашингтон, 1881; Moisson, там же; Blochmann, Marine Rundschau, 9, 197 (1898); Bichel, там же, 16, 1345 (1905); Bucknill, «Submarine mining»; Roenne, Journ. roy. a. serv. instit., 56, 155 (1912); Mitt. a. d. Geb. d. Seew., 40, 608 (1912); Weibull, Svensk kustartilleritidskrift, 1915, стр. 161.

⁹ Moisson, там же; Prahmmer, Mitt. a. d. Geb. d. Seew., 42, 497 (1914).

мула выведена в предположении, что газы детонации распространяются, образуя шаровую поверхность, и что поэтому, чтобы выбросить представленную на рис. 4 воронку, заряд, сконцентрированный в точке M , должен стоять в определенном отношении к объему шара ($\frac{4}{3}\pi r^3 = 4,19 r^3$), радиус которого равен линии наименьшего сопротивления.

В этом случае радиус воронки r равен l , и получается «нормальная» мина. Мина «усиленная», если $\frac{r}{l} > 1$ и «ослабленная», если $\frac{r}{l} < 1$.

В действительности расчет значительно сложнее, смотря по роду объекта и форме его поверхности, и по глубине, на которой находится заряд.

III. ДЕЙСТВИЕ НА РАССТОЯНИИ.

Передача удара взрыва ¹. Развивающаяся при взрыве энергия, поскольку она не израсходована на совершение работы, передается окружающей среде (воздух, вода, земля и т. д.), и эта передача совершается не непосредственным движением массы, распространением или статическим давлением образующихся газов, но происходит таким образом, что близлежащий к взрывчатому веществу слой среды сильно сжимается. Сжатие передается следующим слоям и т. д., так что в свободном пространстве оно принимает форму постоянно увеличивающейся поверхности. К получающейся таким образом волне давления применимы, по Вольфу ², предположения, которые привели Римана (Riemann) ³ к его теории распространения плоских воздушных волн с конечной амплитудой колебаний в противоположность нормальным звуковым волнам, амплитуда (уплотнение) которых рассматривается как бесконечно малая. Вольф действительно открыл эту предусмотренную теорией, развитой в дальнейшем Гугонио ⁴, волну при больших взрывах, которые велись прусской артиллерийской испытательной комиссией на полигоне Куммерсдорф с динамитными складами. Еще до этого Мах (Mach) и его ученики ⁵ и одновременно Вьель ⁶, измеряли в лаборатории при тщательно поставленных опытах распространение взрывной волны в свободном пространстве ⁷. Точно так же Жуге ⁸ в своих теоретических исследованиях о распространении химических реакций в газах (см. стр. 32) исходит из теории Римана, а в новейшее время Рюденберг пользуется ею для вычисления вызываемых взрывом «термодинамических волн сжатия».

¹ Cp. Berthelot, «Sur la force etc.», I, 117; Daniel, «Dictionnaire», стр. 289, 728; Chalon, «Les explosifs modernes», стр. 526; Gody, «Matières explosives», стр. 748; Brunswick, Explosivstoffe, стр. 92; Rüdénberg, Artill. Monatsh., январь—июнь, 237 (1916).

² Ann. Phys. Chem. (N. F.), 69, 329 (1899).

³ Abh. d. Ges. d. Wissensch., Геттинген, 8, 43 (1860), а также собрание сочинений Riemann.

⁴ Cp. Sébert Hugoniot, C. r., 98, 507 (1884); Journ. de l'école polyt., 33 (1887); 35 (1889); Journ. d. math. pures et appl. [4], 3, 477 (1887); ср. также Duham, Z. f. ph. Ch., 69, 169 (1909).

⁵ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 72 (1875); 75 (1877); 77 (1878), ближе — ср. у Wolff, там же.

⁶ C. r., 126, 31 (1898); 127, 41 (1898); 129, 1228 (1899); 131, 413 (1900); Mémoires poudr. salp., 3, 203 (1899); 10, 177 (1899/1900).

⁷ Cp. также Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 39 (1917).

⁸ C. r., 132, 677 (1901), см. также сводку 6, стр. 32.

По форме ударная волна Римана отличается от обыкновенной звуковой волны, обнаруживающей непрерывное изменение (рис. 5, *a*), внезапным скачкообразным возрастанием давления (рис. 5, *b*) таким образом, что здесь образуется прерывность (разрыв). Поэтому эти волны называются прерывными в отличие от непрерывных звуковых волн. Разрыв производит сила, постоянно действующая за волной, например, тело, поступательнодвигающееся со скоростью, превосходящей скорость звука; летящий снаряд; во взрывчатом веществе—происходящее в волне химическое превращение.

Если эта сила действует не продолжительно, как это имеет место во взрывчатом веществе, а только преходяще, то скорость ударной волны, превосходя сначала во много раз скорость звука (вследствие сильного сжатия в очаге взрыва), а непосредственно на поверхности взрывчатого вещества, равняясь скорости детонации, очень быстро падает, и именно до тех пор, пока она не достигнет нормальной скорости звука в соответствующей среде¹.

* Новейшие исследования показывают, что для некоторых взрывчатых веществ начальная скорость ударной волны может быть даже больше их скорости детонации. *



Рис. 5.

Интенсивность волны, т. е. энергия движения, выражаемая квадратом амплитуды, весьма значительна. На этом, равно как и на явлении, аналогичном удару, вследствие внезапного возрастания давления основаны большие разрушения вблизи и в отдалении от очага взрыва. При удалении интенсивность и, следовательно, степень разрушения уменьшаются вследствие непрерывно производимой работы сжатия среды; с возрастанием количества взрывчатого вещества она увеличивается. Но ослабление и увеличение никак не прямо пропорционально этим факторам, а значительно меньше.¹

Согласно Бертело², прежде понимали, что интенсивность убывает обратно пропорционально квадрату расстояния, что, следовательно, интенсивности I_1 и I_2 связаны с расстоянием R_1 и R_2 формулой:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{R_1^2}{R_2^2}.$$

Кендил (Cundill) и Гринхилл (Greenhill)³ держались того мнения, что интенсивность обратно пропорциональна корню квадратному из количества Q взрывчатого вещества, что, стало быть,

$$I = k \cdot \frac{\sqrt{Q}}{R},$$

¹ Для воды, ср. Threlfall a. Adair, Proc. roy. soc., 45, 450 (1888/89).

² Berthelot, «Sur la force etc.», I, 122.

³ Cundill, «Dictionary of explosives», Лондон, 1889, перевод в Мém. poudr. salp., 5, 248 (1892).

где k представляет характеристическую постоянную взрывчатого вещества, зависящую от его энергии.

К такой же формуле приходит Лёр (Lheure) ¹ на основании опытных взрывов, произведенных «Commission des substances explosives». Если положить $I=1$, то

$$R = k \sqrt{G}.$$

При этом для постоянной k принимается значение 10 для бризантных взрывчатых веществ и $\frac{10}{\sqrt{2}}$ для черного пороха.

Но по более новым измерениям, интенсивности независимо от рода среды находятся приблизительно в обратном отношении к полуторной степени удаления, в то время как расстояния пропорциональны корню третьей степени из количества взрывчатого вещества.

К первой зависимости подошли измерениями амплитуд в различных расстояниях посредством точных приборов (сейсмографов), в то время как к зависимости интенсивности от количества взрывчатого вещества удалось подойти на основании разрушений ², произведенных большими взрывами, и опытов передачи детонации. Так, при опытах, поставленных в 1899 г. военной испытательной комиссией ³ (Militärversuchsammt) на полигоне Куммерсдорф с желатиндинамитом, детонация передавалась от:

1 кг	желатиндинамита на расстояние	0,70 м
5 "	" " " "	1,4 "
10 "	" " " "	< 1,75 "
25 "	" " " "	2,00 "
100 "	" " " "	< 3,00 "
250 "	" " " "	5,5 "

Дальность передачи детонации возрастает, следовательно, с увеличением веса детонирующего взрывчатого вещества почти как корень третьей степени из количества взрывчатого вещества.

К этой же зависимости пришел также и Рюденберг при вышеупомянутых его вычислениях.

Итак, в одном случае имеем

$$\frac{I_2}{I_1} = \sqrt{\frac{R_1^3}{R_2^3}},$$

в другом случае

$$\frac{R_2}{R_1} = \sqrt[3]{\frac{G_2}{G_1}}.$$

Но так как интенсивность и передача детонации, кроме количества, зависят также от взрывчатых свойств вещества, особенно бризантности, то они различны для каждого взрывчатого вещества, и мы имеем

$$I = k \cdot \frac{\sqrt[3]{G}}{R^3},$$

¹ Mém. poudr. salp., 13, 161 (1935/06).

² Cp. Berthelot, «Sur la force et.», 1, 117; Müller, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbell., 1901, стр. 43; Wolff, там же; Thomas, La nature, 20 авг., 1904; Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 1901, стр. 1147.

³ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 7, 38 (1900); см. также литературные данные, сноска 1, стр. 78.

или, если принять во внимание только зависимость между удалением и количеством взрывчатого вещества,

$$R = k \sqrt[3]{G}.$$

Во всех этих формулах не была принята во внимание сжимаемость среды¹; их, впрочем, можно рассматривать лишь как грубое приближение.

Ослабление волн значительно сильнее в плотной среде, чем в воздухе. Так, интенсивность в земле составляет лишь около десятой части интенсивности в воздухе. По этой причине расстояния передачи в первой также значительно меньше², чем во втором. На самом деле разрушения построек, производимые взрывами в окружающей среде, вызываются исключительно действием воздушной волны.

Несомненно, эти разрушения в высокой степени зависят не только от тех или других атмосферных условий (направление ветра, сила ветра, облачность), но и от характера местности (холмы, покров местности) и именно таким образом, что зона разрушения в направлении ветра может быть во много раз больше (судя по величине повреждений, в 10—20 раз), чем в противоположном направлении.

Действие в земле зависит только от природы почвы (свойства почвы, состояние грунтовых вод), но не от внешних условий, как в воздухе. Вот почему эта независимость от внешних условий делает ценными сейсмографические измерения для вышеупомянутых опытов определения расстояния передачи взрывов.

Тот любопытный факт, что на далеком расстоянии от очага взрыва обломки не отбрасываются, как нужно было ожидать, в сторону от очага взрыва, но на него, Вольф объясняет вышеупомянутой особой формой ударной волны. Крутая вершина волны сохраняется такой же самой и на далеком расстоянии, в то время как падающая часть, хвост волны, становится все более и более отлогой. Время возрастания давления изменяется только немного, напротив, время падения давления все увеличивается, откуда следует, что действие падающей части, подобно всасывающему действию, при распространении ударной волны все более и более становится заметным.

Поэтому действия на расстоянии при взрыве больших количеств— в каком виде они и имеют место—можно объяснить только такой волной давления. Распространение газов на более значительные расстояния, вследствие их термического расширения и последующего образования пространства с разреженным воздухом и, значит, обратного течения воздуха при охлаждении газов к фокусу взрыва не имеет места. Это видно уже из того, что газы, образующиеся из 0,5 кг взрывчатого вещества, в нормальном состоянии вообще занимают не больший объем, чем шар радиусом 1 м, и что в охлажденном состоянии они могут распространиться во все стороны не более чем на $\frac{1}{2}$ м. При 10 кг взрывчатого вещества распространение составляет около 1,34 м, при 100 кг 2,9 м. Хотя в нагретом состоянии газы занимают приблизительно 10-кратный объем от нормального и потому могли бы распространиться при 0,5 кг взрывчатого вещества приблизительно на 1,1 м и при 100 кг—приблизи-

¹ Ср. Jacob, C. r., 138, 1261 (1934).

² Ср. Fouqué et Levy, C. r., 102, 1233 (1886).

тельно на 6,2 ж, следует полагать, что они не превосходят значительно своего нормального объема (по Вольфу приблизительно, вдвое), так как их теплота быстро поглощается произведенной при сжатии воздуха работой.

Только в непосредственной близости к фокусу взрыва вследствие сильного газозобразования имеет место переносное движение газов взрыва, вызывающее увеличенное разрушение предметов.

Если средою является воздух, то сжатие может вызвать нагревание частиц воздуха. Это явление было наблюденно экспериментально ле-Шателье и Диксоном (см. стр. 32) во взрывчатых газовых смесях, а Зиршем (Siersch) ¹ и Гессом ² на открыто детонируемых динамитных патронах. Возрастание температуры при этом сжатии воздуха можно вычислить по закону адиабатического сжатия ³. А именно:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{или} \quad T = T' \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где T' и p' —начальная температура и начальное давление, T —искомая температура, p —достигнутое давление, k —отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме. По этой формуле давление должно составлять всего лишь около 200 атмосфер, чтобы нагреть воздух выше 1000°.

На такой же передаче энергии ударной волной основывается и вышеуказанное (стр. 27) воспламенение взрывчатых веществ через влияние.

Здесь следует упомянуть, что Абель ⁴ пытался объяснить воспламенение передач посредством синхронических колебаний, возбуждаемых воспламенением во взрывчатом веществе. Однако с этой теорией, по видимому подкрепленной наблюдениями Шампиона (Champion) и Пелле (Pellet) ⁵, вел борьбу уже Бертелло ⁶, а Мах и Венцель (Wenzel) ⁷ окончательно опровергнули ее; самое простое доказательство против гипотезы Абеля составляет давно известный факт, что детонируемость взрывчатого вещества зависит от употребляемого количества воспламенителя.

В новейшее время Бекман (Beckmann) совместно с Фаустом (Faust) ⁸ доказали ошибочность также результатов опытов Шампиона и Пелле.

Явления, вызываемые ударной волной, имеют практическое значение в различных направлениях. Так, действие бризантных взрывчатых веществ в замкнутом пространстве обычно значительно сильнее, чем нужно было ожидать по вычисленному давлению газа. Отражающиеся от стенок ударные волны, действие которых вследствие явлений интерференции в некоторых местах, особенно в углах, усиливается, производят сильные,

¹ Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw., 44, 4 (1896).

² Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 31, 26 (1900).

³ Ср. Clausius, «Mechanische Wärmetheorie», Braunshweig, 1887, стр. 66; ср. также Taffanel, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, Discuss., стр. 46.

⁴ C. r., 78, 1227 (1874).

⁵ C. r., 75, 210 (1872).

⁶ Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 123; ср. также Moisson, «Pyrodynamique», стр. 49.

⁷ Ann. Phys. Chem. [N. F.], 26, 628 (1836); ср. также Meyer, Lieb. Ann., 264, 127 (1891); Wöhler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 183 (1907).

⁸ Ber., 46, 3167 (1913).

относительно длительные по времени сотрясения, которым не могут противостоять даже очень прочные строения ¹. На такие же явления было указано уже при рассмотрении взрывов газов (стр. 33), и, вероятно, на различной передаче энергии ударной волной основывается и наблюдаемое в различных случаях ² уменьшение безопасности (антигризутности) с сечением опытного штрека при практическом испытании этого свойства.

Далее, на действие ударной волны нужно обращать внимание при установлении безопасных границ сооружений, в которых взрывчатые вещества готовятся, употребляются в дело и хранятся (см. стр. 432), затем при рассмотрении безопасности в рудниках (см. стр. 88), которая уменьшается вследствие возможного сжатия воспламененной смеси; в военной области—относительно безопасности обслуживающих орудия, огнеприпасы которых подвергаются опасности от детонирующих вблизи снарядов; наконец, в морской технике—при установлении допустимого минимального расстояния подводных мин ³.

А с другой стороны, от взрывчатого вещества требуется также, чтобы детонация передавалась от одной его части к соседней, когда части (патроны и т. д.) не находятся в непосредственном соприкосновении друг с другом, но разделяются небольшими промежутками (забивка, порода, воздух и т. д.) ⁴.

Для установления границ опасности в большинстве стран изданы определенные правила на основании опыта, собранного при случайно происходивших взрывах и на основании вышеупомянутых опытов ⁵. Во Франции вычисляют минимальное расстояние для опасной зоны средних разрушений по формуле Лера и считают, что более легкие повреждения происходят до расстояния $10\sqrt{G}$ и очень тяжелые ближе $5\sqrt{G}$; установившиеся в Англии расстояния приведены в особой таблице (см. стр. 432, прим. 1). Насколько таким образом установленные значения практически применимы, видно из предыдущих рассуждений об ударной волне в воздухе и о влиянии на нее внешних условий.

Действие взрывной волны на расстоянии исследовалось также в физиологическом отношении ⁶ постольку, поскольку как в поле, так и при больших подрывах и взрывах наблюдалось смертоносное действие вследствие сильно возросшего в короткое время давления воздуха. Но такого рода действие обнаруживается лишь на самых малых расстояниях.

IV. ПЛАМЯ ВЗРЫВА.

Безопасность взрывов в рудниках (антигризутность). Следующему явлению, сопровождающему взрыв,—пламени взрыва,—которое пре-

¹ Ср., например, Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 77 (1903/04).

² Ann. rep. insp. explos., 30, 137 (1905); 32, 90 (1907); Will, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 325 (1909); Watteyne et Bolle, Ann. min. Belg., 16, 289 (1911).

³ Abel, по Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 119.

⁴ Ср. о передаче взрывов на расстоянии в применении к динамитным патронам Abbot, там же, стр. 122; Mauerhofer, Vereins- Mitt., приложение к австрийскому Z. f. Berg- u. Hüttenwes., стр. 19 (1882); Coville и Ramard, по Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 117; для различных взрывчатых материалов: Munroe, Journ. amer. chem. soc., 15, 10 (1893); Bichel, «Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe», Берлин, 1905, стр. 19.

⁵ Ср. Lheure, см. там же; Chalon, там же, стр. 526; Gody, там же, стр. 743.

⁶ Ср. Z. f. Sch. u. Sprst., 11, 278 (1916); Oddo, Ann. chim. appl., 11, 175 (1919).

жде считалось более или менее неустрашимым и неизбежным, уже ряд лет уделяют усиленное внимание. Побудительной причиной к этому является наблюдение, что некоторые взрывчатые вещества (черный порох, динамит) воспламеняют своим большим, вырывающимся из шпура пламенем имеющиеся обыкновенно в угольных и реже в других копях ¹ взрывчатые смеси рудничного (болотного) газа ² и угольной пыли с воз-
духом. Так как такие воспламенения могут ³ повести к опаснейшим и страшнейшим катастрофам в рудниках, то стремление избежать их, с социальной точки зрения, имеет большое значение для промышленности взрывчатых веществ, и поэтому уже давно в отдельных странах были назначены комиссии для исследования ⁴ причин взрывов и изданы специальные правила для пользования взрывчатыми веществами в угольных копях.

Ясно, что среди причин ⁵, вызывающих воспламенения, первое место занимают как пламя взрыва, так и пользование открытыми лампочками, и должно даже казаться странным, что воспламенение происходит сравнительно редко, так как температура воспламенения смеси метана с воздухом лежит около 650—750°, а температура взрыва взрывчатого вещества большей частью превосходит 1000° (см. табл. 4) ⁶.

Смесь метан-воздух наиболее легко воспламеняется при содержании 9 1/2 % метана. Смеси с содержанием метана свыше 14% не взрывчатые, но во всякое время могут стать таковыми при притоке воздуха. Поэтому для гремучих смесей особенно важна нижняя граница взрывной способности. По Паркеру ⁷, она равняется 5,8%. Нижняя

¹ Для добычи калия, ср. Kall, 7, 586 (1913).

² Ср., между прочим, Landauer в «Fehlings Handwörterbuch der Chemie», 6, 223 (1898); Watteyne, Ann. min. Belg., 12, 1013 (1907); Recktenwald, «Schlagende Wetter», Каттовиц, 1913; Vennin et Chesneau, «Les poudres et les explosifs», стр. 507; Weber, Glückauf, 53, 1 (1917).

³ Ср. катастрофу в Курьере (Courrières) 10 марта 1906 г., когда погибло 1100 человек, Cunnynghame и Atkinson, Rep. to the secret. of state etc., Лондон, 1906; Glückauf, 43, 373 (1907); Eavenson, Bull. amer. min. eng., 1914, стр. 2637 (сводка взрывов по различным странам).

⁴ Франц. Комиссия законом 26 марта 1877 г.; английская — 12 февраля 1879 г.; бельгийская — 28 июня 1879 г.; саксонская — 11 января 1880 г.; прусская — 20 октября 1880 г. и 20 апреля 1881 г.; австрийская — 15 июля 1885 г.

⁵ Ср. особенно известия антигризутных комиссий (стр. 84) сноски I, затем Le Chatelier, «Le grisou», Париж, Chesneau, Ann. d. mines [9], 15, 263 (1899); Schmerber, «Recherches sur l'emploi des explosifs etc.», Париж, 1900 (Извлечение из Le génie civil, 31, 228 (1897) и 32, 17 (1897/98); затем Le génie civil, 53, 272 (1908); Bichel, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 50, 669 (1904); Glückauf, 40, 1040 (1904); Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 59; Simon, «Expériences faites aux mines de Liévin», Дюэ, 1906; «Report of the departmental committee on Bobbinite», Лондон, 1907; Brunswick, «Schlagwettersichere Sprengstoffe» в сборнике Abderhalden, «Fortschritte der naturwiss. Forschu-g», Берлин и Вена, 1910, стр. 15; Hall, Snelling, Howell a Burrell, «Investigations of explosives used in coal mines», Bur. of Min., Bull. 15 (1912); Taffanel a. Dautriche, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 17 (1912).

⁶ Ср. Mallard et Le Chatelier, Ann. d. mines, [3], 4, 274 (1883); Dixon a Coward, Journ. chem. soc., 95, 514 (1900); Ch. news, 99, 139 (1909); Taffanel et Le Floch, C. r., 157, 469, 595 (1913).

⁷ Journ. chem. soc., 105, 1002 (1914), ср. также Sommermeier, Journ. ind. eng. chem., 6, 191 (1914); Coward a. Brinsley, Journ. chem. soc., 105, 1859 (1914); Burgess a. Wheeler, там же, стр. 2591, 2596; Leprince-Ringuet, C. r., 153, 1793 (1914) (влияние атмосферного давления воздуха, влажности приспособления для воспламенения). О влиянии других газов, водорода, этана,

граница сгораемости (частичной) лежит еще ниже, а именно около 2% метана. Билуховский (Biluchowski) и Лагодинский (Lagocinski) ¹ дают как границы взрыва метана 3,7—9,0%, а бориславского естественного газа—от 7,55 до 9,1%. Присутствие угольной пыли понижает границу воспламеняемости до содержания метана в 3—4% и повышает скорость распространения пламени ². Присутствие тяжелых углеводородов также повышает воспламеняемость ³.

В смесях угольной пыли ⁴ воспламеняемость в значительной степени зависит от химических свойств пыли, ее тонкости и содержания в ней летучих составных частей ⁵.

Малляр и де-Шателье ⁶, однако, доказали, что воспламенение смесей при температуре воспламенения происходит крайне медленно и что почти всегда наблюдается замедление, которое может достигнуть 10 сек. От присутствия инертных газов оно увеличивается, но с повышением температуры уменьшается. При 1000° оно приблизительно равняется 1 сек., около 2200° наблюдать его уже не представляется возможным. Поэтому Малляр и де-Шателье рассматривают эту температуру как предельную для возможности зажигания гремучего газа.

Если даже допустить, принимая во внимание эти обстоятельства, что условия для воспламенения рудничного газа имеются налицо довольно редко в узких границах воспламеняемости и что наступление этих условий предупреждается хорошей циркуляцией воздуха (вентиляция) в рудниках и другими техническими мероприятиями (см. стр. 19 и 85, 86), то все-таки опыт показывает, что не всегда удается устранить воспламенение. Для определения решающих факторов в вопросе о безопасности взрывов в рудниках (антигризутности) были произведены наряду с ра-

ср. Harger, Journ. soc. chem. ind., 32, 460 (1913); углекислого газа, азота и кислорода: Clement, Bur. of mines, Bull., 82, 52 (1914); Brown a. Clement, Journ. ind. eng. chem., 9, 269, 347 (1917); Thornton, Phil. mag. [6], 33, 190 (1917) (основные законы); Mason a. Wheeler, J. ch. soc., 113, 45 (1918) (влияние температуры и давления).

¹ Petroleum, 9, 605 (1914); ср. также Burrell a. Robertson, Journ. ind. eng. chem., 7, 417 (1915) (ограниченность влияния давления и температуры).

² Ср. Czaplinsky, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 62, 501 (1914).

³ Ср. Harger, там же.

⁴ Ср. Rice и друг., «The explosibility of coal dust», Bur. of mines, Bull., 20 (1911) и приведенную в нем подробную литературу; The Engineer, 110, 615 (1910) и 111, 81 (1911); Bur. of mines, Miners circular, 3 (1912) и Bull. amer. min. eng., 1914, стр. 2459; Taffanel et Durr, C. r., 152, 718 (1911); Chamberlin, «Notes on explosive mine gases and dusts», Bur. of mines, Bull., 26 (1911); Lang u. Lloyd, Proc. chem. soc., 27, 161 (1911); Czaplinsky u. Jicinsky, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 1909, 1910, 1912 и 1913; «First, second, third, fourth, fifth rep. of the explosions in mines Committee», Лондон, 1912 и 1913; Törnqvist, Dingl. p. F., 329, 145 (1914); Woltersdorf, Glückauf, 49, 1401 (1913) (содержание влажности, размеры частиц, сечение штрека); Taffanel, Ann. d. mines [11], 5, 233 (1914); Bull. amer. inst. min. eng., 1914, стр. 2307, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 263 (1915); Черныш и Горный журнал, 1914, стр. 64 и Горнозаводское дело, 1917, № 10; Ber. u. d. Verwaltung d. Knappschaft-Berufsgenossenschaft für 1918 и 1915, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 9 (1915); 12, 59 (1917) (необходимое количество пыли, тонкость пыли, скорость распространения горения).

⁵ Ср. также Mewes, Z. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind., 7, 100 (1915).

⁶ См. там же, стр. 291; ср. также Taffanel и Le Floch, C. r., 156, 1344 (1913); 157, 469 (1913).

ботами антигизутных комиссий¹ разносторонние исследования, которые в некоторых отношениях способствовали разъяснению этого вопроса. На основании этих исследований установлено, что для безопасности взрывов в рудниках имеют значение, кроме температуры пламени, длина пламени и продолжительность, бризантность, детонируемость, свойства взрывчатого вещества (способ приготовления, степень смещения, плотность, зернение), состав газов взрыва, способ патронирования и воспламенения².

а) Температура пламени. Согласно предыдущему возможно предположить, что при известных обстоятельствах не будет наблюдаться воспламенения смеси, а именно, если будут приняты меры к тому, что температура выбивающегося из шнура пламени, т. е. температура попадающих в гремучий газ раскаленных продуктов взрыва, будет возможно понижена. Этого можно достигнуть, если:

1) употреблять взрывчатые вещества, которые сами по себе уже имеют низкую температуру взрыва,

2) не применять слишком больших количеств взрывчатых веществ,

3) прибавлять к взрывчатым веществам такие вещества, которые при взрыве поглощают теплоту,

4) теплота, образующаяся при взрывчатом разложении, уже в шнуре возможно полно превращается в механическую работу.

Первому условию удовлетворяют преимущественно аммиачноселитренные взрывчатые вещества, температура взрыва которых весьма низка как вследствие освобождающихся больших количеств азота (в аммиачной селитре 35% азота), на нагрев которого расходуется часть тепла, так и вследствие высокой теплоемкости паров воды, также образующихся в большом количестве. К сожалению, эта соль вследствие трудной способности к детонации не может применяться как взрывчатое вещество, поэтому к ней прибавляются органические вещества, которые и дают полное сгорание, расходуя излишний кислород, образующийся при детонации. Но при этом опять-таки повышается температура детонации, и тем больше, чем больше кислорода содержит сама примесь. Едва ли возможно получить температуру взрыва аммиачноселитренного взрывчатого вещества значительно ниже 1500°, и это нецелесообразно, так как способность к детонации и взрывчатое действие также зависят от этой температуры.

¹ Для Англии: «Final rep. of H. M. commissioners etc.», Лондон, 1886, стр. 36; для Франции: «Rapport présenté au nom de la commission d'étude des moyens propres à prévenir les explosions du grisou» par Haton de la Goupillière, Ann. d. mines [7], 18, 193 (1880), немецкий перевод Haslachner, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 29, 281 (1881); Commission des substances explosives, а также Mallard и Le Chatelier, «Rapport sur l'étude des questions etc.», Ann. d. mines [8], 74, 197 (1888); 16, 15 (1890); Mém. poudr. salp., 2, 355 (1884/89); для Австрии: «Schlussbericht des Zentralkomitees usw.», Вена, 1891, стр. 54 и 93 и «Verhandlungen zu demselben», Heft 4, стр. 18 и 218; для Пруссии: «Hauptbericht der preussischen Schlagwetterkommission», Берлин, 1886, стр. 117 и 140 и приложения 4, 1 [ср. также Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 35, 271 и 352 (1887)]; для Саксонии: Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königreich Sachsen 1886, стр. 21.

² О применении детонирующего шнура ср. L'heure, Ann. d. mines [10], 72, 169 (1907); Taffanel et Dautriche, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 4, 144.

С этой точки зрения, на основании упомянутых опытов Малляра и ле-Шателье с газовыми смесями, а также и дальнейших опытов, произведенных в 1888 г. по поручению «Commission des substances explosives» с взрывчатыми веществами (см. стр. 82, прим. 1), предельная температура, которую может давать взрывчатое вещество (принимая за основание теплоемкости Малляра и ле-Шателье), была теоретически определена во Франции: для взрывов в породе она равна 1900° , в угле— 1500° ¹.

Относительно второго условия нужно заметить, что с увеличением количества взрывчатого вещества увеличивается и пламя и при этом становится более горячим, так как отдача теплоты наружу уменьшается по отношению к величине заряда. Но так как величина пламени зависит также от состава взрывчатого вещества, то допустимая величина заряда различна для каждого взрывчатого вещества. Это допустимое количество носит название «предельного заряда» ². Он устанавливается специальным практическим испытанием в так называемых опытных штрехах, которые, однако, вследствие зависимости полученных значений от применяемого метода (ср., наприм., стр. 78 и 79) не дают абсолютных, но лишь относительные величины. Этот способ применяется во всех странах. В Бельгии (как и во Франции) вместе с тем обращается внимание еще и на температуру взрыва.

При практическом применении взрывчатого вещества предельный заряд изменяется, кроме того, в соответствии с природой и составом гремучего газа ³ и угольной пыли.

Третье условие касается материалов, примененных ранее всех других для изготовления антигизутных взрывчатых веществ (см. стр. 18). Вначале к обыкновенным динамитам примешивали неорганические соли, содержащие кристаллизационную воду; однако подобные взрывчатые вещества оказались мало пригодными, так что производство их, по крайней мере в Германии, совершенно прекратилось. Позже, вместо содержащих кристаллизационную воду солей, стали употреблять соли, не содержащие ее, особенно хлориды, бикарбонаты и щавелевокислые соли щелочных металлов, которые вызывают понижение температуры взрыва отчасти своим испарением, отчасти своим разложением. Эти соли благоприятно влияют на безопасность не только в больших количествах, как в желатиндинамитах, но и одним своим присутствием, как в карбонитах (см. стр. 84 и 86) ⁴.

Так как применяемые вещества сильно понижают взрывное действие, то неоднократно делались предложения и производились опыты применения их в качестве забойки (см. стр. 19). В этом случае назначение таких веществ—тушить пламя.

¹ «Réglementation des explosifs à employer dans les mines à grisou et dans les mines poussiéreuses dont les poussières sont inflammables», Париж, 1 авг. 1890; Ann. d. mines [8], 18, 602 (1890); Mém. poudr. salp., 5, 40 (1892).

² Ср. Hess, Mitt. Art- u. Gen.-Wes., 29, 235 (1898); Watteyne et Denoël, Ann. min. Belg., 3, 801 (1898); IV Intern. Congr. f. angew. Chem., Париж, 1900, Bull. soc. ind. min. [3], 14, 129 (1900); V Intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 313 (1904). О теории ср. Jouguet, C. r., 146, 915 (1908).

³ Ср., между прочим, относительно (химического) состава рудничного газа таблицу в «Fehlings Handwörterbuch der Chemie», Брауншвейг, 6, 224—225 (1898).

⁴ О степени понижения температуры такими примесями ср. Snelling. «Investigations of explosives used in coal mines», Вашингтон, 1912, стр. 51.

В последнее время неоднократно испытывался способ¹ ограничения района распространения взрыва угольной пыли тем, что в определенных местах штольни насыпалась негорючая каменная пыль, которая расплывалась взрывом², или тем, что во время взрыва рудничного газа в галлерейх образовывались сырые зоны, водяные завесы³ и т. п., которые должны предохранять от распространения взрыва.

Четвертое условие⁴—возможно полное превращение образовавшейся теплоты в механическую работу—не всегда выполнимо. При быстродетонирующих, т. е. бризантных взрывчатых веществах, вполне мыслимо, чтобы газы выходили на воздух только после того, как они произведут свою главную часть работы, т. е. уже в охлажденном состоянии; однако возможность подобного быстрого и полного превращения теплоты в работу зависит от различных внешних условий, не всегда одинаковых. Сюда относятся форма и, особенно, диаметр шпура и, следовательно, взрывчатого вещества, устройство (направление и т. д.) шпура, равно как вид и прочность породы и забойки. Во всяком случае при достаточно крепкой и тщательной забойке опасность воспламенения значительно уменьшается. Поэтому в большинстве случаев устанавливается также глубина забойки в угольных коях. Но твердой уверенности не может дать даже идеальная забойка, так как порода может изобиловать трещинами и щелями, которые дадут возможность беспрепятственного выхода горячим газам.

Следовательно, температура взрыва вещества играет выдающуюся роль при определении степени опасности его в отношении взрывов рудничного газа, так как от нее в первую очередь зависит возможность понизить температуру выделяемых в воздух газов пламени ниже температуры воспламенения гремучей смеси. Опыт однако показал, что не одна температура имеет решающее значение. Именно, с течением времени были открыты взрывчатые вещества, которые, несмотря на их высокую температуру взрыва, обладают относительно большой антигризутностью, и, наоборот, существуют взрывчатые вещества с низкой температурой взрыва, которые не всегда гарантируют достаточную антигризутность.

¹ Garforth, First rep. roy. comm., 1891, стр. 125; Record of the first series (1908/09) of the brit. coal dust experiments, 1910; Colliery guardian, 1908, стр. 41; Taffanel, Ann. d. mines [10], 17, 14, 73, 189 (1910); Volf, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 60, 469 (1912); Third, fifth rep. of expl. in mines committee, Лондон, 1913; Dixon u. Campbell, Journ. soc. chem. ind., 32, 684 (1913); Taffanel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 263 (1915); Ber. u. d. Verwaltung d. Knappschaft-Berufsgenossenschaft für 1914 u. 1915, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 314 (1916); 12, 59 (1917); Beyling, Glückauf, 55, 373 (1919); Watteyne et Lemaire, Ann. min. Belg., 16, 937 (1911); 18, 781 (1913) (применение так назыв. внешней забивки перед шпуром); Haldane, Eng. min. Journ., 106, 475 (1918) (влияние шахтной пыли в гигиеническом отношении). Ср. также старое предложение относительно применения пыли бикарбоната по Gautsch в Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 38 (1913). Об опытах в отношении действительности различных солей, ср. Platchford, Journ. soc. chem. ind., 35, 1097 (1916).

² О других средствах для избежания взрывов угольной пыли, ср. Cremer, Glückauf, 51, 105 (1916); т. п. 284396 (1913).

³ Ср. Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 57, 201 (1909); Kruskopf, т. п. 245887 (1910); 285796 (1916); 313126 (1919); Z. f. ang. Ch., 26, 1, 664 (1913); Taffanel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 285 (1915); там же, 11, 314, 331 (1916); 12, 59 (1917) (опыты в Денне).

⁴ Ср. также «Rep. of the departm. comm. on Bobblinite», стр. 7.

б) Длина и продолжительность пламени. Длина пламени, о влиянии которой на безопасность и о зависимости которой от количества взрывчатого вещества уже было упомянуто, и тесно связанная с ней продолжительность пламени находятся в непосредственной зависимости от температуры пламени. Чем выше температура, тем больше в общем требуется времени, чтобы охладить раскаленные частицы газов, следовательно, тем дольше и вся масса газов будет находиться в раскаленном состоянии. Вместе с тем и состав газов взрыва влияет на продолжительность пламени. Во многих случаях следует допустить, что после взрыва, во время охлаждения, между продуктами взрыва происходят упомянутые на стр. 55 вторичные реакции, препятствующие резкому понижению температуры, и вследствие этого получается медленное затухание пламени. Вторичные реакции могут быть ускорены присутствием в продуктах взрыва каталитически действующих веществ. Таким образом, например, объясняется благоприятное влияние на антигризутность относительно небольших количеств неорганических примесей (см. стр. 86)¹.

Поэтому само по себе возможно быстрое и полное превращение взрывчатого вещества и, следовательно, хорошая детонируемость при достаточном инициировании выгодны в отношении антигризутности². Вследствие этого черный порох, который благодаря относительно медленному превращению дает большое, продолжительное пламя, повсюду запрещен в угольных копях, как весьма опасный. Далее, на основании практического опыта было установлено, что от недостаточного перемешивания составных частей бризантного взрывчатого вещества или от неполной детонации его (холостой выпал) и, наконец, от дотлевающих частиц взрывчатого вещества или оболочки патрона³ опасность взрыва гремучего газа значительно увеличивается.

Во взрывчатых веществах, содержащих недостаточное количество кислорода для полного сгорания, когда, стало быть, в продуктах взрыва имеются налицо горючие газы (окись углерода, водород, метан и т. д.), может происходить еще такое явление, что эти газы после смешивания с воздухом снова воспламеняются и увеличивают основное пламя взрыва.

На эти явления вторичного пламени впервые обратила внимание «Commission des substances explosives»⁴, которая по разности теоретических вычисленных и практически полученных в маленьком опытном шпирке количеств тепла определила степень сгораемости газов взрыва. Позже Вилль (Will) и Гизе (Giese)⁵ подтвердили эти явления фото-

¹ Ср., между прочим, Brunswick, «Schlagwettersichere Sprengstoffe», стр. 45; затем относительно замедляющего действия примесей Taffanel и Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 4, 1³⁴.

² Ср. также Dautriche, Ann. d. mines [10], 12, 141 (1907); Mém. poudr. salp., 14, 5 (1906/07).

³ Ср. Winkhaus, Glückauf, 31, 577, 1190 (1895); 32, 427 (1896); Heise, там же, стр. 88 и Glückauf, 33, 517 (1897); Taffanel, C. r., 151, 873 (1910); Taffanel и Dautriche, там же, стр. 138, 140. Об опытах усовершенствования воспламенения, устранения откззов и замены опасных бумажных гильз — гильзами из фольги (металлической), ср. Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 7 (1903/04).

⁴ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 15, 164 (1909/10); Taffanel, C. r., 151, 873 (1910); ср. также v. Jüptner, «Chemische Technologie usw.», 2, 221; Taffanel и Dautriche, там же, 4, 127.

⁵ Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 343 (1909); ср. также Taffanel, Ann. des mines [10], 16, 514 (1909); Lemaire, Ann. min. Belg., 19, 37 (1914).

графическим путем, а автор¹ нашел, что при взрыве нитросоединений (пикриновая кислота или тринитротолуол) соотношение окиси и двуокиси углерода в смешанных с воздухом газах взрыва изменяется смотря по тому, детонируют ли взрывчатые вещества в прочных оболочках (в снарядах), или на открытом воздухе. Так, было найдено (см. также стр. 93) при взрыве:

270 г пикрин. кислоты	в оболочке	$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = \frac{55}{45}$
270 г »	» без оболочки	$= \frac{45}{55}$
270 г тринитротолуола	в оболочке	$= \frac{70}{30}$
270 г »	» без оболочки	$= \frac{40}{60}$
1 000 г »	» » »	$= \frac{30}{70}$

Разница объясняется тем, что газы при взрыве в оболочке вследствие произведенной работы быстро охлаждаются ниже температуры воспламенения своей смеси с воздухом, так что последующее сгорание окиси углерода в двуокись не могло иметь места, как это наблюдается при детонации на открытом воздухе. Это объяснение находит себе подтверждение в том, что при больших количествах взрывчатого вещества найденное количество двуокиси углерода больше, чем при незначительных.

Вторичные пламена по самому их характеру особенно опасны для смесей с угольной пылью. Их стараются однако устранить, добавляя сравнительно небольшие количества неорганических солей. Это подтвердила и практика². Что касается, в частности, хлористого натрия, то Бейлинг (Beyling)³ на основании поставленных им опытов утверждает, что хлористый натрий предохраняет только от угольной пыли, но не гремучего газа.

Наконец, пламя может быть увеличено присутствием в воздухе шахт незначительного количества рудничного газа, как это и наблюдается, например, в лампе Дэви. Если эти количества газа сами по себе недостаточны для образования взрывчатой смеси, то они все-таки могут благоприятствовать взрыву угольной⁴ пыли.

На связь между длиной пламени и антигризутностью впервые указал Зирш⁵. Зирш также впервые сфотографировал явление пламени свободно детонирующих на воздухе взрывчатых веществ и, таким образом, продемонстрировал те большие различия, которые существуют в этом отношении между различными взрывчатыми веществами. Из этих снимков следует, что динамиты обладают очень большим пламенем, в то

¹ Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 16, 20 (1911).

² Cp. Dautriche, C. r. 156, 535 (1913); Mém. poudr. salp., 15, 164 (1909/10); Will, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 343 (1909); Taffanel, Ann. d. mines [10], 16, 522 (1909); Taffanel и Dautriche, там же, 4, 134.

³ Glückauf, 44, 49 (1908); 45, 4 (1909).

⁴ Cp. также Thornton, Journ. soc. chem. ind., 32, 935 (1913); Harger, там же, 32, 460 (1913).

⁵ Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 44, 4 (1896); cp. также Wilkoszewski, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 141 (1907).

время как аммиачноселитренные взрывчатые вещества отличаются едва заметным пламенем.

Бихель и Меттеганг (Mettegang)¹ впоследствии продолжили опыты Зирша и обратили внимание на продолжительность пламени, которая устанавливалась специальным аппаратом. В последнее время Вилль и Гизе² также занимались этим вопросом и сконструировали аппарат³ для определения длины пламени. Некоторые снимки, полученные сконструированным Виллем аппаратом, представлены на рис. 6—10.



Рис. 6. Черный порох.

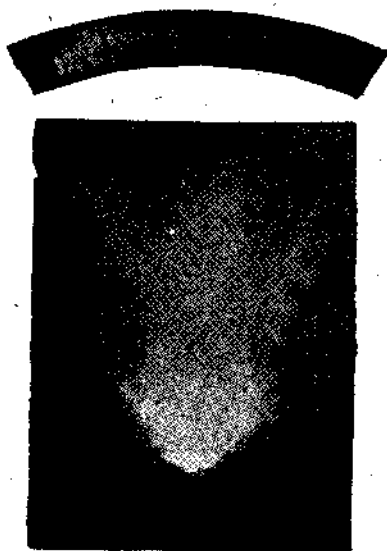


Рис. 7. Гремучий студень.

Большой снимок на рисунках передает в масштабе форму и длину пламени взрыва, а узкая полоса величиною своей светлой части—продолжительность его.

в) Бризантность. Из других факторов, имеющих влияние на антигизуемость, была признана важной, наряду с температурой и пламенем, бризантность⁴ взрывчатого вещества⁵.

Как уже упомянуто на стр. 78—79, решающую роль, несомненно, играет энергия вступающей в гремучую смесь ударной волны. Это мнение подтверждается, с одной стороны, фотографическими снимками волн сжатия ле-Шателье, Диксона (см. стр. 33) и Гесса и, с другой

¹ Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 50, 669 (1902).

² Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 327 (1909).

³ Ср. прежде Sartori, Photogr. Korresp., 40, 115 (1903) (аппарат Редена).

⁴ Ср. Heise, Glückauf, 34, 657 (1898); 35, 733 (1899); 36, 265 (1900); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 31, 26 (1900); Guttman, Journ. soc. chem. ind., 19, 106 (1900).

⁵ О взаимозаисимости обоих факторов, ср. особенно Watteyne et Denoël, Ann. min. Belg., 3, 777 (1898); Bull. soc. ind. min. [3], 14, 103 (1900).

стороны, наблюдением¹, что антигризутность, кроме количества взрывчатого вещества, зависит от диаметра шпура², и следовательно, и от диаметра патрона, от расположения патронов в шпуре и от плотности³ и скорости детонации взрывчатого вещества, причем, как упомянуто на стр. 67, плотность и скорость детонации стоят в непосредственной связи с бризантностью. Если по формуле стр. 67 вычислять величину бризантности по данным Бихелем⁴ величинам для различных взрывчатых веществ, то получается ряд чисел, которые по величине почти совер-

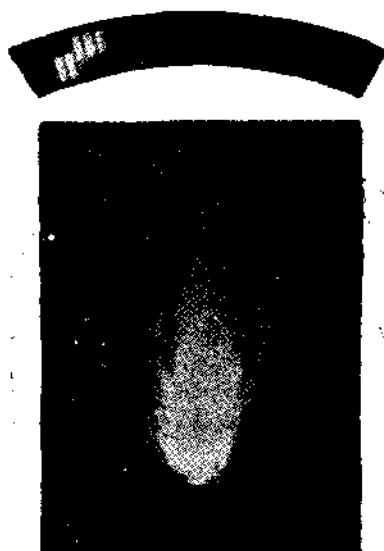
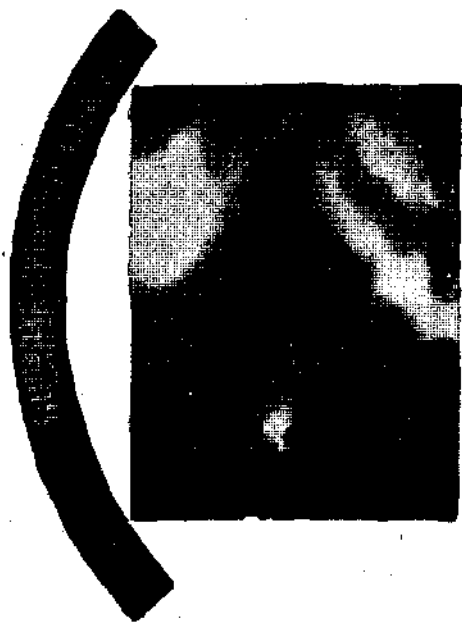


Рис. 8. Гремучий студень, 25% ггранич. материала с малым количеством кислорода.

Рис. 9. Донарит.

шенно совпадают с рядом чисел практически найденных предельных зарядов, что особенно замечательно при ненадежности входящей в формулу величины энергии.

Итак, для суждения об антигризутности различных взрывчатых веществ знание их в отношении максимального механического действия (бризантности) необходимо тем более, что (стр. 45—46) действительно получающаяся температура тем выше, чем больше бризантность.

Поэтому испытание на взрывчатое действие в свинцовом цилиндре, как оно практикуется обыкновенно, недостаточно.

г) Состав газов взрыва. Относительно влияния состава газов взрыва было observed, что, не принимая во внимание вышеупомянутых вторичных явлений горения, присутствие горючих газов в продуктах горения вследствие явлений вторичного пламени повышает опасность;

¹ Cp. Beyling, V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 318 (1904 Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 87.

² Cp. Hatzfeld, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, с (1910).

³ Cp. Taffanel и Dautriche, там же, стр. 136, 137.

⁴ Z. f. rg-, Hütten- u. Salinenw., 50, 669 (1902)

поэтому во Франции¹ запрещены для угольных копей взрывчатые вещества, выделяющие такие газы. Но имеются как-раз противоположные наблюдения: так, карбониты, выделяющие эти газы в больших количествах, весьма безопасны, в то время как взрывчатые вещества, выделяющие свободный кислород, очень опасны².

Объяснение этого явления можно найти в том³, что не качественный состав, а количество образующихся газов в связи с содержанием кислорода в гремучей смеси обуславливает большую или меньшую опасность в том смысле, что образуются более или менее воспламеняемые смеси рудничных газов. Из всего этого можно вывести заключение, что как взрывчатые вещества, образующие большие количества горючих газов, так и выделяющие свободный кислород, на практике проявляют себя не однообразно⁴.

д) Другие факторы. Кроме уже названных явлений, благоприятствующих взрыву рудничного газа, нужно упомянуть еще о некоторых, каковы высокая температура воздуха, высокое атмосферное давление, влажность воздуха и т. д. Но при этом нужно заметить, что эти явления нельзя рассматривать односторонне. Например, низкое атмосферное давление благоприятствует истечению рудничных газов из пород.

Выгорание, дульное пламя, обратное пламя. Влияние пламени взрыва бездымных порохов во многих случаях является неблагоприятным. Так, для сортов порохов с высокой температурой взрыва (нитроглицериновый порох) наблюдаются сильные выгорания⁵ в ка-

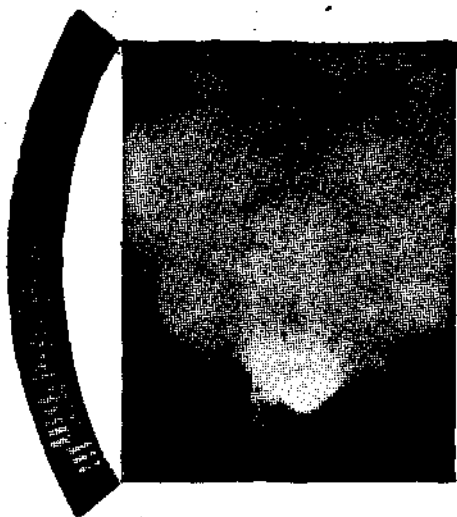


Рис. 10. Аммонал.

¹ Ср. также Dautrich'e, *Mém. poudr. salp.*, 15, 164 (1909/10).

² Ср. также Taffanel, *C. r.*, 151, 873 (1910).

³ Ср. Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 84; Will и Giese, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 4, 326 (1909).

⁴ Ср. Lewes, *Journ. roy. soc. arts*, 61, 521 (1913).

⁵ Литература: Abel, *Journ. Iron a. steel inst.*, 29, 471 (1886); Roberts-Austen, *Engineering*, 66, 486 (1898). Ср. затем Vieille, *Mém. poudr. salp.*, II, 157 (1901) (аппарат для измерения выгораний); Monni, VI. Intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 565; Recchi, там же, стр. 577; Pasdach, *Kriegstechn. Z.*, 9, 421 (1906); Wetter, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 2, 211 (1907); Siwy, *Dingl. p. J.*, 322, 197 (1907); Meigs, *Pros. U. S. nav. inst.*, 33, 1001 (1907); Klever, *Kriegstechn. Z.*, 10, 65 (1907); Bravetta, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 4, 341 (1909) и *Rivista art. e gen.*, 28, III, 5 (1911); Bourgoïn, *Arms a. explos.*, 18, 39 (1910); Noble, *Proc. roy. soc.*, 56, 206 (1894) и *Engineering*, 92, 95 (1911); Yarnell, *Journ. amer. soc. nav. eng.*, 22, 336 (1910); *Proc. U. S. nav. inst.*, 36, 965 (1910); Alger, там же, 36, 679, 975 (1910); Jones, *The engineer*, III, 294 (1911); Mascaretti, *Rivista art. e gen.*, 30, I, 141 (1913); Чернов, *Артиллерийский журнал*, 1912 г., № 7, по Peloux, *Rev. d'art.*, 83, 376 (1913/14) (с исчерпывающими литературными данными); ср. также литературные данные в сноске 5, стр. 181); Keller, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, II, 337 (1916); Fay, *Bull. amer. min. eng.*, 1916, стр. 2237; Schmaifz, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 12, 405 (1917).

налах, следствием чего является быстрое изнашивание оружия. Для уменьшения этого недостатка прибавляют вещества, имеющие целью понизить температуру газов взрыва. Применение солей, содержащих кристаллизационную воду, здесь исключено вследствие химической изменчивости, а применение неорганических солей весьма ограничено вследствие образования дыма. Поэтому применяют органические вещества, как-то: камфору, вазелин, жиры и т. д. Эти же средства применяются и в качестве пламягасителей¹.

Для порохов имеет большое значение устранение вторичного пламени. Если оно появляется перед дулом оружия, то его называют блеском выстрела², если же оно выбрасывается из казенной части каналов больших орудий при открывании затвора, то его называют обратным пламенем (Nachflammer)³. Блеск выстрела не следует смешивать с языком огня, выбрасываемым из дула, — дульным пламенем, т. е. с тем, которое выбивается из дула оружия и является настоящим пороховым пламенем; оно есть вторичное явление горения. Оно зависит, как и обратное пламя, от горения, подобного взрыву, соприкасающихся с воздухом горючих составных частей (окиси углерода, водорода, метана) газов взрыва.

Все три явления вредны по той причине, что ночью они указывают противнику местоположение войск, а обратное пламя после открывания затвора особенно вредно и тем, что оно опасно для прислуги орудия. Их пытаются устранить теми же средствами, которые применяются против выгораний, так как они так же появляются только при слишком высоких температурах.

V. ГАЗЫ, РАЗВИВАЮЩИЕСЯ ПРИ ВЗРЫВЕ.

Физиологическое и химическое действие. Действие газов взрыва выражается не только в механическом и термическом отношениях, но также в физиологическом и химическом.

Что касается физиологического действия, то, как это следует из установленного на стр. 49, при взрыве частично образуются ядовитые газы, как-то: окись углерода, цианистые соединения⁴, окислы азота⁵, а также, смотря по составу, соединения серы (сернистая кислота, сероводород), соляная кислота, соединения свинца и т. д.

¹ Ср. Dautriche, C. r., 146, 535 (1908); фр. и. 385769 (1907); Artill. Monatsh., янв. — июль, 73 (1913).

² Ср. Ch.-Ztg., 22, 189 (1898); Heidenreich, Kriegstechn. Z., 4, 305 (1901); Bergmann, Z. f. Elektroch., 12, 568 (1906); Nathan, Ch. news, 99, 159 (1909); Schildemann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 126 (1912); Riensberg, там же, 11, 235 (1916); Delpech, C. r., 169, 581 (1919).

³ Ср. Engineering, 84, 429; Rusch, там же; Munroe, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 3 (1910); Riensberg, там же.

⁴ Ср. для нитроклетчатки под атмосферным давлением: Fordos u. Gélis, C. r., 23, 982 (1846); в вакууме: Teschemacher a. Porret, Phil. mag. [3], 30, 273 (1846). Ср. возражения Karolyi, Pogg. Ann., 118, 546 (1863).

⁵ Ср. для нитроглицерина и динамита: L'Hôte, C. r., 73, 1013 (1871); затем Sarrau et Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 153 (1884/89); C. r., 90, 1112 (1880); Mann, Ann. rep. insp. expl., 30, 190 (1905); Arms. a. expl., 14, 116 (1906); 19, 50, 149 (1911); Nauckhoff, Bihang till jernkontorets annaler, 1909, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 241 (1909); Chalon, Journ. d'hyg. от 10 ноября 1892 и его же, «Les explosifs modernes», стр. 544.

Оксись углерода появляется как нормальная составная часть в больших количествах преимущественно при таких взрывчатых веществах, которые не содержат достаточно кислорода для полного сгорания. Количество окиси углерода, цианистых соединений и особенно окислов азота¹—еще больше по отношению к общему количеству газов, даже у взрывчатых веществ, содержащих достаточно кислорода, при неполной детонации, при холостых выстрелах (см. стр. 31) (auskochenden Schüssen)² и при горении нитроцеллюлозы и бездымного пороха на открытом воздухе. Так как здесь не может быть речи об очень высоких температурах, как при детонации (см. стр. 52) то образование окислов азота, циана и т. д. в этом случае вызывается другой причиной, а именно непосредственным отщеплением от эфиров азотной кислоты или нитросоединений. То же относится и к метану³. Кроме того, при этом появляются вместе с настоящими газами еще и распыленные или испарившиеся составные части взрывчатого вещества (нитроглицерин, пикриновая кислота, динитробензол)⁴, затрудняющие дыхание и действующие отравляюще на органы дыхания. Окись углерода может получиться от вторичного действия детонационного пламени, например от неполного сгорания оболочки патрона⁵ или при взрывах гремучего газа благодаря неполному сгоранию гремучего газа и угольной пыли, имеющего последствием то, что при больших катастрофах в рудниках, какова катастрофа в Курьере (Courrières, см. стр. 80, прим. 3), большая часть смертных случаев была вызвана присутствием окиси углерода при одновременном недостатке кислорода в рудничном воздухе.

Поэтому не только в экономическом отношении (см. стр. 37), но и с точки зрения гигиены, настоятельно необходима полная детонация взрывчатого вещества, а от горных взрывчатых веществ требуется, чтобы газы взрыва (Nachschwaden) были возможно свободнее от вредных для здоровья газов и составных частей. Но с незначительными количествами ядовитых газов приходится постоянно считаться, и поэтому делались различные предложения⁶ для улучшения газов взрыва.

В военных взрывчатых веществах⁷ ядовитость газов взрыва рассматривается только в особых случаях как вредное явление. В некоторых случаях применения, например при стрельбе по кораблям, крепостным сооружениям и т. д., оно даже желательно, и в этих случаях умышленно стараются повысить ядовитость специальными примесями.

Здесь нами совершенно не рассматриваются снаряды, содержащие в качестве основного или добавочного заряда ядовитые или сильно раз-

¹ Ср. Jakob и His, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 261 (1907) и приведенная в нем литература; затем Jahrb. f. Medizin, no Z. d. deutsch. Versuchsanst. f. Handfeuerw. (пуля и дробь), 21, 27 (1916).

² Ср. также относительно газообразных продуктов разложения целлулоида Pfyli и Rasenack, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 32, 1 (1909); Panzer, Z. f. ang. Ch., 22, 1831 (1903). Об образовании формальдегида при горении нитроцеллюлозы, ср. Tiranì, Atti r. accad. Linc., Рим [5], 26, 332 (1917).

³ Ср. Sarrau и Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 153 (1884/89).

⁴ Ср., между прочим, Jacksch, Der Amtsarzt, 3, 280 (1911).

⁵ Ср. Nauckhoff, там же, стр. 244; затем Черницын, Горнозаводское дело, 1916, № 51, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 330 (1917).

⁶ Ср. Lay, Eng. min. journ., 101, 601 (1916) (взрыв динамита посредством хлористого патрона).

⁷ Ср. также Roffinger v. Rolleg, Schuss u. Waffe, 1, 381 (1908).

дражающие слизистую оболочку вещества¹, которые распыляются при взрыве снаряда, а подразумеваются только те газы, которые содержатся в качестве естественной составной части в газах взрыва в больших количествах.

Без сомнения, опаснейшей из этих составных частей является окись углерода; она—один из ядовитейших газов и может содержаться как нормальная составная часть в количестве до 70%. Об условиях, при которых, получаются эти большие количества, уже говорилось подробнее на стр. 86. Количество окиси углерода принималось иногда еще значительно больше, и действие расценивалось только с этой точки зрения². Но при этом не принималось во внимание, что газы выходят в открытый воздух при высоком давлении и высокой температуре и, следовательно, смешиваются с ним очень быстро. Следовательно, непосредственная опасность появляется только в замкнутых помещениях, но не на открытом воздухе³. Этот взгляд был подтвержден обширными опытами, поставленными автором в 1912—1914 гг. Результаты этих опытов собраны в табл. 5.

Для понимания результатов опытов следовало бы упомянуть, что воздух по различным данным сильно ядовит, только при содержании

¹ Общие сведения, ср. *Mém. de artil.*, март 1910; *Reuter, Prometheus*, 27, 39 (1915) (отравляющие снаряды); *Schuss u. Waffe*, 9, 194 (1916); *Art. Monatsh.*, 12, 55, (1918), янв.—июнь (дымовые снаряды); *Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 11, 294, 387 (1917); *Lake*, «Erläuterungen über das Wesen des Gasangriffes usw.», Лондон, 1917; *Guareschi, Industria chimica, mineraria e metallurgica*, 1915, №12; *Ann. chim. anal. appl.*, 20, 261 (1915); *Arch. di chim. scient. e industriale*, 31, no Giorn. di farmacia, di chimie di scienze affini, 1915, стр. 433; *Kohn-Abrest, Ann. falsif.*, 8, 215 (1915) (химические, физические и физиологические свойства отравляющих газов); *Ceridali*, «Asfissie e gas asfissianti» 1915, затем *Boll. chimico farmac.*, 1915, стр. 505; *Auld, Jour. Wash. acad. of science* 1917; no *The chemist a. druggist*, 1918, стр. 44; *Chem. a. met. eng.* (1918), стр. 337; *Journ. ind. eng. chem.* 10, 4, 297 (1918). О фабрикации боевых отравляющих веществ в Германии, ср. *Norris, Journ. ind. eng. chem.*, 11, 817 (1919). О применении боевых газов ср. *Goss*, там же, стр. 829; во Франции—*Kriegstechn.*, Z. 19, 84 (1916); в Англии—*Рорс. Journ. chem. soc.*, 115, 397 (1919); *Chem. trade journ.*, 64, 478 (1919) *A. Green, Journ. soc. chem. i. d.*, 38, 363 R. (1919); в Соед. штатах *Herty, Journ. ind. eng. chem.*, 11, 5 (1919). О значении их в будущем, ср. *Smithells, Chem. trade journ.* № 1661, no *Z. f. ang. Ch.*, 32, III, 331 (1919); *Flamel, Le génie civil*, 67, 226 (1915). О производстве боевых газов в Германии (рейнский округ) во время мировой войны по английским данным, ср. *Chem. a. met. eng. or 1 sent.* 1919. О защитных средствах ср. *Kohn-Abrest, Lake, Guareschi, Ceridali, Auld*, там же; *Boll. chim. ph. m.*, 1915, стр. 505; *Self, Pharmac. journ. a. pharmacist* [4], 41, 133 (1915) (тиосульфат и сода против хлора); *Lucherini, Giorn. di farmacol. sperim. etc.*, 22, 429 (1916); *Ciamician, Pesci u. Colla, Boll. chim. farm.*, 34, 408 (1915) (итальянские противогазы); *Peyronnet de Lafonvielle, Journ. méd. chir. prat. or 10 янв.* 1916 и *Ann. chim. appl.*, 21, 85 (1916) (защитные средства во Франции); *Draeger-Heft* 1917, стр. 484 (русские, английские и французские противогазы); *Stumpf, Münch. med. Wochenschr.*, 63, 1308 (1916); *Ujlaki*, там же, 64, 37 (1917) (лекарства); *Kohn-Abrest, C. r.*, 161, 310 (1915) *Fieldner, Oberfell, Teague a. Lawrence, Journ. ind., eng. chem.*, 11, 519 (1919) (испытание защитных средств). Исторические сведения, ср. *Briegger, Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 12, 307 (1917); *Neumann, Ch. Ztg.*, 42, 253 (1918); *Leonardo da Vinci*, no *Schilmank, Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 14, 219 и 238 (1919).

² Ср. *Lewin u. Poppenberg, Arch. f. Pathol. u. Pharm.*, 60, 439 (1910); *Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 5, 4 (1910); *Trembur, Marine-Rundschau*, 21, 726 (1910); *Lewin, Münch. med. Wochenschr.*, 62, 465 (1915); *Heusner, Prometheus*, 26, 625 (1915); затем *Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 11, 57 (1916).

³ Ср. также *Heubner, Münch. med. Wochenschr.*, 62, 1102 (1915).

ТАБЛИЦА 5
Опыты по определению распространения ядовитых газов при детонации взрывачатых веществ

Место взятия пробы	Взрывчатое вещество	Взятое количество газа	Найдено в воздухе, проценты			Очистные CO/CO ₂
			CO	CO ₂		
Подрывная яма, закрытая, объем 25 м ³	270 г тринитротолуола, засыпанного песком	480 см ³ по истечении 1 мин.	0,192	0,112		63:37
	990 г тринитротолуола, засыпанного песком	380 » » » 2 »	0,150	0,043		78:22
	480 г тринитротолуола в полевой гранате	1 628 см ³ немедленно	0,726	0,265		73:27
	520 г пикриновой кислоты в полевой гранате	1 375 » по истечении 1 мин.	0,253	0,121		68:32
I { Полицон, открытая местность, в направлении ветра, в расстоянии 10 м от места взрыва то же в 20 м то же в 30 м II { То же в 10 м » » 20 м	3 разрывных заряда 21-см бомбы в бумажных гильзах, каждый весом ок. 18 кг, засыпаны слоем земли в 50 см, взорваны с промежутками в 5 сек.	1 628 » » » 1 »	0,256	0,143		71:29
		2 090 см ³	0,017	0,008		68:33
		2 045 »	0,019	0,008		70:30
		2 180 »	0,038	0,018		69:32
В помещении крепостного укрепления, имевшего вентиляцию и открытые казематизированные траверсы по брусверу	Большое число разрывных зарядов 15-см и 21-см снарядов, частью отработанных, частью засыпанных землей, взорвано во рву перед со ружением	1 895 »	0,015	0,005		76:24
		2 150 »	0,026	0,003		76:24
		После каждого взрыва около 1 800—1 900 см ³ в промежутки около 1/4 часа	Не обнаружено	0,06—0,11		—
		3 000—40,0 см ³ , приблизительно через 5—6 мин. после взрыва	0,010	0,030		75:25
В тире с бойницами	100 кг тринитротолуола в снарядках, взорваны в расстоянии 4 м от бойниц	0,014	0,070			83:17
		Около 1 000 см ³ единовременно, в различных местах, с промежутками в 10 мин. автоматически	0,01—0,05	0,02—0,10		—

более чем 0,2% окиси углерода, в то время как воздух с содержанием менее 0,1% вредно действует лишь после продолжительного влияния¹. Отравление окисью углерода состоит в том, что гемоглобин крови свертывается и, по Балтазару (Balthazard) и Никлу (Nicloux)², смерть наступает тогда, когда связано 65% гемоглобина.

Соединение окиси углерода с гемоглобином в указанной степени происходит при наличии в окружающем воздухе около 0,25% СО.

На химическое действие газов приходится обращать внимание при порохах и зажигательных составах. Кислые, вызывающие коррозию оружия составные части (окислы азота, соляная кислота), вредны. Химическое действие учитывается и в вопросах антигризутности (см. стр. 88).

О механическом действии газов на человеческий организм упомянуто на стр. 79. Возможно, что иногда оно смешивается с ядовитостью.

VI. ТВЕРДЫЙ ОСТАТОК³.

Дым, нагар. Содержащиеся во взрывчатых веществах неорганические составные части при взрыве выделяются в виде твердого остатка и дыма. При черном порохе на это явление обращали мало внимания, считая его неизбежным злом. Но когда повышение мощности огнестрельного оружия сделалось настоятельной необходимостью, стало ясно, что повышения возможно достигнуть двумя путями: более действительным в баллистическом отношении и дающим большую дальность полета порохов и повышением скорости огня. Необходимое условие последнего — постоянное открытое поле зрения для орудий, — максимальная бездымность. Сильное дымообразование открывало бы противнику местоположение войск и поэтому современные бездымные пороха, за редкими исключениями, содержат лишь незначительные количества неорганических солей.

В баллистическом отношении и в подрывной технике дым, или, что то же самое, твердый остаток, понижает действие взрывчатого вещества, уменьшая количество газов и температуру взрыва. С другой стороны, твердые составные части уменьшают объем взрыва, и тем самым повышается давление. Но так как вследствие наличия твердого остатка произведение $p \cdot V$ становится меньше, работоспособность уменьшается.

Твердый остаток, остающийся в канале, влияет на меткость и продолжительность службы орудия; в большинстве случаев он гигроскопичен и вызывает ржавление внутренней поверхности канала. Этот недостаток особенно присущ черному порохову⁴. Неустранимость этого недостатка привела к открытию пороха с влажным нагаром (Nassbrandpulver) (см. стр. 105 и 106).

¹ Ср. Gruber, Arch. f. Hyg., 1, 145 (1883); 2, 246 (1884); Lunge-Berl «Chem.-techn. Untersuchungsmethoden», 2, 419 (1910) и Post-Neumann, «Chem.-techn. Analyse», Брауншвейг, 1909, 2, 693; Sachs, «Die Kohlenoxydvergiftung», Брауншвейг, 1900; Courmond, Morel u. Monriquand, Münch. med. Wochenschr., 58, 228 (1911); Munroe, School of mines quarterly, 33, 340 (1912); Burrell, Seibert a. Robertson, Bur. of mines, Techn. pap., 62 (1914); Hauser, «Die Kohlenoxydvergiftung», Цюрих, 1914. О мерах против отравления газами лифрита (окисью углерода), ср. Вестник маньчжурской армии, № 59, по Русскому изданию, 1904, № 236, в Mitt. Art. u. Gen.-Wes., 36, 187 (1905).

² С. г., 152, 1787 (1911).

³ Ср. также Riensberg, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 235 (1916).

⁴ Об опытах с бездымным порохом и причинах образования ржавчины, ср. Geu van Pittius, VI intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 553 (1907).

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.

Технология исходных материалов и фабрикатов. Технология¹ взрывчатых веществ занимается получением и предварительной обработкой исходных материалов и переработкой их в промежуточные и окончательно готовые взрывчатые вещества. Подробное описание исходных материалов² в этом труде не будет дано, так как они, поскольку для них не существует специальной литературы³, рассмотрены с исчерпывающей полнотой в целом ряде сочинений и работ (Упман, «Черный порох» и Гутман, «Промышленность и т. д.»); зато здесь будут рассмотрены усовершенствования, достигнутые в последнее время в производстве промежуточных продуктов, особенно азотнокислых эфиров клетчатки и глицерина. Относительно общих сведений о метательных взрывчатых веществах (порохах) см. раздел «Бездымные пороха», то же о взрывчатых веществах—см. раздел «Бризантные взрывчатые вещества»⁴.

¹ Литература: «Treatise on service explosives»; Лондон, 1907; Chalon «Les explosifs modernes», Париж, 1911, Voigt, «Die Herstellung der Sprengstoffe» Галле, 1913 и 1914; Vennin et Chesneau, «Les poudres et les explosifs», Париж и Льеж, 1914; Stettbacher, «Die Schless- u. Sprengstoffe», Лейпциг, 1919,

² О свойствах, требованиях и испытании исходных материалов, см. Kast, «Anleitung usw.», Брауншвейг, 1909 и вновь вышедшее второе издание этого сочинения.

³ Ср., между прочим, Muspratts, «Chemie usw.»; Boley-Engler, «Handbuch der chemischen Technologie», Брауншвейг, и сочинения по технологии жиров (глицерин), клетчатки (хлопок) и каменноугольного дегтя; отдельно о взрывчатых веществах в сочинении Escales, «Die Explosivstoffe».

⁴ О положении промышленности в 1905 г., статистические и административные данные, см. Berichte zum VI intern. Congr. f. angew. Chem. in Rom, 1906: Gody (Бельгия), Barthélemy (Франция), Villanis (Италия), Hallager (Норвегия), Geu von Pittius (Нидерланды), Zschokke (Швейцария). Относительно взрывчатых веществ, употребляемых в Соед. Штатах (статистика, применение), см. O'Hern, Smithsonian rep., 1914, стр. 249. О номенклатуре взрывчатых веществ, допущенных в Великобритании (authorised explosives), см. ежегодный доклад в App. ger. insp. explos.; в Бельгии: Ann. mines Belg., II, 855 (1906). О номенклатуре и общем составе взрывчатых веществ, допущенных в Германии для перевозки по железным дорогам, см. «Deutscher Eisenbahngütertarif», ч. I, отдел А, от 1 янв. 1912 г., дополнение VII, Берлин, 1915. О развитии итальянской промышленности взрывчатых веществ, см. Molinari и Quartieri, «Notices sur les explosifs en Italie», Милан, 1913; об английской промышленности взрывчатых веществ во время мировой войны, Journ. soc. chem. ind., 33, 366 R. (1919).

Продукция. Если производство взрывчатых веществ до середины прошлого столетия не выходило, вследствие ограниченного применения черного пороха, из скромных пределов, то с появлением бризантных взрывчатых веществ в 60-х годах, с введением бездымного пороха в 80-х, с мощным развитием химической промышленности и расширением промышленного применения их в конце XIX столетия (в горном деле, каменоломнях, при постройке туннелей, шоссе и железных дорог) и в самое последнее время с увеличением потребления в сельском хозяйстве (для корчевки пней) и т. д., оно стало прогрессивно возрастать. Что касается применения взрывчатых веществ для военных целей, то уже в русско-японскую и балканскую войны обозначилось резкое возрастание их применения, а мировая война далеко превзошла все ожидания. Производство взрывчатых веществ для военных целей стало возрастать в последнее десятилетие вследствие тревожного политического положения, и увеличилось во всех странах в сотни раз. Характерным показателем этого возрастания по некоторым видам взрывчатых веществ является развитие их производства в Соединенных Штатах. Так, например, вывоз составлял¹:

Род взрывчатых веществ	Количество (в кг)			Стоимость (в марках)		
	1913/14 г.	1914/15 г.	1915/16 г.	1913/14 г.	1914/15 г.	1915/16 г.
Динамит . . .	6 561 000	3 498 500	9 119 500	6 665 400	3 880 800	16 354 800
Патроны . . .	—	—	—	14 792 400	74 398 800	155 748 600
Военный порох	448 600	3 486 400	96 535 000	1 037 400	21 386 400	728 691 200
Остальные взрывчатые вещества . .	—	—	—	3 847 200	54 533 200	1 059 525 600
Сумма . .	—	—	—	26 342 400	176 199 200	1 961 765 400

Другие источники² дают следующие цифры:

Род взрывчатых веществ	1913 ³	1914	1915	1916
	(в м а р к а х)			
Динамит	—	5 097 000	6 338 000	17 530 000
Патроны	—	27 762 000	106 714 000	231 440 000
Военный порох	1 440 000	1 775 000	281 076 000	1 106 375 000
Остальные боевые припасы	2 600 000	8 280 000	399 550 000	1 650 075 000

В отдельности⁴ по месяцам вывоз взрывчатых веществ и пороха из САСШ выразился:

¹ По Ch.-Ztg., 41, 191 (1917).

² Ch.-Ztg., 41, 549 (1917).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 207 (1916).

⁴ Cp. Dyes, там же, 13, 158 (1918).

М е с я ц	Взрывчатые вещества (в марках)	Порох (в марках)
Сентябрь 1914 г.	558 600	117 600
Январь 1915 г.	4 057 200	134 400
Июль 1915 г.	39 232 200	19 173 000
Декабрь 1915 г.	94 021 000	87 246 600

В то же время ввоз составлял ¹:

Род взрывчатого вещества	Количество (в кг)		Стоимость (в марках)	
	1913/14	1914/15	1913/14	1914/15
Военный порох и взрывча- тые вещества всех сортов	157 850	259 900	390 600	369 600
Средства воспламенения . .	—	—	568 600	315 000
Ударные составы	—	—	364 400	613 200
Шлаги и швермеры	1 608 000	1 179 900	932 400	684 600
Патроны и гильзы	—	—	592 200	120 200

Общая продукция взрывчатых веществ в САСШ составляла:

в 1899 г.	около	98 000 000 кг
» 1900 »	»	113 400 000 » ²
» 1904 »	»	164 000 000 »
» 1905 »	»	186 520 000 » ³
» 1909 »	»	212 000 000 »
» 1912 »	»	222 000 000 »
» 1915 »	»	206 700 000 » ⁴
» 1916 »	»	227 000 000 »

Стоимость общей продукции взрывчатых веществ в САСШ достигала 2,9 млрд. марок ⁴; по другим данным ⁵ стоимость вывоза составляла:

в 1914 г.	до	28 224 000 марок
» 1915 »	»	186 642 000 »
» 1916 »	»	2 101 868 000 »

По другим странам отсутствуют статистические сведения, подобные американским, однако о производстве можно судить по ввозу и вывозу.

В Германии, например, ввоз взрывчатых веществ, включая сюда патроны, капсюля и пр. составлял:

в 1908 г.	480 000 кг	стоимостью в	886 000 марок
» 1910 »	419 800 »	»	1 011 000 »
» 1912 »	432 100 »	»	1 079 000 »
» 1913 »	463 600 »	»	1 148 000 »
В 1-ю пол. 1914 »	232 000 »	»	517 000 »

¹ По Chem.-Ind., 40, 226 (1917).

² Ср. Миллер, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 25, 245 (1912); Fay, Bur. of mines, Techn. pap., 69 (1914).

³ По Proc. U. S. nav. inst., 35, 715 (1907).

⁴ The engineer, 124, 163 (1917). Принимая во внимание потребности военного ведомства, цифры представляются весьма низкими.

⁵ Victoire от 23 июня 1917 г.

Вывод:

в 1908 »	8 613 900 кг	стоимостью в	20 104 000 марок
1910 »	14 389 500 »	»	» 35 610 000 »
1912 »	18 315 000 »	»	» 61 111 000 »
1913 »	18 561 300 »	»	» 69 596 000 »
В 1-ю пол. 1914 »	8 276 100 »	»	» 25 659 000 »

* Для 1912 г. более вероятна цифра 18 315 550.*

следовательно, вывоз превосходил ввоз:

в 1908 г. на	8 133 900 кг	стоимостью в	19 218 000 марок,
1910 »	» 13 696 700 »	»	» 34 599 000 »
1912 »	» 17 883 400 »	»	» 60 032 000 »
1913 »	» 18 097 700 »	»	» 68 448 000 »
В 1-ю пол. 1914 »	» 8 044 100 »	»	» 25 142 000 »

* При проверке помещенных в оригинале данных обнаружены арифметические ошибки.*

Так как расход горных взрывчатых веществ в Германии в 1913 г. выразился цифрой около 50 000 т, а расход военных взрывчатых веществ (нитросоединения и бездымные пороха) цифрой около 6 000 т, то продукцию взрывчатых веществ (добавляя к этому вышеуказанное преобладание вывоза над ввозом 18 000 т) нужно оценить в Германии перед войной в 74 000 т.

На одних объединенных 32 Кёльн-Ротвейльских пороховых заводах в 1911 г. было изготовлено 5 000 т разных сортов порохов¹.

Об увеличении производительности за время войны² известно, что в Великобритании³ средняя месячная производительность за период август—сентябрь 1914 г. по июль 1915 г. увеличилась приблизительно в 3,5 раза, а с этого месяца по июль 1916 г. приблизительно в 28 раз, т. е. в течение двух лет в 110 раз. Для сравнения можно указать на то, что английские государственные заводы в 1900/01 г. изготовили взрывчатых веществ на 7,5 млн.⁴ марок (порох, пироксилин и кордит), что соответствует количеству около 1,2 млн. кг⁵.

Во Франции продукция государственных заводов за время с 1 августа 1914 г. по 1 февраля 1916 г. возросла в 2,8 раза и остальных заводов приблизительно в 23,3 раза⁶.

По французским источникам⁷, продукция в различных странах выражается данными приводимой ниже таблицы.

Об этой таблице нужно заметить, что приведенные в ней количества для Германии преувеличены приблизительно на 50%, а в отношении других стран, особенно САСШ (ср. вышеприведенные цифры) значительно понижены.

¹ Seyffert в сочинении Ost'a, «Lehrbuch der chemischen Technologie», Лейпциг, 1918, стр. 211.

² О производстве взрывчатых веществ в Рейнском округе, по английским данным, ср. Chem. a. met. eng. от 1 сент. 1919.

³ The Times от 26 дек. 1916 г.

⁴ Army a. navy jour., 1902, № 36.

⁵ Об общей продукции в Англии в течение войны, ср. Economist от 16 авг. 1919 г., по Z. f. ang. Ch., 32, III, 625 (1919).

⁶ L'éclair от 13 апр. 1916 г.

⁷ Rev. d. produits chim., 20 от 15 нояб. 1917 г. Ср. также Times от 6 сент. 1919 г.

Страны	До войны. <i>т</i>	1915 г., <i>т</i>	1916 г., <i>т</i>
Германия	60 000	360 000	540 000
Австро-Венгрия	5 000	90 000	150 000
Бельгия	1 000	?	?
САСШ	8 000	100 000	160 000
Англия	18 000	120 000	200 000
Франция	5 000	160 000	500 000
Италия	3 500	15 000	45 000
Россия	6 000	60 000	100 000
Япония	4 000	50 000	90 000

Уже в 1910 г. Вильль оценивал мировое производство взрывчатых веществ от 300 000 до 400 000 *т*.

Б. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Значение азота и хлора. Фабрикация исходных материалов была описана у Гутмана, «Die Industrie usw.» (см. стр. 21 и след.). Поэтому более близкое рассмотрение, исходных материалов является излишним в узких рамках этого сочинения, их достаточно будет коснуться в отдельных случаях.

Промышленность взрывчатых веществ есть по существу промышленность азота. Азот в форме нитрогруппы $-\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ и остатка азотной

кислоты $-\text{ON} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ является носителем кислорода¹, необходимого для горения водорода, углерода и пр. Точно так же другие, менее важные атомные группировки азота, например диазогруппа $-\text{N}=\text{N}-$ азото-

имидная (азотоводородная) группа, $\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \text{N} \end{smallmatrix}$, группировка в хлористом

и иодистом азоте, $\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{I} \\ \searrow \text{I} \end{smallmatrix}$, и в гремучей кислоте $\text{C}=\text{N}-\text{O}-$, характеризуют азот элемент, наилучшим образом удовлетворяющий условиям построения взрывчатых молекул.

Подобную же, хотя и значительно меньшую роль в строении взрывчатых веществ играет хлор в форме хлорноватой и хлорной кислот (см. стр. 308 и 309).

Неустойчивые комплексы атомов² (с непрочными связями), — кислород в озоне $\text{O} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{smallmatrix}$ или углерод в ацетилене $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, — играют второстепенное значение в прикладной химии взрывчатых веществ³.

¹ Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver., 62, 783 (1910).

² Ср., между прочим, Висхнер, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing., 59, 469 (1915).

³ Ср. van't Hoff, «Vorlesungen usw.», III, Брауншвейг, 1903, стр. 101.

⁴ По поводу одного опыта систематики взрывчатых веществ на основании их строения, ср. Мозер, Österr. Ch.-Ztg., 20, 193 (1917).

Естественно, что азот в промышленность и в химию взрывчатых веществ вносит свои преимущества и недостатки. Преимущества азота состоят в легком получении его в форме азотной кислоты, недостатки — в его малой реакционной способности (при обыкновенной температуре), имеющей следствием то, что освободившийся азот, не участвуя в реакции, нагревается, что равносильно понижению температуры взрывчатого разложения (см. стр. 82), потере теплоты (энергии)¹ взрывчатой системы. Итак, основой современной промышленности взрывчатых веществ является азотная кислота.

Натровая селитра. В качестве важнейшего исходного материала натровая селитра с течением времени все более и более выступала на первый план, так как из нее самым простым способом может быть приготовлена азотная кислота. Вместе с тем она употребляется в больших количествах и в сельском хозяйстве, поэтому о добывании ее возникла богатая литература², о которой здесь упоминается. Как непосредственная примесь к взрывчатым веществам натровая селитра играет весьма ограниченную, если не сказать ничтожную роль.

Производство чилийской селитры³ и ввоз в различные страны приведены в нижеследующей табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Статистические сведения о натровой селитре

Год	Производство	Вывоз	В в о з			
	для Чили, т		Германия, т	Франция, т	Великобр., т	САСШ, т
1900	1 350 000	—	480 000	—	—	—
1905	1 500 000	—	530 000	—	—	—
1910	2 300 000	—	720 000	—	—	—
1912	2 500 000	—	813 000	} 300—320 000 в год ⁴	—	—
			отсюда израсх.			
1913	2 700 000	—	750—780 000	—	130 000 ⁷	—
1914	2 670 000 ⁵	2 000 000 ⁵	вместе с	297 000 ⁶	—	550 000 ⁸
1915	1 908 000	2 200 000	35 000 норвежской селитры	254 000 ⁶	ок. 240 000 ⁸	800 000
1916	3 165 000	3 240 000	—	540 000 ⁶	» 400 000	1 200 000
1917	—	—	—	—	—	1 555 839 ⁹

¹ Ср. также Stettbacher, Z. f. ang. Ch., 30, 1, 269 (1917); Schweiz. Ch.-Ztg., 1918, стр. 22.

² Diaz-Ossa, Bull. soc. ind. du nord de la France, 40, 359 (1912); VIII Intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 2, 187 (1913); Beck, Mining press, 110, 510 (1913); Lamb, Eng. min. journ., 99, 811 (1915); Oesterreicher, Prometheus, 26, 273 (1915); Birkwood, Hobsbaum a. Grigoni, Journ. soc. chem. ind., 3, 52 (1917); Rousset, Rev. génér. chim. pure et appl., 18, 95 и 113 (1915); 19, 16 (1916) (производство биологическим путем).

³ Об условиях по калиевой селитре для Соед. Штатов, ср. Gale, Eng. min. journ., 107, 385 (1919).

⁴ Hamburger Korresp., no Z. f. Sch.- u. Sprst., 72, 118 (1917).

⁵ André, «L'exportateur français» от 11 янв. 1917 г., стр. 10; «Economiste en oréen» от 24 авг. 1917 г.

⁶ Saillard, Bull. des halles et marchés от 17 и 18 дек. 1917 г.

⁷ Economist от 25 ноября 1916 г., стр. 992.

⁸ Ср. Dyes, Z. f. Sch.- u. Sprst., 73, 135 (1918); Ch.-Ztg., 41, 549 (1917).

⁹ Ср. Dyes, Ch.-Ztg., 42, 377 (1918).

Из ввозимого количества селитры Германия расходовала на основную химическую промышленность перед войной около 20%, т. е. 150 000—200 000 т, в то время как для других стран соответственно может быть принято от 10 до 15%¹. Согласно Монроэ² в САСШ было израсходовано:

Годы	В промыш- ленности (всего)	В промышл. взрывчат. веществ
1900	165 498 т	80 306 т
1905	231 104 »	120 662 »

Во время войны можно принять обратное соотношение, т. е. 10—20% расходовалось на сельское хозяйство и, так как вся остальная химическая промышленность отошла на второй план, почти что весь остаток был употреблен на изготовление взрывчатых веществ.

Стоимость³ тонны натровой селитры составляла:

Годы	Франки
1900	22
1907	28
1911	21
1916	34
1917	42

* Указанные цены являются очень низкими, современные цены — около 85 р. за тонну. *

Азотная кислота. Устранение зависимости, в которой находилась Европа⁴, особенно Германия, со своей развитой химической промышленностью (красочной и взрывчатых веществ), от Чили—страны крупной добычи натровой селитры—представляло с давних пор важную техническую проблему, решение которой становилось все настоятельнее в условиях военного времени, когда нужно было покрыть не только потребность промышленности, но и потребность сельского хозяйства. Поэтому в Германии получение азота⁵ из отечественных сырых материалов имело с давних пор большие размеры и достигло наиболее высокого уровня в течение мировой войны. Уже в первые годы мировой войны в полной мере удалось получаемую из естественной натровой селитры азотную кислоту заменить синтетической, хотя принятый способ сжигания смеси азот-кислород в электрической вольтовой дуге не был выгоден вследствие большого расхода энергии и уступал каталитическому окислению смеси аммиак-воздух по Кульману (Kuhlmann)—Оствальду⁶.

¹ Ch.-Ztg., 37, 225 (1913); Leshmerman, там же, 40, 385 (1916); Molinari, App. chim. appl. от 31 окт. 1917.

² Proc. U. S. nav. inst., 35, 715 (1909).

³ Sallior, La nature, 1917, стр. 30.

⁴ Статистика Интернационального сельскохозяйственного института в Риме.

⁵ Ср., между прочим, Z. f. Elektroch., 12, 525 (1906); Kroczeck, Österr. Ch.-Ztg., 15, 226 (1912); Kilburn Scott, Smithsonian rep., 1913, стр. 359; Matignon, L'engrais, 28, 1414 (1913); 29, 19 (1914); Donath, Chem. Ind., 37, 513 (1914); Montan. Rundsch., 8, 187 (1916); Hosmer, Journ. ind. eng. chem., 9, 424 (1917); (литература с 1912 по 1916 гг.); Parsons, Journ. soc. chem. ind., 36, 1081 (1917); Creighton, Journ. Frankl. Inst., 187, 377 (1919).

⁶ Ср., между прочим, Bosch, Z. f. Elektroch., 24, 358 (1918).

Аммиак для этого получался как из коксовальных и газовых установок, так и синтетическим путем по способу Габера и небольшая часть по способу Франка (Frank)—Каро (Caro) (кальций-цианамид).

Приготовление концентрированной азотной кислоты производилось сначала исключительно из натровой селитры, а позднее—непосредственно концентрацией слабых кислот, получаемых из газообразных окислов азота.

Из мирового производства и потребления различных соединений азота, для Франции и Германии Сайяр (Saillard) приводит следующие данные (см. там же):

	Мировое производство 1913 г. ¹		Потребление	
	сырых материалов, <i>т</i>	азота, <i>т</i>	Франция 1912 г., <i>т</i>	Германия 1913 г., <i>т</i>
Азотнокислый натрий	2 739 500	424 622	312 000	750 000
Сернокислый аммоний	1 610 000	322 000	90 000 (из них 23 782 ввезено)	460 000
Азотнокислый кальций	130 115	16 915	—	35 000
Кальций-цианамид	297 450	59 490	—	30 000 (при 60 000 произв.)
Азот (по Габеру)	—	7 300	—	7 300

В 1917 г. по тем же источникам должно было быть приготовлено в Норвегии круглым числом 250 000 *т* азотнокислого кальция и в Германии около 400 000 *т* кальций-цианамида.

По другим статистическим² данным продукция составляла:

	Во Франции		В Германии	
	1913 г., <i>т</i>	1918 г., <i>т</i>	1913 г., <i>т</i>	1918 г., <i>т</i>
Азотная кислота	15 000	50 000 ежемесячное наибольшее количество	—	—
Кальций-цианамид	8 000	100 000	32 000	400 000
Сернокислый аммоний, синтетический, по Габеру	—	—	30 000	500 000

Уже в конце 1917 г. синтетическое производство аммиака настолько возросло, что получаемое количество синтетического аммиака превзошло количество добываемого при коксовании.

¹ Статистика Интернационального сельскохозяйственного института в Риме.

² L'ind. chim., 6, № 71 (1919).

В. ЧЕРНЫЙ ПОРОХ И ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА, СХОДНЫЕ С НИМ ПО СОСТАВУ ¹.

Фабрикация и применение ². В фабрикации черного пороха за последние 30 лет ничего не изменилось; в течение этого же периода он был, как военное метательное средство, почти полностью вытеснен бездымным порохом. Только в некоторых государствах, как например в САСШ ³, в начале мировой войны применялся еще бурый призматический порох. В 1914 г. Бельгия применяла для крепостных орудий исключительно пороха черный и бурый цилиндрический. Для винтовочных патронов черным порохом пользовались во время войны не только в Бельгии, но и в России.

Взрывчатые составы, подобные черному пороху, применяются и в настоящее время еще в больших количествах в тех случаях, когда важно получить не столько бризантное, сколько движущее, толкающее действие, необходимое при разработке мягкой слонистой породы (соляные залежи, сланцы, угольные копи, свободные от гремучего газа и т. д.). Если черный порох сам по себе здесь еще и применяется, то все же его постепенно вытесняют заменяющие его аналогичные смеси. Черный порох имеет второстепенное значение в качестве охотничьего пороха ⁴ (дешевый), в виде так называемого «пороха с влажным нагаром» (см. ниже), как порох для воспламенителей для сообщения надежного воспламенения зарядам бездымного пушечного пороха, как трубочный порох ⁵ и для пиротехнических изделий.

Так как при его применении в качестве подрывного материала обыкновенно не требуется строго однообразных баллистических достоинств, то не требуется и весьма большой тщательности измельчения и смешения исходных материалов, как это практикуется при использовании его в качестве пороха; поэтому стремятся понизить стоимость производства и по возможности упростить ход фабрикации. На этом основании все больше и больше избегают обработки его на дробилках и удовлетворяются старыми барабанами. Во многих случаях при приготовлении суррогатных взрывчатых веществ, способы сухого смешения совсем оставлены и установлены способы смешения во влажном состоянии, имеющем преимущество большей безопасности.

¹ Литература: U p m a n n, «Das Schiesspulver», Брауншвейг, 1874; G u t t m a n n, «Die Industrie der Explosivstoffe», Брауншвейг, 1895; R e i m e r, Z. f. hist. Waffenk., 4, 367 (1908); E s c a l e s, «Das Schwarzpulver und ähnliche Mischungen», Лейпциг, 1914; Deutsche Waffenztg., 16, 97 (1910); B a r r a l, «Grand encyclopédie», Париж, 27, 467.

² Ср. под сноской 1, а также G u t t m a n n, «Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen», Берлин, 1909, стр. 4; для Англии ср. «Treatise on service explosives», Лондон, 1907; для Франции C o r a l y s, «Les explosifs», Париж, 1892, стр. 13; C o u r t o i s - S u f f i t, Mém. poudr. salp., 16, 90 (1911/12); для Бельгии G o d y, «Matières explosives», Намюр, 1907, стр. 102; для Соединенных Штатов W e a v e r, «Notes on military explosives», Нью-Йорк, 1912, стр. 98.

³ Ср. Intern. Rev. d. ges. Armee u. Flotte, 18, 410 (1900); Rep. chief of ordn., 1903, стр. 7 и V e i t, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 43, 1096 (1912) (Соед. Шт.); Mem. de Artill., 1912, no Z. f. Sch.-u. Sprst., 7, 479 (1912) (Испания).

⁴ Ср. K u g e l и S c h r o t, 17, 281 (1912).

⁵ Относительно пороха для «дистанционных колец» («Solzringe»), ср. D o l l e c z e k, f. Sch.-u. Sprst., 5, 145, 175 (1910).

Порох с влажным пагаром (см. стр. 106) после зернения особым образом округляется и полируется¹.

Особый способ зернения с увлажнением и вальцовкой зерен, превращающихся в порошкообразные взрывчатые вещества при помощи специального аппарата, в основном сходен с методом Гойнеса (Hoynes)².

В настоящее время придается большое значение возможно безупречному в гигиеническом отношении способу фабрикации, что при изготовлении черного пороха достигается главным образом уменьшением пылеобразования³. Здесь можно упомянуть также, что наблюдение Вебера (Weber)⁴, по которому некоторые взрывы на пороховых заводах будто бы происходили от образования при соприкосновении с содержащими олово машинными частями (места спайки) опасного в смысле взрыва основного нитрата закиси олова, последующим испытанием, выполненным Центральной лабораторией научно-технических исследований в Нейбабельсберге⁵, не подтвердились. При этом испытании чувствительность пороховых составов после продолжительного соприкосновения с оловянной фольгой не была доказана.

Продукция. Из различных сортов черного пороха и в настоящее время еще применяется в больших количествах миный порох (Sprengpulver), в особенности его дешевые сорта. Эти взрывчатые вещества вследствие их движущего (метательного) и поэтому незначительного дробящего действия незаменимы для слабых пород, соляных залежей, сланцев и угольных копей, безопасных по газу. Продукция миновых порохов выражается в громадных, ежегодно производимых количествах; так на частных заводах в САСШ было произведено⁶:

В 1840 г.	4 072 т		
» 1890 »	43 044 »	(включая миный порох)	
» 1903 »	56 546 »	»	»
» 1905 »	97 766 »	»	»
» 1909 »	111 738 »	»	»
» 1912 »	104 434 »	»	»

т. е. половина общего количества взрывчатых веществ (см. стр. 98).

В Германии потребление взрывчатых веществ, сходных с черным порохом, составляло в 1913 г. около 20 000 т.

В Великобритании⁸ потребление черного пороха составляло:

в 1909 г.	7 981 307 кг = 58,5 %
» 1911 »	7 856 500 » = 55,3 %

от общего количества взрывчатых веществ.

¹ Cp. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 198; Deutsche Waffenztg., 16, 110 (1910).

² Г. п. 288113 (1914).

³ Cp. Courtois-Suffit, там же. Относительно «Anleitung zu Vorschriften über die Angung und den Betrieb von Schwarzpulverfabriken» в Пруссии ср. Min.-Bl. d. Hand. u. Gew.-Verw., 3, 398 (1903). Относительно санитарно-технического оборудования прусских государственных заводов, ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 27 (1908); Waff., Sprengst. u. Mun., 7, 216 (1912); ср. также об опасностях при фабрикации Heinzerling, «Die Gefahren der chemischen Industrie», Галле, 1887, I, 384.

⁴ J. f. pr. Ch. [N. F.], 26, 121 (1882).

⁵ Chem. Ind., 35, 93 (1912).

⁶ Munroe, Proc. U. S. Nav. Inst., 35, 715 (1909) и Ber. d. Zensusamtes in Washington, 1910; Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 37 (1912).

⁷ Ср. также Fay, Bur. of Mines, Techn. pap., 69 (1914).

⁸ Ann. rep. insp. expl., 34, 79 (1909); 37, 82 (1911).

Наряду с черным порохом израсходовано боббинита

в 1909 г. 507 433 кг — 13,2%
« 1911 » 544 530 » — 12,8%

от общего количества взрывчатых веществ, разрешенных для угольных копей, и около 3% от общего количества всех взрывчатых веществ; поэтому боббинит должен быть поставлен на первом месте среди взрывчатых веществ этого сорта. В указанные числа не включен вывоз, который в 1906 г. составлял около половины потребления в самой стране, именно 3 028 400 кг¹. При подсчетах принят во внимание минный порох, использованный лишь в угольных копях, рудниках и каменоломнях, на постройку железных и шоссейных дорог, но не для военных целей.

Французская продукция минного пороха в 1905 г. составляла 2 788 320 кг, охотничьего 456 333 кг, следовательно, всего 3 244 653 кг.

Состав. Состав пороха по существу также мало изменился, как и фабрикация. Для минных порохов качество древесного угля имеет наименьшее значение. Вообще при фабрикации черного пороха применяется обыкновенный древесный уголь, но для целей стрельбы (охотничий порох), а равно и для трубчатого пороха все еще отдается предпочтение крупнейшему углю (ср. также стр. 409).

Для охотничьих целей особенно укоренился так называемый порох с влажным нагаром, состоящий из круглых черно-матовых зерен (см. стр. 104), которые при сгорании оставляют весьма гигроскопический, раздробляющийся и легко удаляемый из оружия нагар. Точный состав этого пороха фабрики держат в секрете, но вероятно, что он по рецептуре существенно не отклоняется от обыкновенных порохов и что свойства его зависят от физического строения².

Немецкий охотничий порох, как правило, состоит из

75% калиевой селитры,
10% серы,
15% крушинного угля.

Употребляемый в различных странах³ минный порох изменяется по своему составу

от 60 до 78% калиевой селитры,
» 18,5 » 10% серы,
» 21,5 » 12% угля.

Самые употребительные в Германии сорта содержат

от 65 до 76% калиевой селитры,
» 15 » 10% серы,
» 20 » 14% угля.

¹ Ann. rep. insp. expl. 31, 101 (1906).

² О сортах, применяемых в Германии, ср. Z. d. deutsch. Vers.-Anst. f. Handfeuerw. (Kugel u. Schrot), 19, 303 (1914).

³ Относительно номенклатуры и состава английских дымных порохов ср. «Treatise usw.», стр. 36; французских: Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 449 (1910); американских: Weaver, там же.

На французских государственных заводах¹ изготовляются следующие сорта черного пороха:

Состав пороха	Сильный порох (poudre forte)		Обыкновенный порох (p. ordinaire) (круглый или угловатый)	Слабый порох (p. lente) (круглый или угловатый)
	круглый или угловатый	МС		
Калиевая селитра	75	75	62	52
Сера	10	12,5	20	30
Уголь	15	12,5	18	18

«МС» имеет состав старого французского военного пороха «poudre à canon».

Также «пудверин» (pulverin), незернистая пороховая смесь (пороховая мякоть), состава типа МС, употребляется как минный порох².

В России еще в 1918 г. в морском ведомстве состояли на вооружении различные сорта черного пороха, а именно:

Состав пороха	Мелкозернистый порох	Крупнозернистый кубический с длиною грани 10 мм	Призматический (шестигранный) порох высотой 25 мм
Калиевая селитра	76	75,5	75,5
Сера	7,5	8,5	8,5
Уголь	16,5	16	16

Для зарядов минометов в России применялся порох из

74% калиевой селитры,
10% серы,
15% угля,

а в других случаях минный порох кубический (10×10×12 мм) для гранат из

73% калиевой селитры,
5% серы,
22% угля.

¹ Journ. offic. от 31 окт. 1910; ср. также относительно старых сортов: Pouteaux, «La poudre sans fumée et les poudres anciennes», Париж, 1893, стр. 37; «Manuel à l'usage des sous-officiers chargés des manipulations des munitions et artifices dans l'artillerie à pied etc.», Париж, 1912, стр. 25.

² Mém. poudr. salp., 3, *29 (1890); 16, 74 (1911/12).

Бельгия же во время войны (1914 г.) еще пользовалась коричневым призматическим (prismatische Zylinderpulver) порохом из

51,8% калиевой селитры,
9,4% серы,
38,8% слабо обожженного угля.

В САСШ вместо калиевой селитры применяется почти исключительно натровая селитра, так как эта страна в отношении калиевых солей находилась в зависимости от Германии. Дешевизна взрывчатых веществ в Америке имеет особенное значение, так как там во многих ремеслах и в земляных работах (например в сельском хозяйстве) вместо ручного труда, имеющего высокую заработную плату, применяются подрывные способы.

Американский порох для подрывных работ состоит из

73% натровой селитры,
11% серы,
16% угля.

К такого рода взрывчатым веществам, сходным с черным порохом, относятся еще взрывчатые вещества, содержащие дешевые сорта углей и некоторые ослабляющие примеси. Известнейшими из них и употребляемыми в настоящее время в наибольшем количестве, особенно в соляных копях¹, являются взрывчатая селитра и петрокластит.

Взрывчатая селитра² состоит из

75% натровой селитры,
10% серы,
15% древесного угля,

причем натровая селитра заменяется частью (примерно до 20%) калиевой, древесный уголь—частью или вполне бурым углем, а также каменным углем. Замена натровой селитры практикуется особенно часто в прессуемых, незерненных сортах. Прессованные цилиндрические шашки имеют канал для пропускания зажигательного шнура и лучшей передачи пламени.

Петрокластит и галокластит³ состоят из

69% натровой селитры,
5% калиевой,
10% серы,
15% каменноугольного пека,
1% двуххромовокалиевой соли.

¹ Об экономике ср., Deutschf. industr. Fortschr., 1909, стр. 3 и 19.

² Ср. также Nobel, англ. п. 226 (1879); Wagn. Jahresber., 26, 372 (1880).

³ Г. п. 95793 (1896); Wagn. Jahresber., 43, 477 (1897).

Для взрывания «Caliche» (селитросодержащие земляные пласты) в Чили употребляют порох, состоящий из натровой селитры, серы и тонко измельченного каменного угля¹.

Употреблявшийся прежде как метательное вещество² амидпорох³ (английский Chilworth special powder) состоит из

40—48,5% калиевой селитры,
38—38,5% аммиачной »
22—13,0% угля;

тот же состав имели разрешенные (до 1912 г.) в Великобритании взрывчатые вещества афозит и вирит⁴:

Состав	Афозит	Вирит
Азотнокислый аммоний .	58—62	35—40
Азотнокислый калий . .	28—31	33—38
Сера	2—3	4—5
Древесный уголь	3,5—4,5	10,5—12,5
Щавелевокислый аммоний	—	9—12
Древесная мука	3,5—4,5	—

* Смеси показаны не в 100%-ном содержании. *

С этими взрывчатыми веществами сходен бельгийский денсит IV⁵, содержащий

45,5% калиевой селитры,
18 % аммиачной селитры,
19 % тринитротолуола,
17,5% нашатыря.

Эти содержащие азотнокислый аммоний взрывчатые вещества так же, как и французский взрывчатый порох⁶ «тип N» (см. стр. 299)

Состав	Т и п N	
	№ 2	№ 3 ⁷
Натровая селитра . . .	80	58
Аммиачная селитра . . .	—	15
Мононитронафталин . .	20	—
Тринитронафталин . . .	—	27

¹ Oesterreicher, Prometheus, 26, 274 (1915); ср. также Langbein, Dingl. р. J., 232, 461 (1879).

² Ср. Noble, «Artillerie and explosives», Лондон, 1906, стр. 424.

³ Gans, г. п. 37631 (1885); англ. п. 14412 (1885).

⁴ Explosives in coal mines order of 17 дек. 1906.

⁵ Ср. Watteyne и Stassart, VII Intern. Congr. f. angew. Chemie Лондон, 1909, секция III b, стр. 119.

⁶ Ср. также Roos, фр. п. 151344 (1901).

⁷ Относительно взрывчатых свойств, ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 16 I (1911/12).

и прежде (см. стр. 300) применявшийся взрывчатый порошок «тип С, № 2» из

75% натровой селитры,
25% тринитрокрезилата аммония

являются уже переходными к бризантным взрывчатым веществам, так как они содержат детонирующие вещества и соответственно этому воспламеняются от капсюлей-детонаторов.

В Англии весьма распространен (см. выше) боббинит¹, единственное безопасное для рудников взрывчатое вещество, содержащее черный порох.

Два применяющиеся сорта имеют следующий состав:

Состав	1-й сорт	2-й сорт
Азотнокислый калий	62—65	63—66
Древесный уголь ./.	17—19,5	18,5—20,5
Сера	1,5—2,5	1,5—2,5
Сернокислый аммоний	13—17	—
Сернокислая медь		
(при этом сернокислого аммония не более 11%)		
Рисовый или кукурузный крахмал	—	7—9
Парафин	—	2,5—3,5

* Смеси показаны не в 100%-ном содержании. **

Более старые, но применяющиеся еще и в настоящее время взрывчатые вещества, как-то: употребляемый в Венгрии² галоксилит³ из

75% калиевой селитры,
15% опилок,
8,3% древесного угля,
1,7% железосинеродистого калия

и фабрикуемый теперь в Германии кагюцит (прежний карбоазотин или английский Safety blasting powder⁴) из

70—80% калиевой селитры,
8—12% серного цвета,
8—8% сажи,
13—29,75% древесной муки,
1—2,25% сернокислой соли железа

изготавливаются в виде шашек цилиндрической формы с шарообразными закруглениями на обоих концах⁵.

¹ Explosives in coal mines order of 1 cent. 1913, стр. 32.

² Waff., Sprengst. u. Mun., 12, 111 (1912).

³ Gebr. Fehleisen, англ. п. 1341 (1866); Wagn. Jahresber., 12, 235 (1866); 13, 244 (1867).

⁴ De Soulage et Cahuc, Bull. soc. chim. [2], 23, 571 (1875); ср. также Martinsen, г. п. 7679 (1879).

⁵ Герм. промышл. образец № 177618, К1. 78 (1902).

Здесь можно упомянуть и про препозит¹, черный порох, примерно, с 18% серы, содержащий вместо древесного угля примесь 5% порошкообразного конского навоза (Hipposit).

Изготавливаемый в последнее время белый, совершенно растворимый в воде, рашиг² равным образом примыкает к более ранним смесям³. Состав его:

65% натровой селитры,
35% сульфокрезолового натрия.

По другому предложению Рашига (Raschig)⁴, как вещество, богатое углеродом, может быть применяем отброс от сушки щелочного сульфита клетчатки, так называемый целлюлозный пек (Zellpech). Взрывчатые вещества должны были состоять из

68% натровой селитры
32% целлюлозного пека } или из { 70% калиевой селитры
30% целлюлозного пека.

Кроме того, целлюлозный пек применен Лершем (Lersch)⁵ как связующее вещество для приготовления прессованных шашек из смесей, сходных по составу с черным порохом, и из взрывчатой селитры.

Одним из видов черного пороха с незначительной примесью нитроглицерина является американский Judson powder⁶, состоящий из

64% натровой селитры,
16% серы,
15% каменного угля (кеннельского),
5% нитроглицерина.

Все эти взрывчатые вещества поступают в продажу большей частью в форме значительных по величине неправильной формы зерен или, в целях удобства в обращении и предохранении их от отсыревания в виде спрессованных цилиндрических и сферических тел. Они имеют в большинстве случаев запальное отверстие или добавочное приспособление для введения зажигательного шнура и, кроме того, иногда парафинированы. Минный порох большей частью полируется и имеет форму мелкой гальки⁷.

Составные части измельчаются обыкновенно и смешиваются в барабанах с шариками, уплотняются прессами или бегунами, т. е. подвергаются той же обработке, как и черный порох.

Иногда массу месят после добавления к ней воды, подогревая ее или без подогрева, и затем сушат⁸.

¹ Г. п. 231598 (1907); Eberle, англ. п. 15195 (1908); ам. п. 910365 (1909); Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 394 (1911); 9, 55 (1914); ср. также Fuller и Laskovic, фр. п. 267590 (1897); англ. п. 13822 (1897); бельгийск. п. 3248 (1900).

² Ср. Raschig, Z. f. ang. Ch., 25, 1194 (1912); Die Umschau, 16, 539 (1912).

³ Ср. Schwarz, Dingl. p. J., 226, 512 (1877); Seidler, г. п. 78679 (1893).

⁴ Англ. п. 29696 (1912).

⁵ Г. п. 296245 (1912).

⁶ Г. п. 6064 (1878).

⁷ О форме американского минного пороха, ср. Munroe и Hall, «A primer on explosives etc.», Bur. of mines, Bull. 17, 17 и 18 (1911).

⁸ Ср., между прочим, Pichler и Fels, г. п. 25833 (1883); Dingl. p. J., 252, 153 (1884); Beneké, г. п. 129284 (1899).

Способ, предложенный Рашигом¹ для приготовления рапшта, состоит в том, что направляют растворенные в воде составные части на вращающиеся сильно нагретые валы, причем распадение смеси на компоненты, наблюдаемое при сушке, не имеет места при быстром испарении. Подсушенная до постоянного веса масса счищается ножами с валов и затем прессуется.

Г. БЕЗДЫМНЫЕ ПОРОХА И БРИЗАНТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

1. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Азотные эфиры клетчатки (нитроклетчатки)².

Общие сведения.

Главные успехи в производстве продуктов нитрации клетчатки, идущей для приготовления взрывчатых веществ—азотных эфиров клетчатки, или, как их еще и до сего времени с химической точки зрения неправильно именуют, «нитроклетчатками»,—со времени их открытия Шёнбейном в 1846 г., состоят в установлении Ленком (1863) наиболее подходящего способа нитрации, в возможности получения достаточно стойкого продукта благодаря введенному Абедем (1865) процессу измельчения в голландерах, в применении хлопковых отбросов, также предложенном впервые Абедем³, и, наконец, в установлении факта пригодности для этих целей древесной целлюлозы взамен дорогого длинноволокнистого хлопка. Указанные достижения составляют еще и по настоящее время основы фабрикация нитроцеллюлозы. Пригодность древесной клетчатки доказана специальными опытами Военной опытной комиссии⁴ (Militärversuchsamtr), относящимися к 1894 г. Но особенно важное значение, в качестве исходного сырья для пороха, древесная клетчатка приобрела в мировую войну.

После того как научились в любой момент распознавать степень чистоты продукта, фабрикация и обращение с нитроклетчаткой и с приготовленными из нее взрывчатыми веществами сделались безопасными операциями. Происходившие первоначально взрывы, вызвавшие почти во всех странах запрещение производства нитроклетчатки, стали редким явлением и случаются только при высушивании нитроклетчатки.

Еще встречающееся в технике подразделение нитроклетчаток на нерастворимые в спирто-эфирной смеси (по-немецки Schiessbaumwolle или Schiesswolle, по-французски CP₁—coton-poudre), высоконитрованные, с содержанием азота более 12% (пироксилин) и на растворимые (по-немецки Kollodiumwolle, по-французски CP₂), низшей нитрации, с содержанием азота от 10 до 12% (коллоидный хлопок)—с научной точки зрения настолько же мало обосновано, как и название нитро-

¹ Г. п. 257319 (1911).

² Литература: Wissler, «Modern gun-cotton, its manufacture, properties and analysis», Нью-Йорк, 1886; Escales, «Die Schiessbaumwolle», Лейпциг, 1905; Worden, «Nitrocellulose-Industry», Лондон, 1911; Häussermann, «Die Nitrocellulosen», Брауншвейг, 1914.

³ Детально о преимуществах способа Абедея, ср. «Treatise etc.», стр. 58.

⁴ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 1, 12 (1894); 2, 12 и 30 (1895).

клетчатка, так как и высоконитрованные азотные эфиры клетчатки также иногда растворяются.

Равным образом нет никакого существенного различия (см. стр. 118) и в производстве обоих видов нитроклетчатки.

Фабрикация этих видов нитроклетчаток принимает все более возрастающие размеры. Первый вид идет почти исключительно для удовлетворения военных потребностей отдельных стран при изготовлении бездымного пороха; второй, наряду с его применением для производства нитроглицериновых порохов, потребляется преимущественно гражданской промышленностью в очень больших количествах для фабрикации целлюлоида, фильм, искусственного шелка и лаков. Технические растворимые нитроклетчатки по-немецки также имеют общее название «technische Wollen».

Исходные материалы.

Хлопок—основной материал для азотных эфиров клетчатки—потребляется почти исключительно в виде очищенных, обезжиренных и отбеленных¹ хлопковых отбросов (линтер и скрученные волокна²) или хлопчатобумажных прядильных отходов. Чистая древесная клетчатка³ точно так же, как указано выше, пригодна в качестве сырья; она идет по большей части в виде измельченного полуфабриката (Креппапер)⁴. Тряпье стало применяться после того, как был найден специальный способ его очистки⁵. Для целлюлоида тряпье употребляют и в виде бумаги⁶. При пониженных требованиях к продукту (взрывчатые вещества и некоторые охотничьи пороха) сырьем служат и другие растительные волокна в неочищенном состоянии, а также древесная масса⁷.

Подготовка (сушка). Первоначальное содержание влажности в очищенном хлопке или клетчатке в 5—8% доводится до требуемого для нитрации содержания в 1—2% 8—10-часовым нагревом в сушильных камерах с температурой 90—100°. Это достигается посредством дырчатых вставных коробов или сушил.

¹ Об одном комбинированном способе обезжиривания и отбеливания, ср. Röhrig, г. п. 289155 (1914).

² Сообщение министерства торговли в Вашингтоне (Journ. of commerce от 20 марта 1917); Schrimpf, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 233 (1919).

³ Г. п. 60233 (1890); 69807 (1892); Nettelfold, Ch. news, 55, 306 (1887); Nitzelndel, Z. f. Sch.-u. Sprst., 7, 257 (1912); Klemm, Wochenschr. f. Papierfabr., 43, 3488 (1912); Tedesco, там же, стр. 474; Schonlau, швейц. п. 60909 (1912) (древесная клетчатка); Schwalbe u. Schrimpf, Z. f. ang. Ch., 27, 1, 662 (1914); Schrimpf, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 185 (1919); Schwarz, Österr. Ch.-Ztg. [2], 22, 49 и 89 (1919) (применение в Австрии).

⁴ О трепальных машинах см., между прочим, г. п. 298550 (1916) и 301399 (1917).

⁵ Ср., между прочим, Umbach, г. п. 297758 (1916).

⁶ О приготовлении стойкой нитрованной бумаги, ср. Budde, Papierzeitung, 41, 894 (1916).

⁷ О соломе в качестве сырья, ср. Langfrey, англ. п. 3119 (1878); Dollak, Mitt. Art.-u. Gen.-Wes., 13, Not. 278 (1882); Hengst, англ. п. 13656 (1888); относительно джута: Mühlhäuser, Dingl. p. J., 283, 88, 136 (1892); Cross a. Bevan, Journ. soc. chem. ind., 11, 203 (1892); относительно льна и других растительных волокон: Carneiro, Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 103 (1909); Schewelin, Ch.-Ztg., 35, 365 (1911); Hart, англ. п. 18606 (1910); относительно клетчатки каменного ореха (Steinnusscellulose); г. п. 36061 (1885); о посидонийской клетчатке: Smart a. Pесover, Journ. soc. chem. ind., 37, 300 (1918).

Сушильные аппараты бывают различных систем.

На рис. 11 показан сушильный аппарат (Kastentrockenmaschine) фирмы Фридрих Гаас, в Леннепе. Он состоит из некоторого числа расположенных рядом и закрываемых дверцами сушильных камер, в которые вставляются сушила, и такого же числа нагревательных камер;

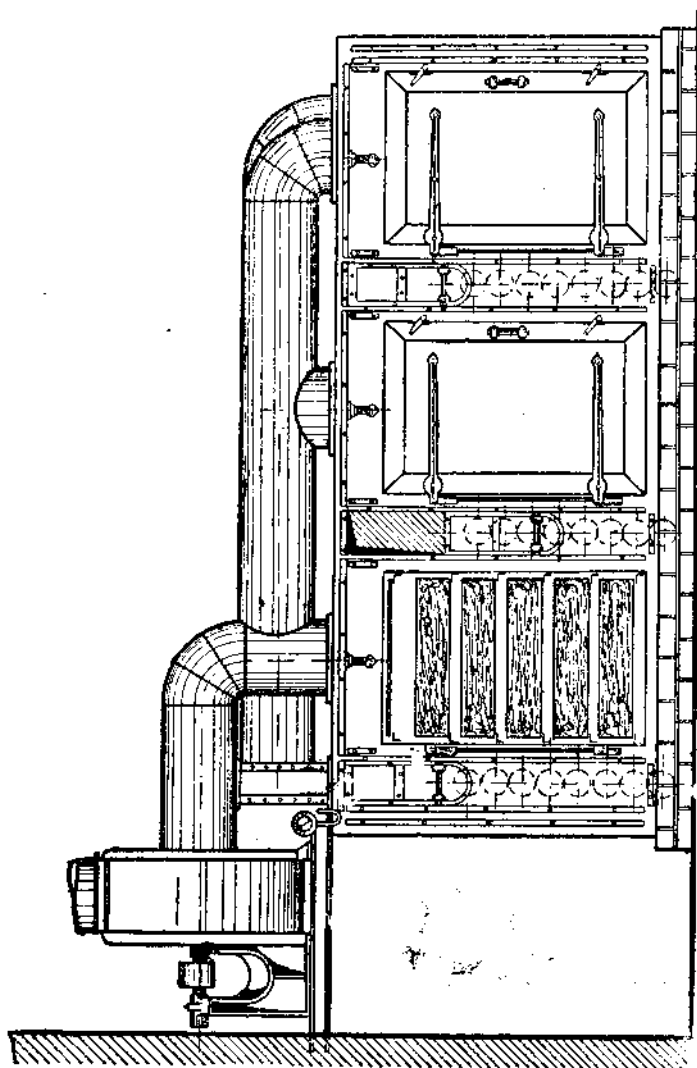


Рис. 11. Сушилка фирмы Гаас.

размеры приняты такие, что воздух, засасываемый сильным вентилятором, проходит последовательно сперва нагревательную, а затем сушильную камеру, затем снова нагревательную и т. д., пока не пройдет все камеры. Внутри нагревательных камер находятся батареи для нагревания воздуха, обогреваемые свежим или отработанным паром. Наверху аппарата помещается воздухопровод с клапанами для перемены циркуляции воздуха.

Каждая камера снабжена одним термометром. Камеры загружаются по очереди и опорожняются в той же последовательности. Воздух проходит через сушила снизу вверх. Камера с наиболее влажным материалом постоянно нагревается наиболее горячим воздухом. Установкой клапана на свежезагруженной камере автоматически и независимо от внимания рабочего регулируются все другие клапаны.

Иначе сконструированы сушилки (Hordetrockenmaschinen) фирмы Бенно Шильде, в Герсфельде (с выдвижными ящиками). Материал помещается в сушила с сеточными днищами. Сушила в аппарате лежат

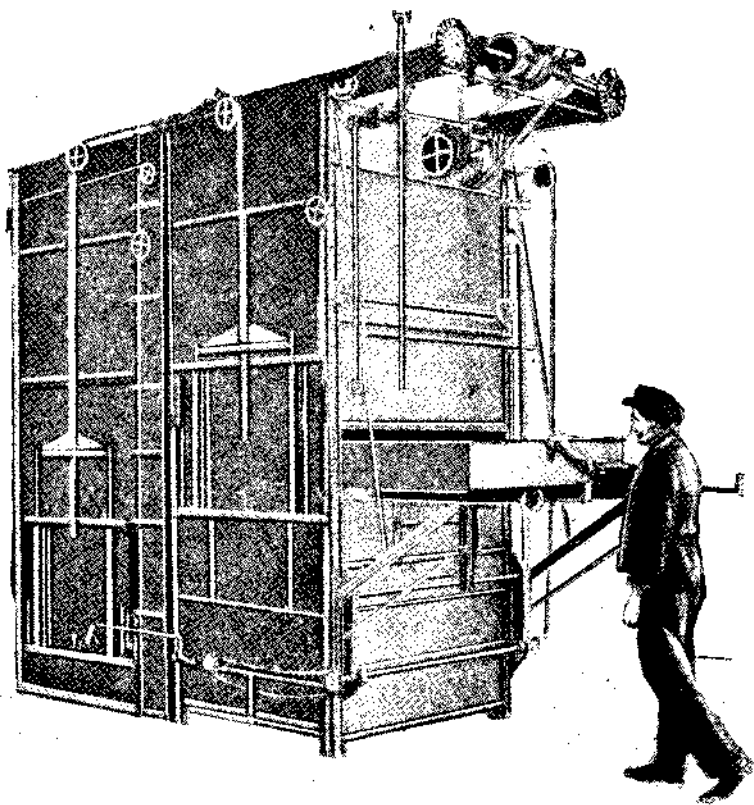


Рис. 12. Сушилка (общий вид).

непосредственно одно на другом и настолько плотно прилегают ко всем четырем боковым стенкам, что исключается всякая возможность бокового обтекания воздуха. Конструкция аппарата основана на принципе противотока. Нагретый калорифером воздух вентилятором прогоняется снизу вверх через сушила, сушила же движутся сверху вниз навстречу току воздуха. Движение сушил внутри и вне аппарата совершается автоматически, вследствие чего рабочая сила необходима лишь для загрузки и выгрузки сушил. Высушенная клетчатка удаляется из аппарата снизу, затем сушила загружаются свежей клетчаткой и подаются подъемником кверху и сверху вновь вводятся в аппарат.

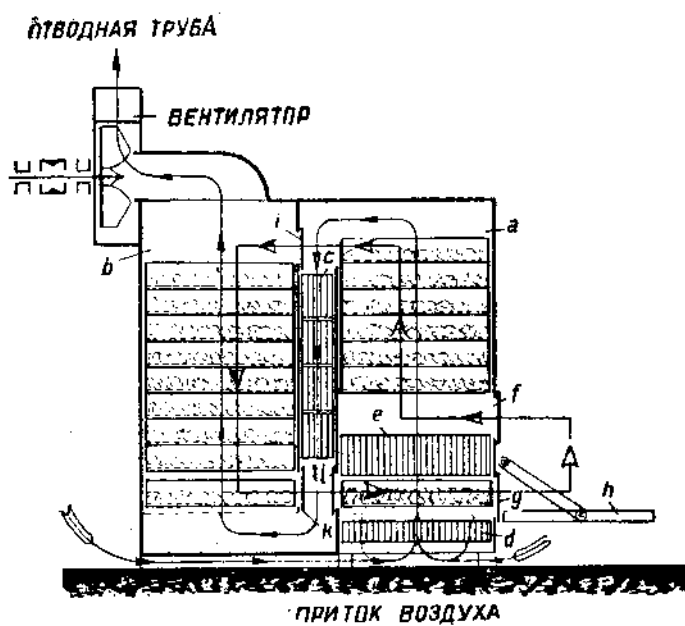


Рис. 13. Сушилка (разрез).

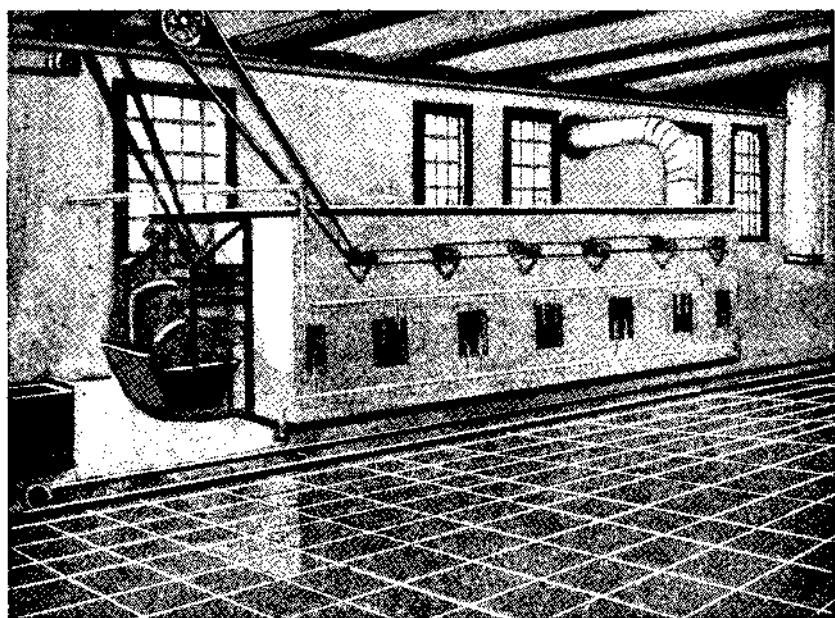


Рис. 14. Ленточная сушилка.

На рис. 12 и 13 показана другая конструкция, дающая большую производительность—сушильный аппарат системы Шильде: по сушильным шахтам *a* и *b*, расположенным рядом, движутся сушила в вертикальном и горизонтальном направлениях. Движение сушил на рисунке показано жирной линией со стрелками. Через дверцу *g* сушила выходят из шахты *a* наружу и попадают на подъемник *h*, где они опорожняются и нагружаются снова. *f*, *g*, *i*, *k* и *l*—дверные клапаны; *c*, *d* и *e*—поверхности нагрева. Направление воздушного потока обозначено тонкой линией со стрелками.

Еще более производительны ленточные сушилки той же фирмы. Внешний вид сушилок показан на рис. 14 и 15. Производительность, в зависимости от величины аппарата, во много раз превосходит сушилки

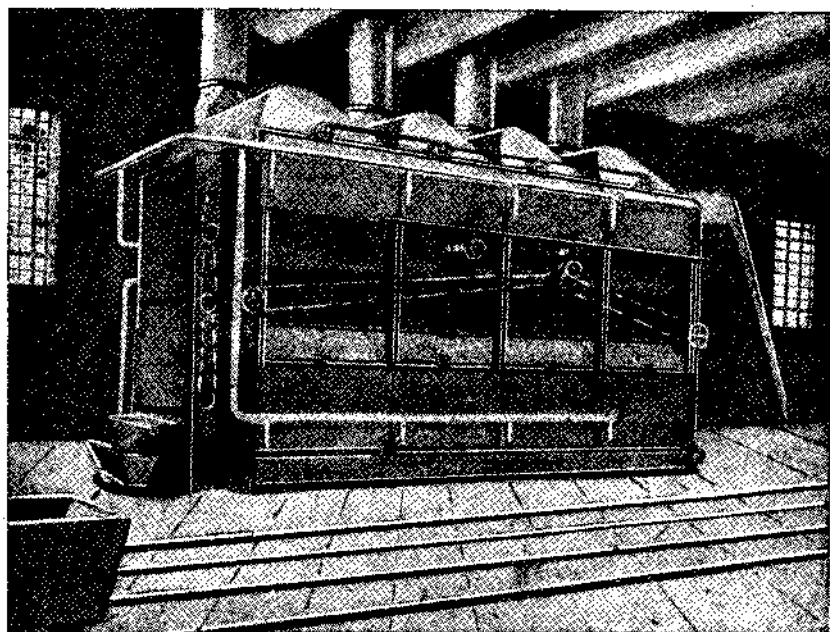


Рис. 15. Ленточная сушилка.

с выдвижными ящиками, причем даже самый большой аппарат не требует большего обслуживания, чем указанные сушилки. Аппарат работает непрерывно. Он состоит из ленточных сит, расположенных этажами в коробе и движущихся по роликам друг другу навстречу. Материал подается элеватором на верхнее сито, падает с конца его на сито, находящееся под верхним, и движется на нем в противоположном направлении, и т. д. С самого нижнего сита материал удаляется из аппарата. Высушиваемый материал при переходе на каждое следующее сито переворачивается, чем достигается интенсивная сушка его. Изображенная на рис. 14 сушилка имеет 2 ленты, представленная же на рис. 15—7 или 9 лент, расположенных этажами в двух смежных отделениях.

Ввиду частого самовозгорания материала в сушильной аппаратуре рекомендуется сушильни снабжать паровыми тушителями, облегчающими быстрое тушение пожара.

Фабрикация¹.

Нитрующие смеси. Кислотная смесь для нитрации изменяется по составу в зависимости от намеченного к получению продукта. Кислотная смесь² Ленка для нерастворимой нитроцеллюлозы состояла из

1 весов. части азотной кислоты (93—95 % моногидрата, уд. в. 1,50),
3 » частей серной » (97—98 % » » » 1,84),

что отвечает

23,5% HNO_3 ,
73,0% H_2SO_4 и
3,5% H_2O .

В настоящее время по большей части применяется кислотная смесь с меньшим содержанием серной кислоты (67—67,5%) и с содержанием 9—10,5% воды. В Германии берут при этом на 1 часть хлопка 50—60 частей кислотной смеси, по старому английскому способу 176 частей кислотной смеси, по новому английскому способу вытеснения—30 частей (см. стр. 123); во Франции в отношении количества смеси придерживаются средних цифр между двумя указанными пределами.

Древесная клетчатка, более объемистая, требует большего количества кислот, чем хлопок; поэтому ее смешивают с хлопком или прессуют³.

Обычно для растворимой нитроцеллюлозы применяются более слабые кислоты, состоящие из

1 части 75% азотной кислоты,
1 части 96% серной кислоты,

отвечающие соотношению

37,5% HNO_3 ,
48,0% H_2SO_4 и
14,5% H_2O .

Однако в настоящее время не придерживаются этого соотношения⁴. Оно первоначально было установлено для нитроцеллюлозы, идущей для производства динамита. Теперь же известно, что состав смеси нужно подбирать, учитывая и другие факторы, как-то: свойства хлопка⁵, соотношение между количествами хлопка и нитрационными

¹ Литература: Abel, Phil. trans. roy. soc., 156, 273 (1866); Ch. news, 24, 141 (1871); Fisher, Journ. roy. и serv. inst., 14, 419 (1870); Guinot, Mém. poudr. salp., 4, 23 (1891). Фабрикация во Франции: Nathan, Journ. soc. chem. ind., 28, 177 (1909); Stadelmann, Chem. а. met. eng., 13, 361 (1915); Schrimpf, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 434 (1919). Об опасности и мерах предосторожности, ср. Heinzerling, «Die Gefahren der chemischen Industrie», Галле, 1887, т. I, стр. 431; относительно санитарно-технического оборудования, Piesl, Soc. Techn., 10, 129 der Mitt. d. Inst. f. Gewerbehyg., Франкфурт, 1901.

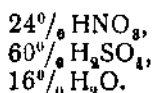
² Ср. Dessen, Brit. assoc. rep., 33, 27; Abel, там же, стр. 8, по Ch. Centr., 1864, стр. 906 и Journ. soc. arts, 11, 715 (1863); Pelouze et Maurey, C. r., 59, 367 (1864); Révy, ам. п. 50082 и 50083 (1865); Scient. amer., 11, 18 (1864); Dingl. p. J., 178, 145 (1865).

³ Ср., между прочим, г. п. 300069 и 300844 (1915).

⁴ Г. п. 4829 (1878).

⁵ Ср. Namias, Mon. scient. [5], 8, 17 (1918).

кислотами, а также температуру нитрации¹ (ср. Гутман, «Промышленность и т. д.»). Чаще берут соотношение кислот:



При действии чистой азотной кислоты (без серной кислоты) получаются в зависимости от крепости кислоты различные высоконитрованные клетчатки².

Состав конечного продукта можно изменять в широких пределах, меняя соотношение между серной кислотой, азотной кислотой и водой, а также меняя продолжительность и температуру нитрации³. Причем и в настоящее время придерживаются чисто эмпирических предположений, так как еще не изучен с исчерпывающей полнотой метод управления процессом равновесия при нитровании.

Заводы часто получают нитрационную смесь⁴ в готовом виде в цистернах. Некоторые заводы сами производят азотную кислоту и иногда даже серную, другие получают готовые кислоты отдельно. Кислоты, особенно олеум, для предотвращения от разложения и застывания, сохраняются в помещениях с равномерной температурой.

Отработанные кислоты после нитрации содержат больше воды и меньше азотной кислоты. Состав их точно устанавливается. Затем недостающее количество азотной кислоты пополняется добавлением свежей кислоты, а содержание воды доводится до нужного количества прибавлением олеума⁵. Эта операция повторяется несколько раз, пока орга-

¹ Ср. Blumen, Journ. amer. chem. soc., 17, 411 (1895).

² Ср. Häussermann, Z. f. ang. Ch., 23, 1761 (1910); 26, I, 456 (1913); относительно непродолжительного действия: Lipschütz, «Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwollcellulose», Dissert., Цюрих, 1913.

³ Ср. Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 212 (1884/89); Bull. soc. chim. [2], 39, 527 (1883); С. г., 95, 132 (1882); de Chardonnet, ср. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 58 (1890) (для искусственного шелка); Brunet, там же, 8, 111 (1895/96); Lunge, Weintraub, Bebie, Suter и Klave, Z. f. ang. Ch., 12, 441, 467 (1899); 14, 483, 507, 537, 561 (1901); 19, 2051 (1906); Lunge, Journ. amer. chem. soc., 23, 527 (1901); Киснемский, Mém. poudr. salp., 10, 64 (1899/1900); Rassow и v. Bongé, Z. f. ang. Ch., 21, 731 (1908); Сапожников, Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 543 (1906); 3, 201 (1908); 4, 441, 462 (1909); VII intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отдел IIb, стр. 38 (1910); Chandelon, Bull. soc. chim. Belg., 28, 13 (1914); Kunststoffe, 4, 4 (1914) (нитроцеллюлоза для коллоидума). О французском способе нитрации по сравнению с другими, ср. Buisson, «Le problème des poudres», стр. 23 и 80; о действии серной кислоты, ср. Cross, Bevan и Jenks, Ber., 34, 2496 (1901); Kullgren, Z. f. Sch.-u. Sprst., 3, 146 (1908). О «практическом расчете кислотных ванн», ср. Clément et Rivière, Le caoutchouc et la guttapercha, 6, 2779, 3185, 3269 (1909); 9, 6244 (1912); Monit. scient. (5), 3, 73 (1913); ср., кроме того, Häussermann, «Die Nitrocellulosen», Брауншвейг, 1914, стр. 17; Fowler, Journ. soc. chem. ind., 38, (1919) (диаграммы).

⁴ О физических свойствах смеси азотной и серной кислот, ср. Сапожников, Z. f. ph. Ch., 49, 697 (1904); 51, 609 (1905); 53, 225 (1905) и Журнал русск. физико-хим. общ., 35 (1903); 36 (1904) и 37 (1905).

⁵ Ср. Patterson, V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 474 (1904); Clément et Rivière, там же; Schwarz, Z. f. Sch.-u. Sprst., 8, 288 313 (1913); Lopez a. Swanson, Chem. a. met. eng., 19, 816 (1918); Djeinert, Le caoutchouc et la guttapercha, 16, 9768 (1919). Патенты: Schürpphaus, ам. п. 526752 (1894); англ. п. 18683 (1894); г. п. 180587 (1906) (освежение электролизом). О других способах, ср. Schall, Z. f. Sch.-u. Sprst., 12, 57 (1917).

нические соли и органические частицы (нитроклетчатка и пр.) не загрязняют кислотную смесь настолько, что дальнейшее применение ее станет невыгодным. Такая отработанная смесь обыкновенно денитрируется¹ для получения окислов азота или употребляется для разложения натровой селитры при получении азотной кислоты².

Способы нитрации. Первоначально нитрация производилась исключительно в глиняных горшках и простых железных сосудах³, а избыток кислот отжимался в центрофугах; в настоящее время нитрация производится в нитрационных центрофугах, впервые⁴ введенных фирмой Зельвиг и Ланге в Брауншвейге. Сначала нитрационная центрофуга не вращается и служит сосудом для нитрации. По окончании нитрации она пускается в ход и отжимает кислоты.

Центрофуги бывают различной величины, причем для пироксилина центрофуги применяются небольших размеров вследствие сильного разъедания кислотами. Самые малые центрофуги имеют емкость на 6,5—8 кг хлопка, самые большие вмещают от 10 до 12 кг, последние конструкции—до 20 и даже 26 кг. Дневная производительность малых центрофуг при двенадцати загрузках—около 125 кг, средних при десяти загрузках—185 кг, самых больших при десяти загрузках 320—335 кг нитроклетчатки. Коллоидный хлопок до настоящего времени по большей части нитруется в глиняных горшках. Однако и для его нитрации в последнее время стали применять центрофуги.

Обычное устройство нитрационных центрофуг представлено на рис. 16 и 17; на рис. 18 изображена новая конструкция с циркуляцией кислот⁵. Центрофуга медленно пускается в ход уже во время нитрации⁶.

Нитрационная центрофуга представляет собою установку с нижним приводом (новейшие с водяным приводом) и прочно укрепленным шпинделем. Барабан шпинделя *d* и окружающий его закрытый снизу наружный кожух наполняют кислотами через кран *i*. Для выпуска кислот после нитрации кожух имеет широкий выпускной кран *h*. Образующиеся во время нитрации и отжатия кислотные пары отсасываются сильным эксгаустером. Кожух закрывается крышкой с широким патрубком *o*, к которому присоединен двумя шарнирными зажимными болтами керамиковый горшок *n* с задвижкой и отводным краном для конденсирования кислоты. Каждые 2—3 центрофуги соединены с эксгаустером широкими керамиковыми трубами, присоединенными к горшкам *n*. Крышка кожуха *a* для загрузки и выгрузки нитруемого материала имеет отверстие с алюминиевым клапаном *p*.

¹ Ср. Allary, Bull. soc. chim. [2], 47, 102 (1886); Lunge, Z. f. ang. Ch., стр. 113 (1894); Guttman, там же, стр. 456 (1895); 20, 264 (1907) и Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 37; Razous, Ind. chimique, 5, 102 (1919). Патенты: de Chardonnet, г. п. 56655 (1890); швейц. п. 2123 (1890); англ. п. 5376 (1890) (извлечение при постепенном нагревании); Vender, фр. п. 405819 (1909) (извлечение с газами при сжигании азота воздуха).

² Ср. для Франции: Maissin et Guinot, Mém. poudr. salp., 7, 101 (1894).

³ О новых предложениях нитрации в подвижных горшках в Соед. Штатах, ср. г. п. 239163 (1910); ам. п. 979560 (1910); фр. п. 453588 (1913).

⁴ Г. п. 61447 (1891).

⁵ Г. п. 168852 (1905); фр. п. 342502 (1904); Z. i. Sch.- u. Sprst., 2, 398 (1907). Ch.-Ztg., 31, 641 (1907).

⁶ О центрофугах с автоматической загрузкой и выгрузкой, ср. г. п. 298479 (1917).

Центрофуги были значительно усовершенствованы благодаря широкому применению алюминиевых частей и приборов и глиняных сосудов взамен свинцовых и железных.

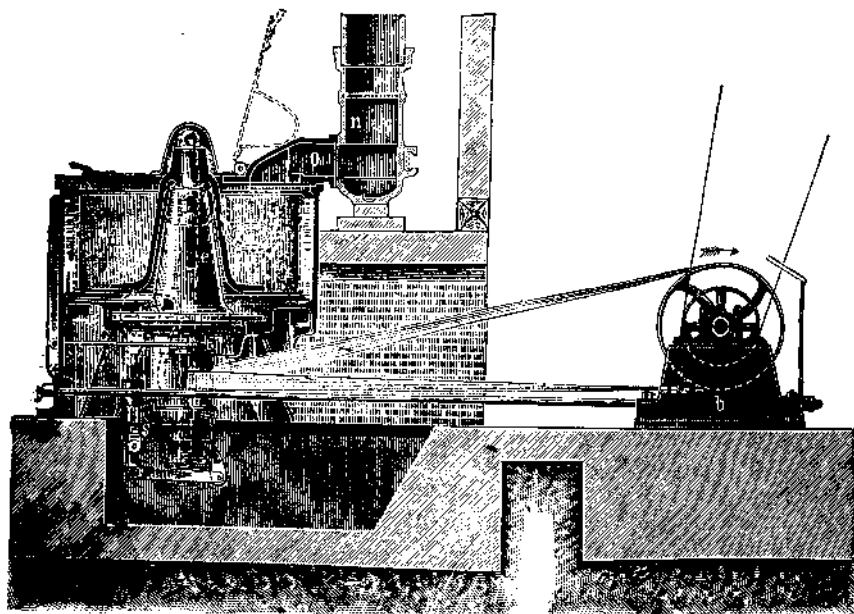


Рис. 16. Центрофуга (продольный разрез).

При изготовлении технической нитроклетчатки и нитроклетчатки для лаков, когда особенно важно получение бесцветного продукта,

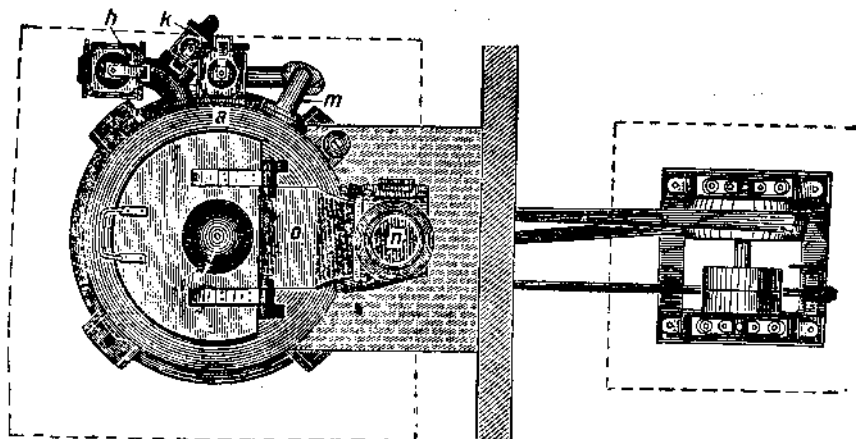


Рис. 17. Центрофуга (вид сверху).

железные части по возможности исключаются. Для этой цели применяют центрофуги с глиняным вращающимся барабаном и с кожухом, выложенным плитками. Керамическая посуда особенно пригодна для

экстаустеров¹ для отсасывания кислотных паров из нитрационных центрофуг и производственных помещений. С гигиенической точки зрения применение керамиковых экстаустеров является существенным успехом в фабрикации нитроклетчатки.

Весьма практичным приспособлением, могущим быть приспособленным к каждой центрофуге, является автоматический погружатель Вольфсголя², представляющий собою жестяной диск, установленный сбоку и прикрепленный держателем, через который при вращении центрофуги хлопок проталкивается в кислоты.

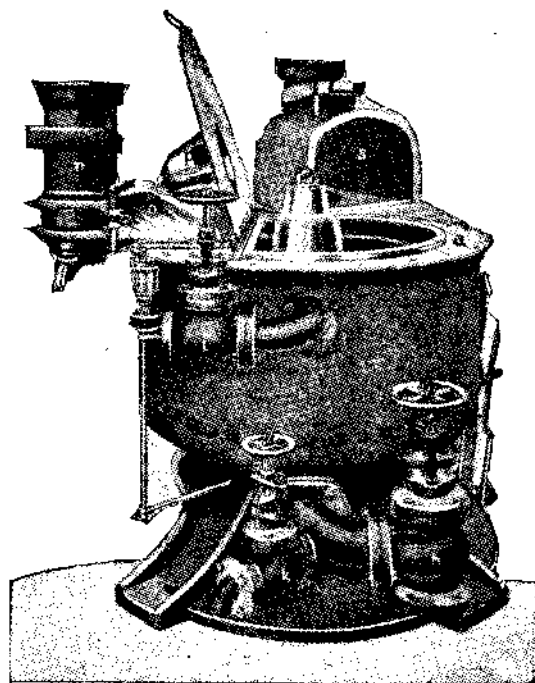


Рис. 18. Центрофуга новой конструкции с циркуляцией кислот.

Часто наблюдающееся, особенно летом, при высокой температуре и действии воды, саморазложение отжатой нитроклетчатки с выделением красных паров (центрофуга дымит, горит) может быть почти избегнуто тщательной работой и применением чистой клетчатки. Явление устраняется промывкой охлажденными отработанными кислотами³.

Износ нитрационных центрофуг, несомненно, является причиной того, что такой относительно дорогой аппарат применяется часто как простой нитрационный горшок; в больших частных производствах комбинируют различные способы нитрации, в горшках и центрофугах, смотря по тому, что удобнее и проще: применяются горшки с механическими мешалками наряду с простыми отжимающими центрофугами

¹ Cp. Plath, Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 145 (1906).

² Г. п. 172371 (1905).

³ Фр. п. 455011 (1913).

или только отжимающие центрофуги. Некоторые способы производства держатся заводами в секрете.

Предложены способы нитрации, основанные на применении вакуума¹ или принципа противотока². Для целлюлоида применяется способ, при котором клетчатка в виде бумажной ленты пропускается через кислоты.

Так же предложен способ нитрации азотной кислотой в виде паров³. Способ обработки азотной и серной кислотами в отдельности⁴ не нашел применения. То же относится к способу Дюфе (Dufay)⁵, бравшего в качестве нитрационных кислот смесь ангидрида азотной кислоты и азотную кислоту. Точно так же способ⁶ поглощения воды фосфорной кислотой вместо серной не получил применения.

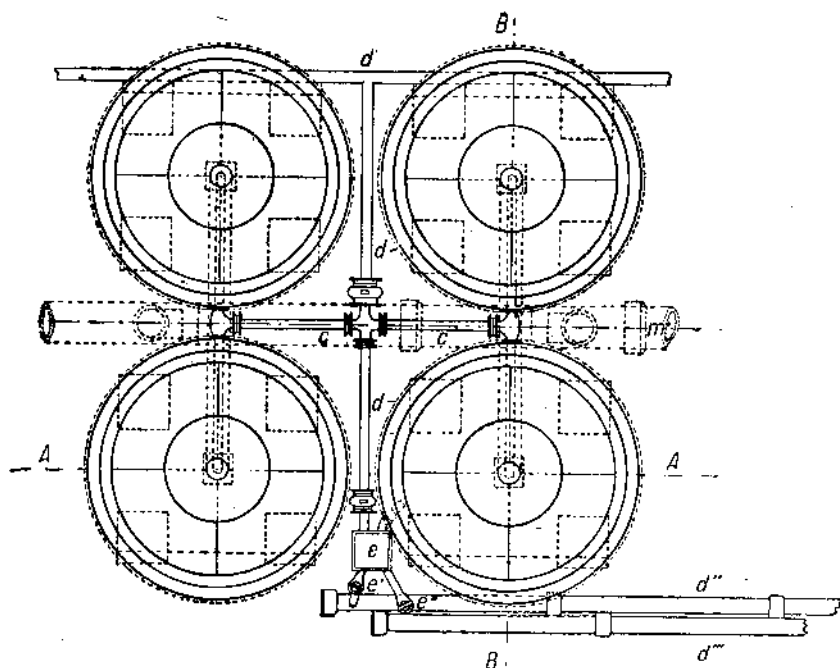


Рис. 19. Аппаратура способа вытеснения (по Томсону).

Значительное распространение получил открытый братьями Томсон (J. M. and W. T. Thomson)⁷ способ вытеснения, введенный в Англии в Waltham Abbey с 1905 г. По этому способу клетчатка нитруется в

¹ Г. п. 74736 (1893); г. п. 269246 (1912); фр. п. 445833 (1912).

² Ср. Crepelle-Fontaine, г. п. 239163 (1910); Dregger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 325 (1913); см. там же, стр. 379, 419.

³ A. Voigt, г. п. 249272 (1907); г. п. 269246 (1912).

⁴ A. Voigt, англ. п. 5126 (1904).

⁵ Ch. news, 106, 211 (1912).

⁶ Hofmann и Josephy, г. п. 292543 (1915).

⁷ Ср. Lunge, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 2 (1906); англ. п. 8278 (1903); г. п. 172499 (1904); Arms a. explos., 14, 77 (1906); «Treatise etc.», стр. 74; Mitt. № 58 d. deutsch. Ton- u. Steinzeugwerke, A.-G., Берлин-Шарлоттенбург по Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 399 (1908); Guttmann, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 44; Nathan, J. soc. chem. ind., 28, 177 (1909); Ch. news, 99, 137 (1909); затем: Le génie civil, 49, 152 (1906).

плоских керамических чашах; затем кислота вытесняется поступающей сверху водой¹. Таким образом первая промывка происходит в нитрационном сосуде. Аппарат (рис. 19—21) состоит из нескольких (2 или 4) соединенных в одну серию круглых керамических чаш *h* с внутренним диаметром 102 см и высотой 25 см. Чаши имеют слегка коническое

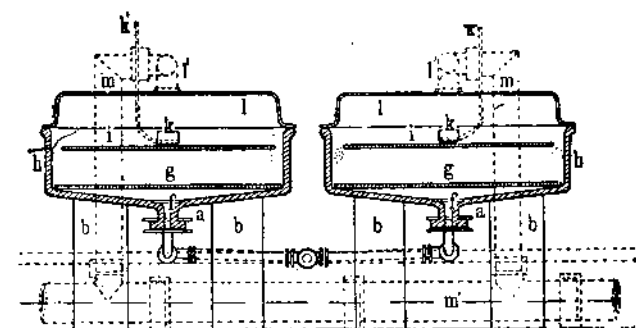


Рис. 20. Разрез по АА (см. рис. 19).

дно со спуском *a* шириною 2 см и трубою *c*. Они установлены на каменных цилиндрах *b* высотой в 60 см. Отверстие в дне прикрывается малой (*f*), а коническое дно—большой (*g*) дырчатой пластинкой. Кислотоотводная труба *d* и труба *d'* для выпуска кислот соединяются (при *c*) в общую трубу. Оба трубопровода запираются керамическими кранами. *e*—распределительный ящик для регулирования спуска кислот. Трубы

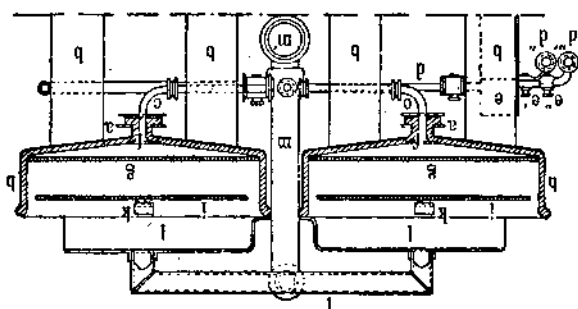


Рис. 21. Разрез по ВВ (см. рис. 19).

d'' и *d'''* с кранами *e'* и *e''* ведут к установкам для денитрации и освежения кислот. Чаши после загрузки клетчатки покрываются алюминиевыми колпаками *l*, открывающимися сбоку; к колпакам присоединяются вытяжные трубы *l'*, *m*, *m'* для отвода кислотных паров.

Нитрация производится следующим образом.

На одну нитрацию нерастворимой клетчатки берут 272 кг подогретой смеси (10—15°) кислот состава 70,5% H_2SO_4 , 21% HNO_3 , 8,5% воды (из этого количества 45 кг, находящихся в конической части чаши, не участвуют в нитрации) и напускают ее в чаши на несколько

¹ Об изменении способа вытеснения ср. г. п. 307120 (1917).

сантиметров ниже краев. Затем загружается хлопок, подготовленный обыкновенным способом. После того как хлопок покроется кислотами, его накрывают дырчатой пластинкой *i*, состоящей из большого числа сегментов, и так выдерживают в течение 2,5 час. После загрузки сверху пускают тонкий слой теплой воды (температура воды 5—10°), совершенно поглощающий кислотные пары, так что алюминиевый колпак может быть снят и перенесен на другую чашу. После 2,5 час. действия кислот открывают спускной кран настолько, чтобы кислоты стекали, примерно, со скоростью 7,7 кг в минуту. С такою же скоростью пускают сверху воду, которая постепенно вытесняет кислоту. Первые порции кислот—около 70%—направляются в приемник, где они освежаются. Вторая порция более слабых кислот поступает в денитрационные и концентриационные установки, остаток же очень разведенной кислоты удаляется¹.

Кислоты уд. в. 1,10 еще выгодно утилизировать.

Промывка ведется до исчезновения кислой реакции, так что весь процесс длится от 7 до 8 час.

Производительность установки в неделю составляет 1 000 кг пироксиллина с содержанием 13% азота.

Главное преимущество способа вытеснения состоит по различным данным² в незначительной потере кислот (14% от веса получаемой нитроклетчатки против 100—150% при нитрации в центрофугах). По Дельби (Delru)³, эта потеря в действительности в два раза больше, чем при нитрации старыми способами.

Оспариваются и другие преимущества способа бр. Томсон сравнительно со способом нитрации в центрофугах, особенно в отношении нерастворимой нитроклетчатки, предназначенной для кордита⁴. Бесспорна лишь меньшая производительность этого способа по сравнению со способом нитрации в горшках и центрофугах. К недостаткам этого способа относится также переработка слабых кислот в отдельной установке, и необходимость точного наблюдения за моментом начала спуска слабых кислот.

Недостатком является и то, что в зоне соприкосновения вытесняющей воды с нитрационными кислотами происходит повышение температуры, что вызывает изменение свойств нитроклетчатки (растворимости, вязкости) вследствие происходящей при этом денитрации нитроклетчатки. Этому недостатку избегают, заменяя нитрационные кислоты охлажденными свежими нитрационными кислотами и вытесняя их водой (также охлажденной).

Способ бр. Томсон применяется в Англии, в Италии⁵ и Франции⁶.

Промывка. По окончании нитрации в центрофугах или других аппаратах и отжатии кислот нитроклетчатка вынимается алюминиевой вилкой и через окно подается для промывки⁷ в рядом стоящий про-

¹ Об аппарате для раздельного собирания крепкой и слабой отработанных кислот ср. Sutton, Chem. trade Journ., 64, 387 (1919).

² Ср. Macdonald, Journ. soc. chem. ind., 30, 251 (1911).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 237 (1912); Kunststoffe, 4, 158 (1914); ср. также Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 119 (1913).

⁴ Ср. Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 45.

⁵ Ср. Molinari и Quartieri, «Notices sur les explosifs en Italie», Милан, (1913), стр. 134.

⁶ Z. f. ang. Ch., 27, I, 384 (1914).

⁷ О регенерации кислот сточных вод, ср. г. п. 288459 (1914).

мойной бак или через вделанную в центрофугу трубу (рис. 18, s), направляется током воды в большие, одетые плиткой с сетчатыми днищами, приемники или простые деревянные ящики.

Промывной аппарат¹ состоит из расширяющейся сверху керамиковой воронки, к которой снизу присоединен посредством коленчатой трубы промывной сток, шириной 250 мм, с падением 1,5—2%; промывные воды (350—450 л/мин) равномерно поступают в верхнюю часть аппарата. Соединенный с эксгаустером колпак, расположенный над входным отверстием аппарата, служит для удаления кислотных паров, образующихся при опоражнивании последнего. Промывные трубы нескольких аппаратов соединяются в одну общую промывную трубу.

При непосредственной выгрузке нитрованного продукта в проточную воду, азотная кислота—эта наиболее ценная часть нитрующей смеси,

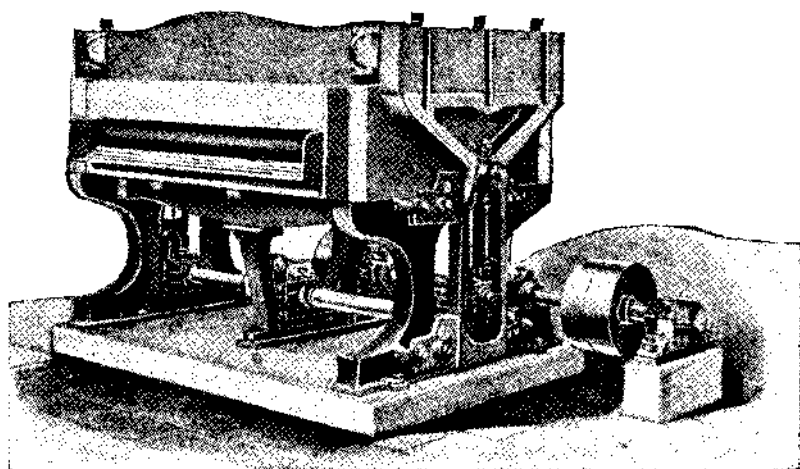


Рис. 22. Узлоулавливатель.

содержащаяся в количестве около 30% от веса нитроклетчатки, настолько разбавляется водой, что регенерация ее становится невыгодной. Были предложены различные способы. Они основаны преимущественно на вытеснении азотной кислоты из нитроклетчатки серной кислотой². Но такая обработка влияет на ее растворимость, особенно если действие серной кислоты продолжительное.

Промывка ведется в холодной воде до тех пор, пока лакмусовая бумажка не перестанет показывать кислую реакцию. Дальнейшие стадии промывки—кипячение, пропускание пара, измельчение³ в голландерах,

¹ Г. п. 107923 (1898); ср. также Jacob, г. п. 290370 (1915) и г. п. 296516 (1915) (промывной аппарат с боковой подачей воды).

² Ср. Hamburger, г. п. 299680 (1916); 300758 (1917). О регенерации посредством нейтрализации, ср. Umbach, г. п. 309936 (1918), отжатием—v. Vajdály, г. п. 313046 (1918).

³ О предложении промывки при размывании и одновременном просеивании ср. Voigt, фр. п. 474833 (1913).

Следующая промывка, иногда с добавкой соды в промывной голландер или чаще в лавер (см. стр. 128), повторное длительное (несколько часов) кипячение, удаление грубых загрязняющих частиц в особых ситах (рис. 22), где нитроклетчатка в виде мезги пропускается через узкие щели, отжатие воды в центрофугах, из которых изображенная на рис. 23 имеет горизонтальную ось—не отличаются от способов, описанных у Гутмана «Die Industrie usw.», стр. 338 и далее.

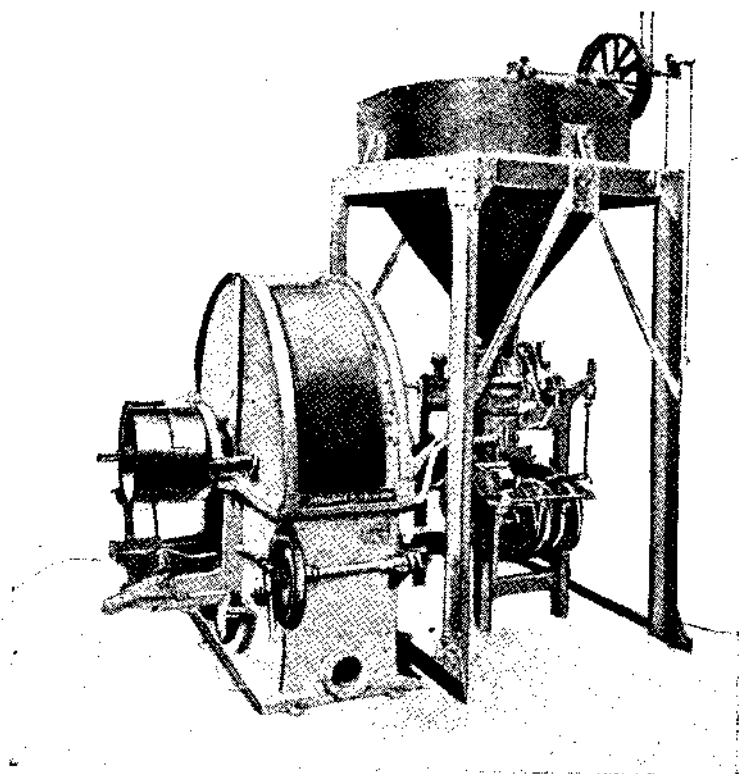


Рис. 23. Центрофуга с горизонтальной осью.

Голландеры применяются различные, открытые с горизонтальной подачей и закрытые, по Гойду (Hoyd) или Горну (Horne) (рис. 24) с вертикальной подачей массы ¹.

Лавер может быть деревянный или железный (рис. 25).

По измельчению продолжительные промывки и кипячение для удаления последних остатков кислот производились и прежде. Но с течением времени установившимися методами определения химической стойкости нит-

¹ О преимуществах вертикальных голландеров, ср. Koch, Prometheus, 24, 181 (1912). О потребной мощности для голландеров, ср. Stiel, Wochenbl. f. Papierf. b., 49, 1557 (1918); Kirchner, там же, стр. 1671. Об экономичности разбавления при измельчении ролутно с контролем фабрикации и о потребной энергии, ср. Jurea u, Bull. soc. d'encour., 131, 250 (1919).

роклетчатки было доказано, что такая длительная обработка бесцельна, так как стойкость нитроклетчатки не может быть получена выше определенного предела. Поэтому в настоящее время процесс промывки если не все время, то периодически контролируют посредством одного из этих методов, и промывка заканчивается, как только достигнута желаемая степень стойкости¹.

Рациональный способ ведения процесса промывки при нитрации клетчатки методом вытеснения установлен исследованиями Робертсона (Robertson)², который определениями стойкости доказал, что прежний способ отмывки, состоявший в чередовании более кратких и более длительных горячих промывок, неправилен, так как при длительных промывках нитроклетчатка гидролизуется освободившимися кислотами. Точно так же добавление щелочи при кипячении вызывает гидролиз нитроклетчатки. Поэтому

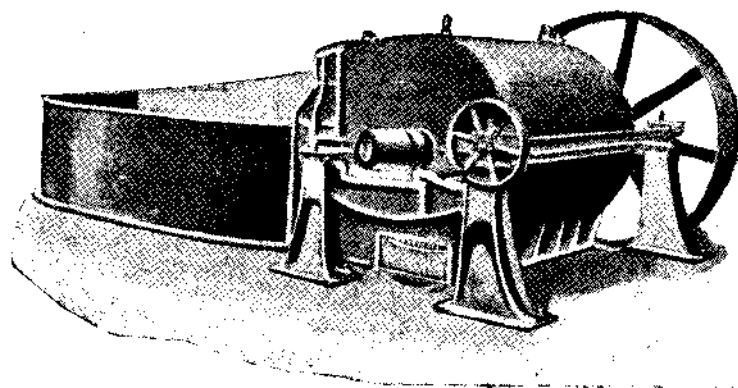


Рис. 24. Голландер (вертикальный).

способ промывки Робертсона, введенный в Waltham Abbey, состоит в применении одной горячей 12-часовой промывки, причем все время лужно следить за тем, чтобы вода оставалась кислой и содержала приблизительно около 1% кислота (в виде H_2SO_4 , считая на отмываемый пироксиллин). После этой кислой промывки вода нейтрализуется известью, а затем следуют снова одна длительная 12-часовая, и дальнейшие короткие—горячая и холодная—промывки.

Результаты этого исследования были подтверждены Герве (Hervé)³, который придерживается той точки зрения, что кислой промывкой разлагаются и удаляются эфиры серной кислоты.

Согласно Берлю (Berl)⁴, кипячение в кислой среде увеличивает стойкость нитроклетчатки, потому что при этом разрушаются эфиры

¹ Cp. Will, Mittell. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters., 2, 16 (1900); Bergmann u. Junk, Z. f. ang. Ch., 17, 1019 (1904); Obermüller, Mittell. Berliner-Bezirksver., 1904, стр. 39.

² Journ. soc. chem. ind., 25, 624 (1906); ср. также об измененном способе: Baschieri, Denkschr. d. II nation. Congr. f. angew. Chem., Турин, 1911, no Z. f. Sch.-u. Sprst., 7, 41 (1 12).

³ Mon. scient., 89, 193 (1918).

⁴ Устное сообщение.

серной кислоты, образующие в присутствии известковых солей стабильные и лабильные формы.

Для отмывки нитроклетчатки предложены и другие способы: обработка окислителями, например перманганатом, избыток которого удаляется щавелевой кислотой; обработка восстановлениями¹, например, кислым сернокислым натрием; кипячением под давлением². Химическая обработка производит отбеливающее действие, и, следовательно, действует на материал с поверхности; обработка под давлением изменяет уже свойства нитроклетчатки, о чем можно судить по повышению ее растворимости и по понижению содержания азота; впрочем, эти явления имеют место уже и

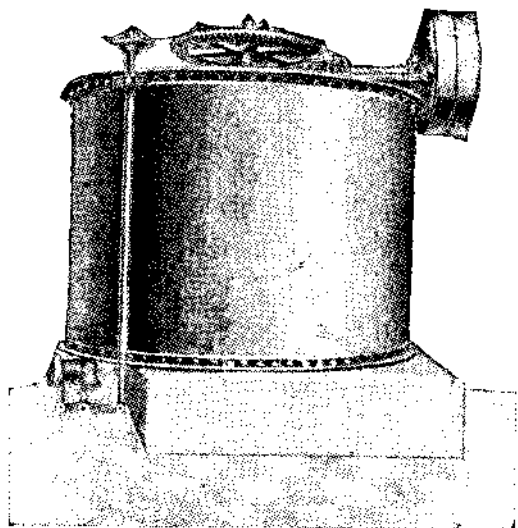


Рис. 25. Лавер.

при продолжительном кипячении при обыкновенном давлении. Все эти вышеуказанные способы применяются только в особых случаях, когда имеется в виду последующая обработка нитроклетчатки для специального назначения. Так, например, растворимая нитроклетчатка, предназначенная для фабрикации лаков или целлюлоида, отбеливается³ перманганатом или хлором. После отбеливания следует новый процесс промывки подкисленной и чистой водой. В тех случаях, когда необходима⁴ нитроклетчатка с незначительной вязкостью (например для искусственного шелка), растворимость нитроклетчатки, повышают нагреванием под давлением в присутствии кислоты.

Предметом специальных патентов⁵ является промывка фильтрованием под давлением через хлопковые фильтры и диализом в растворенном или

¹ Cp. Schrimpf, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 290 (1919).

² Schulz, г. п. 133954 (1912); Du Pont, ам. п. 724932 (1903).

³ Cp. Bonwitt, «Das Celluloid», Берлин, 1912, стр. 81.

⁴ Chandelon, г. п. 255067 (1911); Kunststoffe, 3, 104 (1913); ср. о других способах там же.

⁵ Duciaux, фр. п. 461785 (1913).

тонко раздробленном состоянии нитроклетчатки, идущей главным образом для переработки в искусственный шелк.

Означенное должно найти применение и для нитроклетчатки, идущей для порохов ¹.

Мешка. Отдельные партии нитроклетчатки после промывки для получения совершенно однородного продукта перемешиваются в сборниках и мешателях, имеющих, между прочим, весьма значительную емкость (более 10 000 кг). Такое смешивание производится или при помощи мешалок, или таким образом, что пироксилиновая мезга циркулирует в сборниках.

Выход. В рационально поставленном производстве можно рассчитывать на выходы в 160—165 кг нерастворимой нитроклетчатки и 150—155 кг растворимой нитроклетчатки на 100 кг клетчатки. Теоретический выход составляет 173 кг с 13,1% и 162,5 кг с 11,97% содержанием азота.

Отжатие воды. Отмытая нитроклетчатка отжимается ² от большей части воды в центрифугах или в гидравлических прессах. После этого она содержит еще 25—30% воды и в таком виде обыкновенно и поступает в дальнейшую переработку и для перевозки. Такая влажность обеспечивает большую безопасность обращения с нитроклетчаткой. Лишь для приготовления взрывчатой желатины и желатины для нитроглицериновых взрывчатых веществ, а также для лаков растворимая нитроклетчатка высушивается нагретым воздухом в сушилках.

Укупорка и транспортирование. К транспортированию допускается только влажная нитроклетчатка, упакованная в плотные, обшитые цинковыми листами, ящики. В таком виде она может перевозиться в неограниченном количестве. По немецким железнодорожным правилам, содержание влажности (вода или спирт) должно быть не менее 25%. Нерастворимая нитроклетчатка с такой влажностью непосредственно не воспламеняется, а равно не воспламеняется при напытывании ее другими органическими растворителями. В открытом пламени она сгорает медленно, в зависимости от поверхности испарения или горения смачивающей жидкости ³. Влажный коллоидный хлопок не относится к взрывчатым веществам ⁴.

Прежде очень часто наблюдалось появление плесневых грибов на нитроклетчатке, которые сначала развивались на сыром дереве укупорочных ящиков или сырых мешках и пр., а затем переходили ⁵ на поверхность нитроклетчатки; для устранения этого в нитроклетчатку добавлялись дезинфицирующие средства (сулема, карболовая кислота); в настоящее время добавления этих веществ не производится, по крайней мере в нитроклетчатку, идущую для пороха, так как установлено, что

¹ Cp. Delpech, C. r., 169, 437 (1919).

² О расходе мощности и определении экономического способа ср. Jureau, Bull. soc. d'encour., 131, 337 (1919).

³ Cp. Abel, Phil. trans. roy. soc., 158, 181 (1867); Fisher, Journ. roy. unit. serv. inst., 14, 424 (1870); Bleekrode, Phil. mag. [4], 41, 39 (1871); Will, Z. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver., 62, 783 (1910). О свойствах при различном содержании влаги, а также об отношении к механическим воздействиям, ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 236.

⁴ Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 11, 57 (1911).

⁵ Cp. Bokorny, Ch.-Ztg., 36, 985 (1896); Malenković, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 38, 599 (1907).

эти дезинфицирующие средства препятствуют определению стойкости нитроклетчатки по пробе Абеля ¹. При применяемой в настоящее время укупорке в ящики, обитые оцинкованной жстью, едва ли вообще возможно появление плесневых грибов. В Великобритании прибавление дезинфицирующих веществ в нитроклетчатку воспрещено ². В пироксилин, применяющийся при подрывных работах (см. стр. 200), и в настоящее время прибавляется для повышения его стойкости около 1,5% углекислого кальция в виде отмученного мела.

Применение и продукция.

В то время как применение нитроклетчатки в виде пироксилина для подрывных работ все сокращается (см. стр. 199), переработка нитроклетчатки в бездымные пороха и для динамитов принимает все большие размеры. Так же все возрастает применение ее для других технических целей, например: для приготовления целлюлоида, искусственного шелка, фотографических фильм, коллодия и лаков. По Гутману ³, в 1909 г. размер производства перерабатываемого в целлюлоид коллоидного хлопка достигал цифры в 24 млн. кг (Германия 15 000 т, САСШ 4 000 т); Шварц ⁴ определяет за тот же год мировое потребление искусственного шелка в 1,5 млн. кг. По другим источникам ⁵ эта цифра выражается в количестве 2,8 млн. кг.

В САСШ ⁶ производство нитроклетчатки (за исключением нитроклетчатки для технических целей) составляло:

в 1900 г. 1 355 500 кг
» 1905 » 2 679 000 »

О количестве хлопка, переработанного в нитроклетчатку во время мировой войны, имеется сообщение ⁷ министра торговли в Вашингтоне. Согласно этому сообщению, в нитроклетчатку было переработано отбеленного хлопка: •

в 1915 г. . . . 244 033 кип по 500 фунт. или 55 340 000 кг
» 1916 » . . . 584 000 » » 500 » » 132 500 000 »

Если считать, что при очистке сырого хлопка происходит потеря, равная в среднем 35%, то в 1916 г. было переработано 898 016 кип или 203 666 400 кг неотбеленного сырого хлопка, т. е. 17 000 т ежемесячно, что соответствует 16 000 т пороха.

¹ Dupré, Thomson, Nathan, Arms a. explos., 15, 32, 47, 61 (1907); Jacqué, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 81 (1910).

² Ср. для Нидерландов: Geij van Pittius, VII intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, сект. IIb, стр. 146.

³ Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 75.

⁴ Neue Freie Presse, Вена, от 5 янв. 1909.

⁵ Ср. Brunschwig, «Explosivstoffe» в «Encyclopädie der technischen Chemie», Берлин и Вена, 1917, т. 5.

⁶ Munroe, Proc. U. S. nav. inst., 35, 715 (1909).

⁷ Jour. of commerce от 20 марта 1917 г.

Свойства¹.

Азотные эфиры клетчатки не представляют определенного химического соединения, а являются смесью различных продуктов нитрации клетчатки², вследствие чего и содержание азота в нитроцеллюлозе бывает различное. То же относится к продуктам, получающимся от действия одной азотной кислоты на клетчатку и на другие сходные вещества, к ксилюидинам Браконно³ (см. также стр. 137), не применяющимся в технике.

Растворимость. Как было уже указано, в технике различаются нерастворимые⁴ и растворимые⁵ в спирто-эфирной смеси нитроцеллюлозы. Последние растворяются также в метиловом спирте⁶ и ледяной уксусной кислоте⁷. Затем определенные сорта нитроцеллюлоз желатинируются и растворяются в азотных эфирах глицерина⁸ и их производных (хлоргидрин, формины, ацетины), а другие—в этиловом спирте⁹ и в этиловом эфире¹⁰. Хорошо желатинирует растворимую нитроцеллюлозу камфора в расплавленном состоянии¹¹ и в виде растворов¹². Ацетон¹³, являясь совершеннейшим растворителем, растворяет оба сорта нитроцеллюлозы, как и вообще кетоны, альдегиды¹⁴, уксусно-метиловый¹⁵, этиловый¹⁵ и -амиловый¹⁶ эфиры и все эфиры высших жир-

¹ Литература: Hartig, «Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle», Брауншвейг, 1847; Abel, Phil. trans. roy. soc., 156, 280 (1866); 158, 181 (1867), немецкий перевод Pleus, Берлин, 1907; Wolfram, Dingl. p. J., 230, 45 и 148 (1878); Eder, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 2 voll., 79, 537 (1879); Ber., 13, 169 (1880); Vignon, Mém. poudr. salp., 12, 109 (1903/04); Berl. u. Klaye, Z. f. Sch.-u. Sprst., 2, 381 (1907); A. Müller, Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 2, 173 (1907); Rassow u. v. Bongé, Z. f. ang. Ch., 21, 732 (1908); Napier, Hake a. Bell, Journ. soc. chem. ind., 28, 457, 823 (1909); Piest, Z. f. ang. Ch., 22, 215 (1909); Meissner, Z. f. Sch.-u. Sprst., 7, 252, 269 (1913); Loose (cp. Stocker), Kunststoffe, 4, 281, 316 (1914); Häussermann, «Die Nitrocellulosen», Брауншвейг, 1914 (общий обзор); Cobenzl, Ch.-Ztg., 37, 886 (1913) (нитроцеллюлозка для фотографических целей).

² Béchamp, J. f. pr. Ch., 68, 5 (1856).

³ Ann. chim. phys. [2], 52, 290 (1833); ср. также далее, v. Romocki, «Geschichte usw.», 2, 89; Häussermann, Z. f. Sch.-u. Sprst., 3, 121 (1908); Z. f. ang. Ch., 23, 1761 (1910); 26, 456 (1913); Jentgen, там же, 25, 944 (1912).

⁴ Ménard et Domonte, C. r., 23, 1038 (1846); Schönbein u. Böttger, Allg. Ztg. от 3 янв. 1847, Beil., стр. 21; Dingl. p. J., 103, 219 (1847); Pogg. Ann., 70, 320 (1847).

⁵ Ср. также литературные данные, собранные de Mosenhal, Journ. soc. chem. ind., 23, 294 (1904), относительно сильных и слабых растворителей и Schwabe, «Die Chemie der Cellulose», Берлин, 1911, стр. 302.

⁶ Plessy a. Schlumberger, Bull. soc. ind. Mulhouse, 1854, № 122, по Dingl. p. J., 131, 358 (1854).

⁷ Hadow, Quart. Journ. chem. soc., 7, 201 (1854); Girard, r. n. 40373 (1886).

⁸ Nobel, r. n. 4829 (1878); Wehrhahn, Ch.-Ztg., 15, 1278 (1892).

⁹ Sutton, Rép. chim. appl., 4, 145 (1862); Schwarz, Kunststoffe, 3, 341, 370, 421 (1913).

¹⁰ Gaudin, C. r., 23, 1099 (1846).

¹¹ Hyatt, англ. п. 1603 (1869); ам. п. 105338 (1870).

¹² Spill, англ. п. 3652, 3984 (1868); 1603, 2510, 3102 (1869); ам. п. 91377, 97454 (1899); 101175 (1870); Schürpphaus, Z. f. ang. Ch., 28, III, 338 (1915).

¹³ De Vrij, C. r., 24, 20 (1847).

¹⁴ О действии ацетальдегида, ср. Carroon, Ann. chim. anal. appl. [2], 1, 235 (1919).

¹⁵ Schönbein u. Böttger, там же; Hartig, там же; Crum, Proc. phil. soc. Glasgow, 2, 163 (1847); Richier, C. r., 24, 4, 392 (1847); Varrentrapp, Dingl. p. J., 112, 222 (1849).

¹⁶ Г. п. 27031 (1883); англ. п. 6051 (1884); Bayer. Gew.-Bl. 1898, стр. 679 (для цапонлака).

ных кислот, ангидриды их (уксусноокислый ангидрид¹ и др.), анилиды кислот (ацетанилид и особенно этилацетанилид), четырехзамещенную мочевины, кислотные нитрилы и затем нитросоединения² в жидком состоянии. Наконец хорошими растворителями для всех видов нитроклетчатки являются фурфурол³ (как альдегид), пиридин⁴, пиколин, хуже — хинолин⁴ (см. ниже).

По некоторым источникам⁵ коллоидный хлопок растворяется в смеси этилового спирта и бензола при нагревании, которое вообще, наряду с повышенным давлением, увеличивает растворимость.

С другой стороны⁶, имеются данные о том, что сильное понижение температуры увеличивает растворимость нитроклетчатки, особенно в эфире, однако, кажется, что такие наблюдения основываются не на действительном изменении волокна нитроклетчатки, а на явлениях физического порядка (преломление света и пр.).

Прибавление неорганических и органических веществ (хлористый кальций, хлористый алюминий; сероуглерод и другие сернистые соединения; кислоты, как-то: серная кислота⁷, сульфурированное касторовое масло, уксусная кислота; хлоропроизводные спиртов и эфиров и т. д.) к обычным растворителям также в некоторых случаях увеличивает растворимость нитроклетчатки⁸. В отношении названных неорганических солей это объясняется тем, что они связывают находящуюся в небольших количествах воду.

Но вместе с тем существуют указания⁹, что вода способствует процессу растворения. Вероятно, это объясняется тем, что вода препятствует образованию комьев во время процесса желатинизации. На практике при производстве искусственного шелка коллоидный хлопок растворяется во влажном состоянии¹⁰.

При растворении необходимо следить, не происходит ли одновременно с физическим изменением нитроклетчатки также и ее химическое изменение. Известны вещества, которые разрушают молекулу и не могут быть отнесены к растворителям. К такого рода веществам принадлежат сильно щелочные тела, например анилин и упоминавшиеся выше пиридин и —хинолин, сильные минеральные кислоты, например серная и азотная (см. ниже). Естественно, что химическое действие усиливается при нагревании.

¹ Ср. Berl u. Smith, Ber., 41, 1837 (1908); Journ. soc. chem. ind., 27, 536 (1908).

² Lundholm u. Sayers, г. п. 53296 (1889); 55650 (1889); Güttler, г. п. 56946 (1889); ср. также Prhr. v. Schaller, г. п. 141314 (1901).

³ Ср., между прочим, Meunier, фр. п. 472423 (1913); г. п. 302460 (1917).

⁴ Ср. также Cobenzl, Ch.-Ztg., 37, 886 (1913).

⁵ Spill, англ. п. 1739 (1875); ср. также Jentgen, Kunststoffe, 3, 162, 219 (1913); Massmann, г. п. 250421 (1910); Kunststoffe, 3, 219 (1913); Cobenzl, Ch.-Ztg., 37, 886 (1913).

⁶ Ср. Macnab, no Guttman, «Industrie usw.», стр. 667 и Dingl. p. J., 293, 96 (1894); Bernadou, «Smokeless powder, nitrocellulose etc.», Нью-Йорк, 1901, стр. 41; Berl u. Klaye, Z. f. Sch. u. Sprst., 2, 405 (1907); Schwalbe, там же, стр. 301.

⁷ Ср. Zänker, Kunststoffe, 6, 17 (1916).

⁸ Ср. Schwarz, Kunststoffe, 3, 371 (1913).

⁹ Ср. Chardonnet, г. п. 81599 (1893); фр. п. 231230 (1893), 3-е добавл. от 22 дек. 1893; Chandelon, Bull. soc. chim. Belg., 26, 495 (1912).

¹⁰ Ср. Berl a. Isler, англ. п. 14216 (1914).

Для лучшей характеристики Ворден (Worden) подразделяет растворители клетчатки на четыре группы:

а) непосредственно действующие, растворяющие без применения нагревания или давления (ацетон, уксусноамиловый эфир и т. д.);

б) растворяющие только при применении нагревания или давления (камфора, нафтол и т. д.);

в) растворяющие только в виде смесей (эфир-алкоголь, бензол-алкоголь, анилин-эфир, фенол-алкоголь, смесь спиртов этилового, бутилового и амилового;

г) комбинированные, состоящие из смеси растворителя с веществом, добавленным для связывания продуктов, мешающих растворению (например водоотнимающие хлористый кальций и хлористый алюминий).

Однако по растворимости, строго говоря, нельзя классифицировать нитроклетчатки, так как нерастворимые клетчатки всегда содержат более или менее растворимую составную часть, а с другой стороны, получаются растворимые нитроклетчатки, обладающие свойствами нерастворимой нитроклетчатки и содержащие азота более 12%, а по некоторым данным¹—до 12,85% и даже 13,2%. Наконец, растворимость нитроклетчатки уменьшается, если содержание азота опускается ниже количества, содержащегося в коллоидном хлопке.

Гигроскопичность. Следующий признак, которым отличаются высоконитрованные клетчатки от менее нитрованных—гигроскопичность², поскольку поглощение влаги из воздуха нитроклетчаткой уменьшается с возрастанием содержания азота. Специальные исследования о зависимости между гигроскопичностью и содержанием азота в нитроклетчатках были поставлены Виллем (Will)³, показавшим, что в воздухе с температурой от 5 до 25° и влажностью от 90 до 100% сумма содержания азота и поглощенной воды есть величина постоянная, составляющая в среднем 14,6. Таким образом по гигроскопичности можно судить о содержании азота в нитроклетчатке и обратно.

Химические свойства. Восстанавливающие вещества—железный купорос, хлористое железо в кислом растворе, ртуть в присутствии концентрированной серной кислоты⁴ действуют на нитроклетчатку совершенно таким же образом, как и на прочие эфиры азотной кислоты, так как при обработке этими веществами весь азот отщепляется в виде окиси азота.

В концентрированной азотной кислоте нитроклетчатка растворяется при нагревании до 80—90°; разбавленная азотная кислота (1,41) при продолжительном действии и повышенной температуре денитрирует ее с образованием оксиделлюлозы⁵. Концентрированная серная кислота рас-

¹ Cp. Roscoe, Ch.-Ztg., 18, 256 (1894); Aspinwall, Journ. soc. chem. ind., 19, 318 (1900); затем данные у Escales, там же, стр. 167 и 291; A. Dupré, по Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 513.

² Beadle, Ch. news, 70, 247 (1894); Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 2, 15 (1895).

³ Mitteil. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters. Neubabelsberg, 4 (1904).

⁴ Crum, Phil. mag. [3], 30, 426 (1846); Proc. phil. soc. Glasgow, 2, 163 (1847); Lieb. Ann., 62, 236 (1847).

⁵ Cp. Meissner, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 254 (1913); Knecht u. Lipschitz, J. soc. chem. ind., 33, 116 (1914).

творяет нитроклетчатку, но при этом уже на холоду происходит медленное разложение ее ¹. Подобным же образом ² реагируют смеси этих кислот при длительном действии их.

Растворы щелочей средней концентрации действуют омыляюще, образуя при этом щелочные нитраты и нитриты, небольшое количество аммиака и очень большое количество продуктов распада ³. В соприкосновении с крепкими щелочами нитроклетчатка разлагается, часто с воспламенением.

Сероводород, сернистые соединения щелочных металлов, уксуснокислородное железо и др. тоже действуют омыляюще ⁴; вместе с тем они восстанавливают нитроклетчатку до клетчатки, чем пользуются при приготовлении искусственного шелка по способу Шардонне (Chardonnet). Такой восстановленный продукт, растворяющийся в едком натре, состоит, по Витту (Witt) ⁵, из гидратов клетчатки; Виньон (Vignon) ⁶ относит его к оксидцеллюлозам, Гейссерман ⁷ — к ацидцеллюлозам ⁸, так как он растворяется в концентрированной соляной кислоте, и, кроме того, к гидроцеллюлозам, так как он окрашивается иодистым калием в темносиний цвет. По Швальбе (Schwalbe) ⁹, шелк, приготовленный по способу Шардонне, принадлежит к гидроцеллюлозам. По Амбронну (Ambrohn) ¹⁰, волокна, денитрированные сернистым аммонием, ведут себя в оптическом отношении, как клетчатка.

Нитроклетчатка восстанавливает раствор Феллинга ¹¹; на основании этого можно вывести заключение о присутствии в нем гидро- и оксидцеллюлоз; на этих фактах основываются предположения ¹², что азотные

¹ Van Kerckhoff et Reuter, C. r., 23, 1140 (1846); J. f. pr. Ch., 40, 283 (1847); Porret, Chem. soc. mem., 3, 287 (1846); de Vrij, C. r., 24, 19 (1847); Gladstone, Phil. mag. [3], 37, 519 (1847); Gintl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 59, 809 (1869); Häussermann, Ch.-Ztg., 29, 421 (1905).

² Cp. Crane, VIII Intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 25, 587 (1912).

³ Cp. Kayser, Dingl. p. J., 103, 47 (1847); van Kerckhoff, J. f. pr. Ch., 40, 284 (1847); Guignet, C. r., 56, 558 (1863) (действие аммиака); Hess u. Schwab, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 2 отд., 75, 702 (1877); Vignon u. Bay, C. r., 135, 507 (1902); Bull. soc. chim. [3], 29, 26 (1903); Häussermann, Ber., 36, 3956 (1903); 37, 1624 (1904); Ch.-Ztg., 29, 421 (1905); Silberrad a. Farmer, J. ch. soc., 89, 1759 (1906); Berl u. Fodor, Z. f. Sch.-u. Sprst., 5, 254, 296 (1910). Cp. о реакции: Klason u. Carlson, Ber., 40, 4183 (1907).

⁴ Pettenkofer, Dingl. p. J., 103, 47 (1847); Hadow, Quart. journ. chem. soc., 7, 201 (1854); Chandelon, Bull. assoc. belg., 1899; стр. 10, no Z. f. ang. Ch., 1899, стр. 257.

⁵ Cp. Häussermann, Z. f. Sch.-u. Sprst., 3, 122 (1908); Klein, Z. f. ang. Ch., 24, 1127 (1911).

⁶ C. r., 131, 530 (1900); Bull. soc. chim. [3], 25, 133 (1901).

⁷ Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 305 (1906).

⁸ Cp. также Bumcke u. Wolfenstein, Ber., 32, 2493 (1899).

⁹ Schwalbe, «Die Chemie der Cellulose», стр. 205 и 315.

¹⁰ Kolloid.-Z., 13, 200 (1913) и Ambrohn, «Über die Änderung des optischen Verhaltens der Cellulose bei der Nitrierung», Лангензальца, 1914, стр. 23.

¹¹ Vignon, C. r., 131, 509 (1900); Bull. soc. chim. [3], 19, 857 (1898); Vignon et Gérin, C. r., 133, 515 (1901); Bull. soc. chim. [3], 27, 24 (1902); cp. также; Schwalbe, там же, стр. 297.

¹² Girard, Ann. chim. phys. [5], 24, 343 (1881); Vignon, C. r., 133, 818 (1903); Bull. soc. chim. [3], 29, 509 (1903); Berl u. Klaye, Z. f. Sch.-u. Sprst., 2, 381 (1907) и указанная там литература.

эфирь клетчатки частично или полностью состоят из нитрованных гидроцеллюлоз и оксигидроцеллюлоз. Нитроклетчатка восстанавливает аммиачный раствор серебра, и чем ниже степень ее нитрации, тем сильнее ее воспламеняющее действие.

При свободном медленном разложении нитроклетчатки образуются газы, вода и, что особенно характерно, щавелевая кислота (наряду с другими органическими кислотами) и т. д.¹

Строение. Данные о строении² азотных эфиров клетчатки приведены у Гутмана, «Industrie usw.», стр. 370; вследствие неясности величины молекулярного веса клетчатки вопрос об их молекулярном строении окончательно не решен до сего времени. В помещаемой ниже табл. 7 приводится перечень азотных эфиров клетчатки, составленный впервые Вьелем (см. стр. 118, прим. 3); молекулярные веса их исправлены согласно новейшим данным для атомных весов.

ТАБЛИЦА 7.

Сводные данные об азотных эфирах клетчатки

	Название клетчатки	Формула	Молекуляр- ный вес	Содержание азота с % NO	(45° географ. широты)
Высоконитрованная клетчатка (пирокси- лин), нераствори- мая в спирто-эфир- ной смеси	Двенадцатиазотная	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$	1188,3	14,15	226,1
	Одиннадцатиазотная	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{11}$	1143,3	13,48	215,4
	Десятиазотная	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{10}$	1098,3	12,76	203,9
Коллоидный хлоп- пок (растворимый в спирто-эфирной смеси)	Девятиазотная	$C_{24}H_{28}O_{11}(ONO_2)_9$	1053,3	11,97	191,7
	Восьмиазотная	$C_{24}H_{28}O_{12}(ONO_2)_8$	1008,3	11,12	177,7
	Семиазотная	$C_{24}H_{28}O_{13}(ONO_2)_7$	963,3	10,18	162,7
Рыхлая нитроклет- чатка (нераствори- мая в спирто-эфир- ной смеси)	Шестиазотная	$C_{24}H_{28}O_{14}(ONO_2)_6$	918,3	9,15	146,2
	Пятиазотная	$C_{24}H_{28}O_{15}(ONO_2)_5$	873,3	8,02	128,2
	Четырехазотная	$C_{24}H_{28}O_{16}(ONO_2)_4$	828,3	6,77	108,2

Если при нитрации исходить из молекулы $C_6H_{10}O_5$, что в практике очень часто делают и до сих пор, то нитроклетчатки можно рассматривать как три-, ди- и мононитраты.

Четырех—семиазотные клетчатки не применяются для приготовления взрывчатых веществ.

¹ Van Kerckhoff u. Reuter, J. f. pr. Ch., 40, 262 (1847); Hofmann, Ann. Chem. Pharm., 115, 282 (1860); J. ch. soc., 13, 76 (1861); Divers, там же, 16, 91 (1863); de Luca, C. r., 53, 298 (1861); 59, 487 (1864); Blondeau de Carolles, там же, 60, 128 (1865); Abel, Phil. trans. roy. soc., 158, 181 (1867); Will, Ber., 24, 410 (1891).

² Об опытах выяснения строения молекулы клетчатки, ср. особенно данные Vignon, Mém. poudr. salp., 12, 100 (1903/04); Berliu Podor, Z. f. Sch.-u. Sprst., 5, 254 (1910). О литературе по этому вопросу, ср. также Piest, «Die Cellulose», Штутгарт, 1910, стр. 137; Z. f. ang. Ch., 21, 2497 (1908); 22, 1215 (1909) и 23, 1009 (1910); Klein, там же, 24, 1128 (1911).

Практически полученная нитроклетчатка высшей степени нитрации содержит по различным источникам ¹ от 13,65 до 13,92% азота, но до сих пор продукт достаточной химической стойкости получен с содержанием азота, незначительно превосходящим 13,5%. Теоретическая степень нитрации соответствует двенадцатиазотной клетчатке с 14,147% азота $[C_{24}H_{38}O_8(NO_3)_{12}]$.

Относительно продуктов низшей степени нитрации необходимо заметить, что, кроме тетранитрата Вьеля, были получены еще более низкие степени нитрации (с 3,5—4,5% азота) ².

Исходя из величины молекулы нитроклетчатки можно с некоторой уверенностью утверждать, что при действии кислот имеет место изменение строения (перестройка) молекулы клетчатки.

Физические свойства. Удельный вес пироксилина 1,674, коллоидного хлопка 1,662. Детальные исследования прочих физических свойств, как-то: рефракции, оптической активности ³, осмоса, были произведены Мозенталем (Mosenthal) ⁴.

Азотные эфиры гидроклетчатки (нитрогидроклетчатки) ⁵.

Вместо обыкновенных азотных эфиров клетчатки неоднократно предлагалась нитрогидроцеллюлоза ⁶, полученная впервые Жираром (Girard) и употреблявшаяся для взрывчатых веществ и детонирующих зажигательных шнуров (см. стр. 403) ⁷. Эти нитраты отличаются от обыкновенных азотных эфиров своей большой хрупкостью. Они сами собой рассыпаются в порошок, как и гидроцеллюлоза. Содержание азота соответствует таковому же в азотных эфирах клетчатки. Гидроцеллюлоза, приготовленная обычным способом—действием при повышенной температуре слабой соляной или серной кислоты на клетчатку—дает нитропродукты, которые весьма трудно довести до стойкого состояния. Более стойкие продукты получаются, если гидроцеллюлоза готовится действием азотной кислоты ⁸.

¹ Cp. Roscoe, Ch.-Ztg., 78, 256 (1894); Will u. Lenze, Ber., 31, 88 (1898); Hoitsema, Z. f. ang. Ch., 1898, стр. 173; Guttman, Ch. Z., 1, 352 (1903); Lunge, Z. f. ang. Ch., 76, 197 (1903); Vignon, C. r., 136, 1898 (1903); Bull. soc. chim., [3], 29, 512 (1903); Сапожников, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 455 (1906); Piest, Z. f. ang. Ch., 21, 2497 (1908).

² Cp. Crane a. Joyce, Journ. soc. chem. ind., 29, 540 (1910).

³ Cp. также Vignon, Bull. soc. chim. [3], 31, 105 (1904).

⁴ Journ. soc. chem. ind., 26, 443 (1907); 30, 782 (1911).

⁵ Girard, C. r., 89, 170 (1881); Ann. chim. phys. [5], 24, 337 (1881); cp. также Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 21 (1884/89); затем там же, стр. 41; Vignon, C. r., 126, 1653 (1898); Mém. poudr. salp., 12, 100 (1903/04); Quinn, am. n. 596565 (1898); Bumcke u. Wolfenstein, Ber., 32, 2502 (1899); Berl u. Klaye, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 383 (1907); Häussermann, Z. f. ang. Ch., 26, 456 (1913).

⁶ Cp. литературу у Schwalbe, «Die Chemie usw.», стр. 56 и 211; Jentgen, Z. f. ang. Ch., 23, 1541 (1910).

⁷ Г. п. 55650 (1889); англ. п. 4769 и 12325 (1895); для пороха: Nobel и Liedb. sk, шведск. п. 9773 (1897); г. п. 110239 (1898); cp. также Andés, «Celluloid usw.», Вена и Лейпциг, 1908, стр. 14; Trauzl, no Hess, Mitt. Art.- u. Gen.- Wes., 9, 227 (1878) (в качестве детонатора).

⁸ В литературе относительно нитрогидроцеллюлозы, cp. Schwalbe, «Chemie usw.», стр. 308; о физическом строении, Hauser u. Herzfeld, Ch.-Ztg., 38, 689 (1913).

Другие нитрованные углеводы.

Наряду с использованием азотных эфиров клетчатки, делались неоднократные попытки ввести в практику применение взрывчатых веществ и другие нитрованные углеводы—сахара, крахмал и декстрин, а также камеди. Однако эти продукты не приобрели практического значения, так как вследствие их физических свойств не удалось получить их в достаточно стойком виде.

Первые опыты получения нитросахара были произведены Шёнбейном¹, нитрокрахмала—Браконно² и Пелузом³, нитродекстрина—Сванбергом (Svanberg)⁴. Соберо⁵ также занимался получением нитрованного тростникового сахара.

В химическом отношении нитраты сахара были подробно исследованы Виллем и Ленце⁶, нитрат крахмала—Мюльгейзером (Mulhåuser)⁷, а также Берлем, Смитом (Smith) и Бютлером (Büttler)⁸.

Этим же исследованиями установлено, что большая часть нитрованных сахаров разлагается между 120 и 140° и что все они менее стойки, чем нитроклетчатка. Шестиазотный крахмал обнаружил примерно такую же стойкость, как и нитроклетчатка.

Нитраты сахаров и др. не растворяются в воде, но в спирте, особенно при повышенной температуре, они растворяются; поэтому образованием сахаров при нитрации клетчатки и объясняют тот факт, что нитроклетчатка легче отмывается спиртом, нежели водой.

В течение ряда лет запатентован целый ряд способов фабрикации нитроуглеводородов, особенно нитрокрахмала, но лишь немногие⁹ из них заслуживают упоминания.

Несмотря на многочисленные предложения¹⁰, указанные нитрованные углеводы, как таковые, без примеси других веществ до сих пор не применяются в качестве порохов и взрывчатых веществ; однако нитросахар, в смеси с другими веществами (нитроглицерином) все-таки применялся (см. стр. 157), смеси же с нитрокрахмалом в большинстве случаев не вышли из стадии предложений¹¹, по крайней мере указание Гут-

¹ Pogg. Ann., 70, 100 (1847).

² Ann. chim. phys. (1833).

³ С. г., 7, 713 (1838); 23, 892 (1846); ср. также Kindt, Pogg. Ann., 70, 167, (1847); de Vrij, С. г., 24, 19 (1847); Cotterau, там же, стр. 205; Payen, там же, 59, 415 (1864).

⁴ Berzelius, Jahresber., 27, 389 (1848); Pharm. Zentralbl., 1848, стр. 702.

⁵ С. г., 24, 247 (1847).

⁶ Ber., 37, 68 (1898); ср. также указанную там литературу.

⁷ Dingl. p. J., 284, 137 (1892); ср. также v. Romsckí, «Geschichte usw.», 2, 96; Will u. Lenze, там же; Сапожников, ЖРФХО, 35, 126 (1903) (молекулярный вес); Will, «Mitteil. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters.», Нейбавельсберг, 1904, тетрадь 4 (гигроскопичность).

⁸ Berl u. Smith, Pharm. soc. chem. ind., 27, 534 (1908) и Dissert., Цюрих, 1908; Berl u. Büttler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 82 (1910).

⁹ Г. п. 57711 (1899), а также v. Romsckí, там же, стр. 101; Hough, г. п. 172549 (1904), а также Berl u. Büttler, там же; Holmes, ам. п. 895639 (1907).

¹⁰ Ср. Thompson, Pharm. jour. trans., 8, 166 (1847) (гемучий сахар для фейерверочных составов); v. Uchatius, Dingl. p. J., 167, 146 (1861), а также v. Romsckí, там же, стр. 96; Мém. poudr. salp., 2, 640 (1884/89) (нитросахар в качестве взрывчатого вещества).

¹¹ Schückher, г. п. 51755 (1889) и 54434 (1890); v. Romsckí, там же, стр. 103; г. п. 130523 (1901).

мана ¹ о том, что нитрокрахмал употребляется в САСШ при приготовлении бездымного пороха, оказалось неверным.

Азотные эфиры глицерина.

Из трех эфиров, которые может образовать глицерин с азотной кислотой, в заводских размерах, в сравнительно большом масштабе, изготовляется лишь средний эфир ²—нитроглицерин. Собrero (1847)—благодаря простоте приготовления, незначительной гигроскопичности, нерастворимости его в воде и большой взрывчатой силе.

Неоднократные попытки ввести в практику динамит не привели, однако, к сколько-нибудь широкому применению этого продукта. Лишь нитрованный хлористоводородный эфир глицерина—динитрохлоргидрин—применяется в незначительных размерах для приготовления так называемых незамерзающих динамитов (см. стр. 154).

Исходные материалы.

Глицерин. На большинстве заводов для приготовления нитроглицерина употребляется так называемый концентрированный, 98—99% глицерин, получаемый из сырого глицерина однократной дестилляцией с перегретым водяным паром под уменьшенным давлением и одновременной или последующей концентрацией при слабом нагревании. Изготовленный таким образом глицерин, известный в Германии под названием динамитглицерина (Dynamitglycerin), высоко ценится за его превосходные химические качества, позволяющие—вследствие ограниченного содержания полимеризованного глицерина—получать из него нитроглицерин ³ с пониженной точкой замерзания. В прежние времена глицерин обычно подвергался двойной дестилляции.

Глицерин ⁴ получается или выпариванием глицериносодержащих растворов при омылении жиров и в таком виде поступает с глицериновых фабрик; или добывается из глицеринового щелока ⁵ мыловаренных заводов, как основной продукт производства.

Таким образом его можно получить или разложением жиров нагреванием в автоклаве (омыление), или расщеплением их серной кислотой (перегонка) для получения стеарина (Германия), или из отходов мыло-

¹ Guttman n, «Zwanzig Jahre usw.», Берлин, 1909, стр. 46.

² О строении, ср. Williamson, Proc. roy. soc., 7, 130 (1854), а также Rallton, Quart. journ. chem. soc., 7, 222 (1854); Sauer u. Ador, Ber., 10, 1982 (1877); Z. f. anal. Ch., 17, 153 (1878); Hay a Masson, Trans. roy. soc., Edinburgh, 32, 87 (1887); Mon. scient. [3], 15, 507 (1885).

³ Ср. также Lach, Ch.-Ztg., 19, 215 (1895); Will, VI, intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 549 (1907); Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 231 (1906); Schüpphaus, там же, 4, 406 (1909).

⁴ Ср. соответствующую литературу о жирах и маслах; Grosfield u. Sons, Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 21 (1906). О фабрикации глицерина, ср. Breton, La nature (1917), стр. 329; Feld u. Vorstmann. «Die Gewinnung des Glycerins», Берндорф; Sansone, Rev. de chim. ind., 4, 7, 238 (1918), 28, 169 (1919); Vié, Rev. d. produits chim., 21, 355 (1918).

⁵ Ср. Moore, J. ind. eng. chem., 2, 283 (1910); Seifensieder-Ztg., 37, 1010 (1910).

варенного производства (Англия), или по способу Твичелла (Twichell) ¹—расщеплением жиров посредством сульфокислот ароматических соединений (САСШ), или по способу Кребица (Krebitz) ²—омылением жиров известью.

В Германии, во время войны 1914—1918 гг. благодаря сильно ощущавшемуся недостатку в жирах глицерин в значительных количествах получался в качестве продукта брожения свекловичного сахара ³.

Глицерин в зависимости от способа его получения имеет более или менее темный цвет, содержит различный процент золы и обладает довольно сильным запахом.

Хлоргидрин (хлорпропиленгликоль). Исходный материал для приготовления динитрохлоргидрина—моноклоргидрин. Он получается ⁴ действием соляной кислоты и других хлористых соединений на глицерин и очищается повторной дистилляцией под уменьшенным давлением, отделяясь при этом от более летучего дихлоргидрина (уд. в. 1,383; темп. кип. 174°) и менее летучего глицерина.

Вместе с α -соединением образуется в незначительном количестве и β -соединение (хлортриметиленгликоль), которое, по исследованиям автора, в противоположность данным Анрио (Hanriot) ⁵, нельзя отделить фракционированием в вакууме. На его присутствие указывает то, что динитрохлоргидрин, полученный из технического хлоргидрина, всегда имеет различные точки затвердевания; присутствие же β -соединения понижает температуру затвердевания.

На этом основании содержание технического хлоргидрина в β -хлоргидрине нежелательно. α -хлоргидрин—жидкость, сходная с глицерином, но несколько более жидкая. Она обладает очень слабым эфирным запахом и смешивается с водою, спиртом и эфиром. По исследованиям автора, его уд. в. 1,327 (15°) и темп. кип. 132,5° (при 25 мм), 121,3° (при 15 мм) ⁶. Смит ⁷, изучавший щелочное разложение хлоргидрина, дает для темп. кип. значения, лежащие между 135,5—136° (при 20 мм).

¹ Г. п. 114491 (1908); Ittner, J. soc. chem. ind., 36, 181 (1917); Seifensieder-Ztg., 44, 481 (1917); Ch.-Ztg., 42, 32 (1918); Langmuir, J. soc. chem. ind., 36, 180 (1917).

² Г. п. 155108 (1905); Seifensieder-Ztg., 32, 893 (1905); Wisley, J. ind. eng. chem., 8, 732 (1916).

³ Cp. Kossowicz, Österr. Ch.-Ztg. [2], 19, 160 (1916); Schweizer, Helv. chimica acta, 2, 167 (1919); Connstein u. Lüdecke, Ber., 52, 1385 (1919); Die Naturwissenschaften, 1919, стр. 403. Cp. также Eoff, ам. п. 1288398 (1917) и Eoff, Linder u. Beyer, J. ind. eng. chem., 11, 842 (1919). Cp. также Chem. trade J., 64, 385 (1919) и Sing, J. soc. chem. ind., 38, рефер., 175 (1919).

⁴ Г. п. 180668 (1906); фр. п. 352 750 (1905); cp. также Nivière, С. г., 156, 1628 (1913); Bull. soc. chim. [4], 13, 893 (1913); затем г. п. 254709 (1911) (нагревание в вакууме); г. п. 238341 (1908); г. п. 269657 (1912) (хлорирование паров глицерина); г. п. 201230 (1906) (применение хлористой серы); г. п. 229536 (1910) и ам. п. 1040323 (1912) (очистка разбавлением и нагреванием в вакууме при 40°—100°); англ. п. 21117 (1907) (полимеризованные смеси). О способах образования ср. например Smith, Z. f. ph. Ch., 92, 717 (1918); 93, 59 (1918).

⁵ Ann. chim. phys. [5], 17, 73 (1879).

⁶ Cp. также Nivière, там же.

⁷ Z. f. ph. Ch., 81, 249 (1913).

**а) Азотнокислый эфир глицерина (нитроглицерин)¹ $C_3H_5(ONO_2)_3$.
Фабрикация.**

Процесс нитрации, аппаратура² для отделения нитроглицерина от кислот, промывка, выделение нитроглицерина из отработанных кислот³, детально описаны у Гутмана «Di Industrie usw.», стр. 394⁴.

Кислоты для нитрации. Улучшение процесса получения⁵ нитроглицерина было достигнуто применением концентрированных кислот и более сильного охлаждения (15° вместо 20—28°). При этом достигнуто значительное повышение выхода⁶ в зависимости от чистоты глицерина; выход нитроглицерина достигает до 230%, а по Гофвиммеру (Hofwimmer)⁷, даже 235% от количества взятого глицерина, вместо самого высокого в 210—215% по старому способу, в то время как теоретический выход составляет 246,7%. Для больших производств выход необходимо принять в среднем от 225 до 228%⁸. Так как новый способ основан на применении концентрированных кислот, то его экономичность⁹ по сравнению со старым способом зависит от стоимости этих кислот. Впрочем, соотношение смешиваемых кислот с течением времени многократно изменялось¹⁰. Распространенным (до применения олеума) соотношение кислот в нитрационной смеси было примерно такое.

5 частей 96% серной кислоты,
3 части 94% азотной кислоты;

¹ Литература: Sobrero, (Pyroglycerin), Rép. chim. appl., 2, 400 (1860); Journ. Chim. médic., 38, 367 (1862); de Vrij, Tijdschrift voor wetensch. pharm., 2, 65 (1855); Journ. pharm. [3], 28, 38 (1855); A. Nobel u. Co., Dingl. p. J., 178, 349 (1865); Корр, С. г., 63, 189 (1866); его же, «Sur les applications de la préparation simplifiée de la nitroglycérine», Париж, 1868; Adriani, Ch. news, 17, 11 (1868); Mowbray, ср. Parmelee, Engineering, 6, 376 (1868) и Dingl. p. J., 246, 187 (1882); затем Girard, Millot et Vogt, С. г., 71, 688 (1870); Champion, там же, 73, 42 (1871); Z. f. Ch., 7, 350 (1871); Brüll, Вил. soc. d'encour. [3], 4, 572 (1877); Милрое, Proc. U. S. nav. inst., 5, 5 (1878); Scheiding, Z. f. ang. Ch., 1890, стр. 609; Guttman, Dingl. p. J., 284, 162 (1892); de Bechi, «Explosifs» в Wurtz, «Dictionnaire de chimie», 2 дополн., Париж, 1897, стр. 712; Escales, «Nitroglycerin und Dynamit», Лейпциг, 1908.

² Ср. также Kedesdy, «Sprengstoffe», Ганновер, 1909, стр. 113; для Англии ср. также The colliery guardian, 1909, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 126 (1910).

³ О введении выделения нитроглицерина, ср. Гёрнер, Chem. Ind., 31, 581 (1908).

⁴ Ср. также Soddy, Arms a. explos., 19, 107 (1911) (общие вопросы установки производства); затем: The colliery guardian, 1901, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 126 (1910) (оборудование и способ National Explosives Co., Ltd., London zu Hayle in Cornwall, с чертежами) Scheiding, Z. f. ang. Ch., 1890, стр. 609 (опасности при производстве).

⁵ Ср. также Nathan a. Rintoul, J. soc. chem. ind., 27, 193 (1908); Ch. news, 99, 138 (1909).

⁶ Kurtz, Ch.-Ztg., 3, 625 (1879); Hay, Trans. roy. soc., Edinburgh (1887), стр. 69; Nathan a. Rintoul, J. soc. chem. ind., 27, 193 (1908); Hehner, Arms a. explos., 16, 59 (1908). Görner, Ch. Ind., 31, 576 (1908) и 34, 307 (1911); Stützer, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 165 (1910); Soddy, Arms a. explos., 19, 38 (1911); Hofwimmer-Ch.-Ztg., 35, 1229 (1911); Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 50 (1912).

⁷ Ch.-Ztg., 36, 961 (1912); Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 36 (1913).

⁸ О причинах потери нитроглицерина при промывке, ср. Hofwimmer, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 361 (1919).

⁹ Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 23.

¹⁰ Ср. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 396 и 397; Blumen, J. amer. chem. soc., 17, 263 (1895).

лишь отдельные фабрики применяли более крепкие кислоты; тем не менее употреблялись 98% серная кислота и 95—96% азотная кислота¹. В новейшее время применяют вместо содержащей воду серной кислоты кислоту, содержащую 100% моногидрата и небольшой избыток ангидрида для «укрепления» азотной кислоты, так что смесь кислот содержит около 1,5% воды и на 3 части азотной кислоты около 4 частей серной кислоты.

На 1 часть глицерина берут в первом случае:

в Англии² 8 частей смеси кислот с содержанием до 5,9% воды;
» Германии³ 7,4 части » » » » 5,8% »

во втором случае:

6,13 частей смеси кислот с содержанием до 1,5% воды.

Гутман⁴ указывает, что обычная пропорция в первом случае:

7,27 части смеси кислот с содержанием 4,9% воды,

во втором случае:

6,09 части смеси кислот с 1,5% воды,

в то время, как Бюиссон (Buisson) предлагает 5,095 части смеси кислот, состоящих из

2,666 части олеума и

2,429 части азотной кислоты.

По Натану (Nathan) и Рентулю (Rintoul)⁵ необходимо, чтобы смесь кислот перед применением для нитрации глицерина отстоялась несколько дней в резервуаре; при этом осаждаются суспендированные частицы, так как в мутной кислоте нитроглицерин отделяется с трудом.

Отработанные кислоты благодаря содержанию в них нитроглицерина⁶ не укрепляются свежими кислотами, а подвергаются денитрации⁷. Это необходимо производить возможно скорее, так как хранение кислот может стать опасным, особенно при низкой температуре (ниже -15°), вследствие накопления постепенно выделяющегося нитроглицерина. В последнее время после выделения нитроглицерина стремятся снова применить отработанные кислоты⁸. Возможность применения отработанных кислот пироксилинового производства для производства нитроглицерина

¹ Cp. Görner, Ch. ind., 31, 576 (1908).

² Cp., напр., Nathan a. Rintoul, J. soc. chem. ind., 27, 195 (1908), затем: Arms a. explos., 16, 59 (1908), а также Soddy, там же, 19, 38 (1911).

³ Görner, Ch. Ind., 31, 576 (1908) и 34, 307 (1911).

⁴ Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 22 и 23.

⁵ Там же, стр. 197.

⁶ О способе безопасного отделения нитроглицерина cp. Szaffka, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 44 (1919).

⁷ Blumen, J. amer. chem. soc., 17, 263 (1895); Lenfatre, Mon. scient. [5], 3, 217 (1913); патенты: Poetsch, г. п. 29664 (1883) (Вытеснение при нагревании пропусканием горячего воздуха); Schröder, г. п. 32322 (1884) (глиняный котел с паровой рубашкой при пропускании SO₂ с воздухом). См. также нитроклечатка стр. 118, своска 5, особенно патенты: Schall, Z. f. Sch.-u. Sprst., 12, 57 (1917).

⁸ Г. п. 195231 (1904); англ. п. 2776 (1905).

вызывает сомнения, по крайней мере Гутман¹ полагает, что такие кислоты неблагоприятно влияют на стойкость нитроглицерина.

Способы нитрации. В Германии и Англии нитрация, сепарация и предварительная промывка производятся в одном и том же здании или в непосредственно прилегающих друг к другу зданиях, в то время как в САСШ нитрационная мастерская удалена от более опасного, содержащего одновременно до 4500 кг нитроглицерина помещения для разделения. Помещения удалены друг от друга примерно на 200 м и соединяются между собой жолобом, по которому нитроглицерин подается из нитраторов. Но такой жолоб представляет некоторую опасность, потому что в случае взрыва в одном из помещений детонация может передаваться из одного здания в другое. Кроме того в САСШ в отличие от других стран перемешивание смеси во время нитрации производится механическими мешалками вместо перемешивания воздухом. Аппаратура для промывания и фильтрации нитроглицерина обычно помещается в особых зданиях.

Фильтрование нитроглицерина через слой поваренной соли для удаления хлопьевидных примесей и обезвреживания применяется лишь в весьма редких случаях, так как оно вредно отражается на химической стойкости² нитроглицерина. В качестве фильтровального материала применяется войлочное сукно. Иногда фильтруют и через слой кальцинированной соды для удаления воды—способ, придающий нитроглицерину слабо щелочную реакцию, вследствие чего, видимо, повышается химическая стойкость нитроглицерина. В Waltham Abbey (Англия) для фильтрования пользуются губкой³.

В САСШ обыкновенно нитруют сразу около 500 кг глицерина, что соответствует около 1100—1200 кг (2500—2800 англ. фунт.) нитроглицерина; кроме того, употребляются нитраты и большей емкости. В Германии, согласно законодательным установлениям, нитруется в один прием не более чем 260 кг глицерина, в Англии по старому способу—около 230 кг (500 англ. фунт.); по новому—453 кг (1000 англ. фунт.); по Макнабу⁴—до 635 кг (1400 англ. фунт.).

На рис. 26 и 27 приведена схема нитрационной установки по эскизу Машиностроительного акционерного общества Гольцерн—Гримма.

В Англии в последнее время применяется измененный способ фабрикация нитроглицерина; он состоит в применении «способа вытеснения» Натана, Томсона и Рентуля⁵. Преимущества этого способа состоят в следующем:

- 1) в применении дымящихся кислот, благодаря чему увеличивается выход нитроглицерина, уменьшается количество кислот и повышается загрузка⁶,

- 2) в производстве нитрования и сепарации в одном и том же аппарате,

¹ Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 36.

² Cp. Nathan. Ch. news., 99, 152 (1909).

³ Nathan, там же, об опасности мути, cp. Dingl. p. J., 2 5, 525 (1885).

⁴ Cp. Ch. news., 109, 166 (1914).

⁵ Arms a. explos., 14, 90 (1906); J. soc. chem. ind., 27, 193 (1908); Ch. news., 99, 152 (1909); Lunge, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 393 (1906); «Treatise etc.», стр. 88; Bilitt, Le génie civil, 55, 266 (1909).

⁶ Англ. п. 6581 (1906); фр. п. 366593 (1906); ам. п. 841886 (1906).

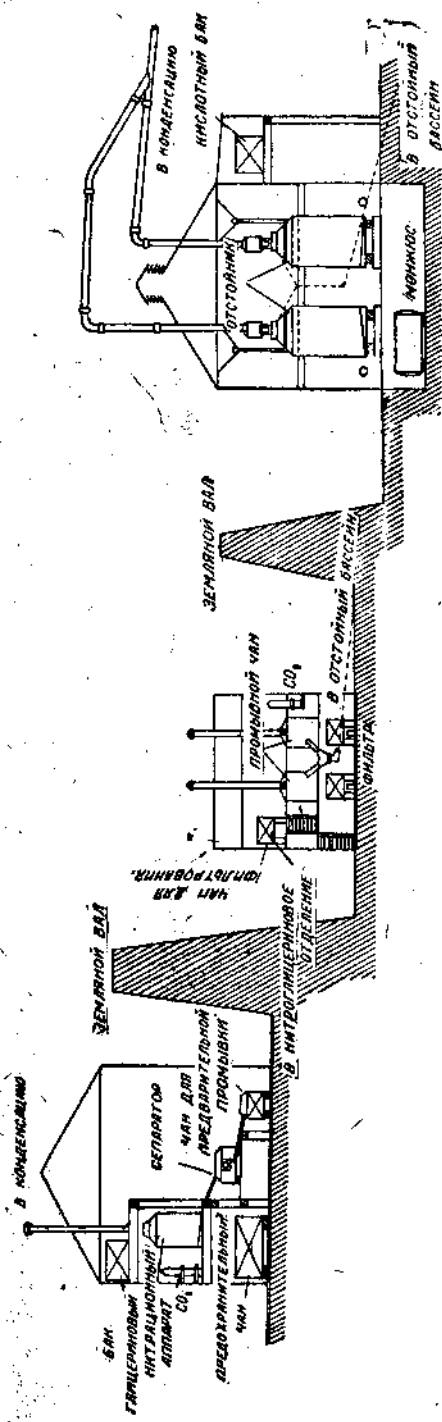
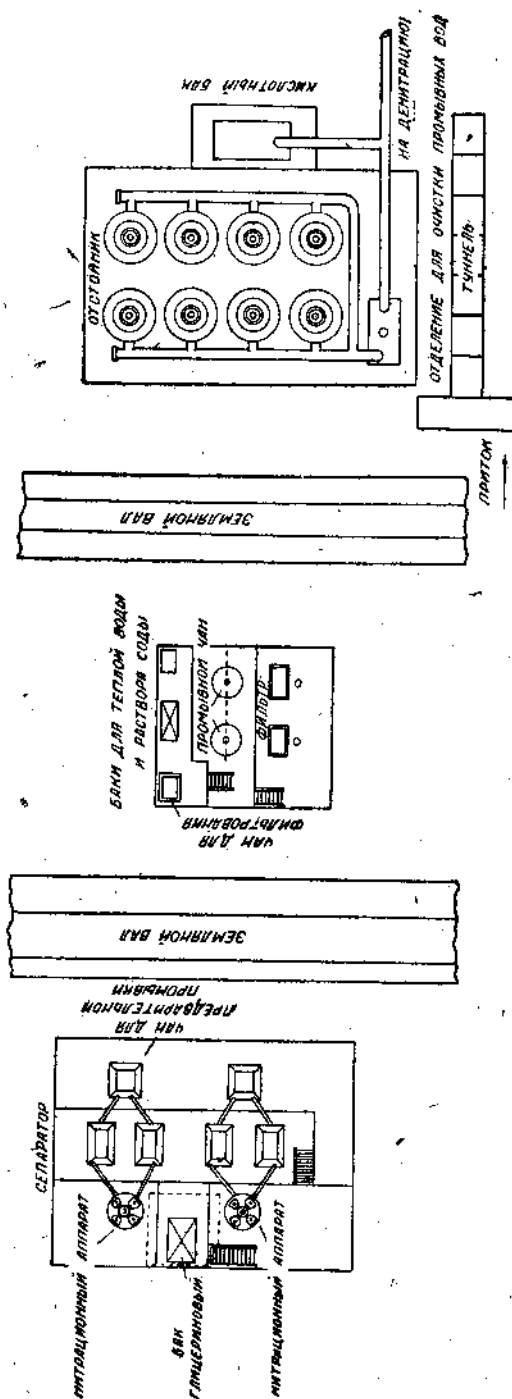


Рис. 26. Схема нитроглицеринового завода (продольный разрез).



3) в вытеснении нитроглицерина отработанными кислотами и тем самым в устранении кранов при сливании нитроглицерина,

4) в устранении последующего выделения нитроглицерина из кислот.

Кроме того, этот способ более гигиеничен.

Однако сепарация продолжается, по Гутману ¹, дольше, чем при старом способе; количество аппаратов то же, хотя последующего выделения глицерина и не производится.

Применяющийся при способе вытеснения аппарат для нитрации и сепарации ² представлен на рис. 28 и 29. Нитрационный сосуд *a* устроен подобно обыкновенному нитрационному аппарату и представляет сосуд

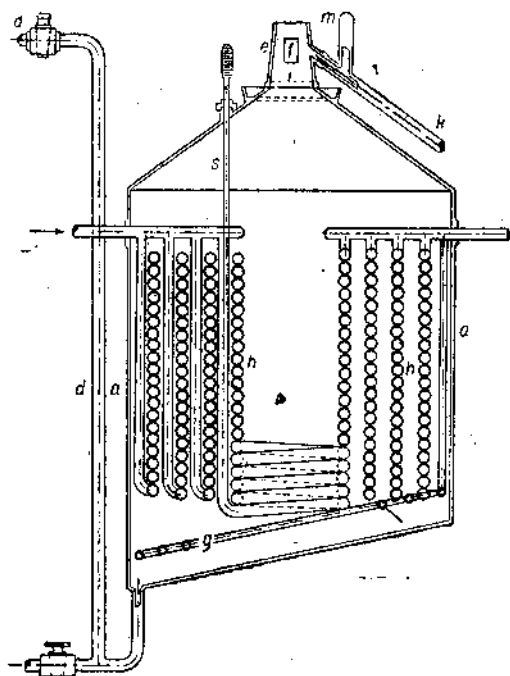


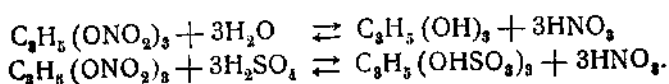
Рис. 28. Нитратор способа вытеснения (продольный разрез).

с наклонным дном, змеевиком *h* для подачи холодной воды, воздушным перемешиванием *g* и термометром *s*. Смесь кислот для нитрации подается в аппарат через трубу *d* в самой низкой части дна, между тем к крышке *e*—свищовому копаку, снабженному стеклянным окном *f* для определения уровня жидкости,—присоединяется вентиляционная труба *m* и сливная труба *k*, через которую готовый нитроглицерин может стекать в резервуар для предварительной промывки, когда уровень жидкости поднимается введением отработанных кислот (после нитрации и непродолжительного стояния). Труба для подачи кислот имеет три ответ-

¹ Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 27.

² Англ. п. 15933 (1901). Ср. также Göpner, Ch. Ind., 35, 8 и 140 (1912); Schmidt, там же, стр. 139.

вращается дальнейшее образование и выделение нитроглицерина вследствие действия имеющейся азотной кислоты на глицериносерную кислоту, когда отработанные кислоты имеют температуру 15°. Но следует заметить, что выделение нитроглицерина из отработанных кислот, а равно и выход при нитрации зависят от следующих обратимых реакций:



Кроме Англии, где он введен в Waltham Abbey и на частных заводах, этот способ применяется также в Бельгии и Италии¹.

Выделение нитроглицерина, которое часто происходит с трудом и влечет за собою значительное замедление производства, в новейшее время неоднократно пытались ускорить различными примесями. Особенно дей-

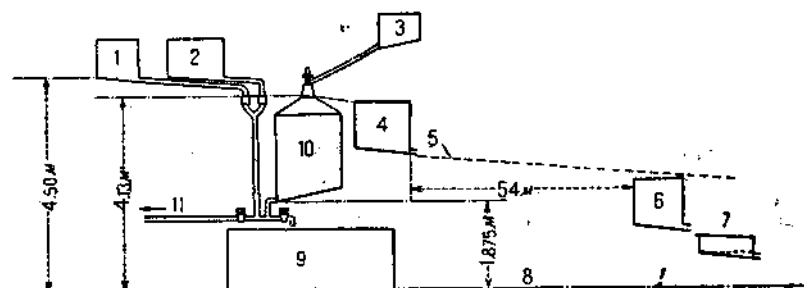


Рис. 31. Схема производства нитроглицерина по способу вытеснения.

1—отработанные кислоты, 2—свежие кислоты, 3—глицерин, 4—предварительная промывка, 5—желоб (1:120), 6—окончательная промывка, 7—фильтрация, 8—пол, 9—предохранительный бак с водой, 10—нитратор, 11—отработанные кислоты.

ствительными в этом отношении должны быть фтористые соединения² (например 0,002% фтористого натрия). Предложены также силикаты³ и жидкие углеводороды⁴ (например 0,5—2% парафина). Однако последней примеси приписывается возникновение нескольких катастроф⁵.

Перевозка нитроглицерина. Согласно Монрое и Киблеру (Kibler), в САСШ нитроглицерин транспортируется в замороженном состоянии и используется на подрывных работах для нефтяных колодцев⁶. Перевозка производится в трубах из жести диаметром 5—15 см и длиной в несколько метров, в вагоне.

Чтобы сделать безопасным этот почти недопустимый⁷ способ перевозки там, где он бывает необходим, нитроглицерин иногда смешивают

¹ Molinari et Quartieri, «Notices sur les explosifs en Italie», стр. 149.

² Ср. ам. п. 804817 (1904); англ. п. 20310 (1905); г. п. 181489 (1905); англ. пат. 14585 (1912); г. п. 283330 (1912).

³ Г. п. 249573 (1911); англ. п. 14586 (1912); г. п. 283330 (1912).

⁴ Англ. п. 13562 (1904); г. п. 171106 (1904).

⁵ Ср. Soddy, Arms a. explos., 19, 107 (1911).

⁶ Ср. также Witt, Prometheus, 21, 757 (1910).

⁷ Ср. также Brunswick, «Explosivstoffe», англ. перевод, Нью-Йорк стр. 263, 1912.

с ацетоном¹. Для этой же цели в качестве растворителя Нобель² предложил впервые метиловый алкоголь. Для извлечения нитроглицерина из этих растворителей к ним прибавляют воду, отделяют его, промывают 3—4 раза водою и фильтруют через асбест.

В заводском производстве нитроглицерин транспортируют на короткие расстояния по свинцовым или алюминиевым трубопроводам (см. стр. 142) или в гуттаперчевых и алюминиевых кружках.

Продукция. Фабрикация нитроглицерина приняла в последнее время весьма значительные размеры. Так, в САСШ³ производство нитроглицерина составляло:

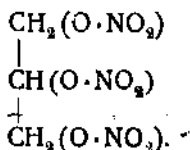
в 1902 г. 16 100 000 кг,
из них 1 640 000 кг пошло на рынок, а остальное количество переработано на динамиты,

в 1904 г. 23 600 000 кг и

в 1909 г. 45 000 000 кг нитроглицерина.

Свойства.

Химические свойства. Нитроглицерин имеет формулу строения



Химически чистый нитроглицерин—бесцветная, а технический продукт—более или менее окрашенная в желтый цвет маслообразная жидкость со слабым сладковатым запахом и сначала сладковатым, а затем жгучим вкусом.

Нитроглицерин почти нерастворим в воде; при 15° растворяется в воде около 0,13—0,16%⁴; также он трудно растворим в сероуглероде (0,8%), но растворяется в большей части остальных органических растворителей, особенно в метиловом алкоголе и бензоле (100%), в эфире, хлороформе, ледяной уксусной кислоте во всех пропорциях, в этиловом алкоголе и разведенной уксусной кислоте,—смотря по содержанию воды (в абс. алкоголе—до 25%). Кроме того, нитроглицерин растворим в жирных маслах, особенно растворим (в противоположность нитросоединениям)⁵ в феноле, толуоле, нитробензоле и т. д. и в серной кислоте⁶; в азотной кислоте—только при нагревании. По вопросу о растворимости нитроглицерина в смеси кислот различного состава и о весовых соот-

¹ Cp. Williams, Journ. Frankl. inst., 147, 208 (1899).

² Stinde, Hamb. Gewerbebl., 1866, № 21, no Dingl. p. J., 180, 491 (1866); Seely, Scient. amer., 14, 410 (1866); Ch. news, 14, 35 (1866); Kgl. Oberbergamt Dortmund, «Anweisung über Aufbewahrung usw.», Berggeist, 1868, № 1, no Dingl. p. J., 187, 269 (1868).

³ Ber. d. Zensusamtes in Washington, 1910, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 37 (1912).

⁴ Cp. Hay, Mon. scient., 27, 424 (1885); Will, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 373 (1908).

⁵ Cp. Girard a. Jooss, Mon. scient., 79, 684 (1913).

⁶ Tilberg, Oefvers. af akad. förh., 25, 75 (1868); J. f. pr. Ch., 105, 254 (1868); Hay, Trans. roy. soc. Edinburgh, 32, 67 (1887); Mon. scient. [3] 15, 424 (1885); Elliot, School mines quart., 4, 15 (1883).

ношениях между такими смесями, нитроглицерином и сульфоглицериновыми кислотами (см. выше) Натаном и Рентулом ¹ произведено детальное исследование.

Щелочи ², особенно в спиртовом растворе, омыляют нитроглицерин с образованием аммиака и цианистого водорода (Собреро), щелочных нитратов и нитритов, муравьинощелочных, уксуснощелочных и щавелевощелочных солей, альдегида и др. Еще энергичнее действуют сернистые щелочи ³. Труднее нитроглицерин реагирует с кислотами (соляной и серной). При кипячении с водой он частично омыляется.

О физиологическом (ядовитом) действии нитроглицерина, которое было известно уже открывшему его Собреро ⁴, Вейнбергом (Weinberg) ⁵ напечатано подробное исследование.

Летучесть. Нитроглицерин заметно улетучивается уже при 70°; во влажном воздухе—при еще более низкой температуре (20—40°), так как он улетучивается с водяными парами ⁶. Упругость пара, по Маршаллу (Marshall) ⁷ при 70° составляет 0,051 см., при 18°—0,001 мм ртутного столба, хотя это оспаривается Киаравилио (Chiaraviglio) и Корбино (Corbino) ⁸, согласно исследованиям которых упругость пара нитроглицерина при 25° менее, чем 0,00012 мм ртутного столба. Позднее Маршалль и Пис (Pease) ⁹, кроме того, дали упругость пара:

20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	93,3°
0,00025	0,00083	0,0024	0,0072	0,0188	0,043	0,098	0,29 мм.

Для определения летучести применялся вместо нитроглицерина порошкообразный кордит, сквозь который при определенной температуре протягивалось определенное количество воздуха. Из потери веса кордита и количества нитроглицерина, конденсированного из профильтрованного воздуха, были определены вышеупомянутые величины упругости паров нитроглицерина. Напротив, Киаравилио и Корбино ¹⁰ указывают на преимущество применявшегося ими ранее метода Лангмюра (Langmuir).

¹ J. soc. chem. ind., 27, 143 (1908).

² Tilberg, Hay, там же; Vignon a. Bay, Bull. soc. chim. [3], 929, 26 (1903); C. r., 135, 507 (1902); Silberrada. Farmer, J. ch. soc., 89, 1759 (1906); Berl u. Delpy, Ber., 43, 1421 (1910), а также указанная там литература.

³ De Vrij, Hay, там же; Bloxam, Ch. news, 47, 169 (1883) (сероводород и сернистые щелочи); Mills J. ch. soc., 17, 153 (1864) (иодистый водород); Beckers-hinn, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 2, 42 (1871) (озон).

⁴ Ср. также Schuchard Z. f. pr. Heilkunde u. Medizinalw. (1866), вып. 1 по Dingl. p. J., 180, 406 (1866); Вокорпу, Z. f. ang. Gh., 1897, стр. 337; Law, Trans. med. soc., 1889.

⁵ Диссертация, Геттинген, 1910 и Z. f. Sch. u. Sprst., 6, 427 (1911); ср. также приведенную там медицинскую литературу.

⁶ Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 7, Not. 117 (1876); Wehrhahn, Ch.-Ztg., 20, 706 (1896); Exler, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 35, 1147 (1904), ср. также Nystrom, Schmidts Jahrbücher, 137, 164, по Weinberg, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 431 (1911); Scoville, J. ind. eng. chem., 7, 1054 (1915) (прочность медицинских таблеток).

⁷ J. soc. chem. ind., 23, 157 (1905); J. ch. soc., 89, 1350 (1906) и Proc. chem. soc., 29, 157 (1913).

⁸ Gazz. chim. ital., 43, II, 390 (1913); Atti r. accad. Linc. Рим [3], 23, I, 37 (1914), 24, I, 247, 361 (1915), II, 120 (1915) (аннапатура); Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 156 (1915).

⁹ J. ch. soc., 109, 298 (1916).

¹⁰ Gazz. chim. Ital., 46, I, 368 (1916).

При медленном разложении нитроглицерина получаются такие же продукты, как и при разложении нитроклетчатки ¹ (см. стр. 135).

Отношение к нагреванию. Нитроглицерин не относится к числу весьма легко воспламеняемых веществ и спокойно сгорает ² в сравнительно больших количествах, если нет накопления тепла от экзотермических реакций разложения и от излучения или проводимости; напротив, там, где указанное обстоятельство имеет место, например, при горении в железных сосудах (особенно в значительных количествах), легко может произойти детонация.

При быстром нагревании до 180° (Нобель) ³ нитроглицерин детонирует с резким звуковым эффектом. При медленном осторожном нагревании, как это уже упоминалось, незначительные количества нитроглицерина могут испаряться, потому что вследствие поглощения теплоты перегрева и детонации не происходит, наблюдается только разложение с выделением красных паров или воспламенение. Этим можно объяснить отмеченное Шампионом ⁴ различное отношение нитроглицерина к высоким температурам, а в связи с этим и различные температуры (см. стр. 258), получающиеся при определении температуры вспышки. По общепринятому методу температура вспышки получается от 200 до 205°. По исследованиям Снеллинга (Snelling) и Шторма (Storm) ⁵ при определенной таким образом температуре бани температура самого нитроглицерина достигает 215—222°; разница получается от теплоты разложения нитроглицерина. Вместе с тем из вышеприведенных данных следует заключить, что при данных условиях уже при 180° скорость разложения нитроглицерина так велика, что наступает саморазогревание, а дальше—вспышка нитроглицерина.

Физические свойства. О свойствах нитроглицерина в последние годы появилось несколько ценных работ, особенно детально разъяснивших физические свойства.

Удельный вес химически чистого нитроглицерина найден автором равным 1,5995 (15°/15°). Эта величина весьма близка к ранее определенной Беккергинном (Beckerhinn) ⁶, 1,5991, а также к общепринятому уд. в. 1,60. В твердом состоянии нитроглицерин имеет, по Беккергинну, уд. в. 1,735 (4-10°), что согласуется с данными Моубрея (Mowbray) относительно уменьшения объема ($\frac{1}{12}$) при замерзании; но эти данные требуют проверки.

Показатель преломления нитроглицерина, по Марпману (Marpmann) ⁷, $[n]_D = 1,474$.

¹ Gladstone, Brit. assoc. rep., 1858, стр. 52 (notes and abstracts); Warren de la Rue u. Müller, Lieb. Ann., 109, 122 (1859).

² Nobel, Dingl. p. J., 177, 67 (1865), 180, 243 (1866).

³ Dingl. p. J., 178, 349 (1865); ср. также Hagen, Rep. anal. Chem., 6, 29 и 45 (1886).

⁴ С. г., 73, 42 (1871).

⁵ Bur. of mines, Techn. rap., 12, 1912; ср. также указанную там литературу, а также и прежде всего Turley, Berg.- u. hüttenmänn. Ztg., 1864, № 16; 1865, № 44, по Dingl. p. J., 171, 443 (1864); затем там же, 178, 349 (1865); Корр, С. г., 63, 189 (1866); Kern, Ch. news, 31, 153 (1875); Hagen, Rep. anal. Chem., 6, 45 (1886) и Wagn. Jahresber., 32, 331 (1886).

⁶ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 2 Abt., 73, 235 (1876); Wagn. Jahresber., 22, 481 (1876); ср. также Perkin, J. ch. soc., 55, 685 (1889).

⁷ Apoth.-Ztg., 7, 312 (1892).

По исследованиям автора¹, нитроглицерин имеет две точки затвердевания (две полиморфные разности). Для химически чистого нитроглицерина первая точка затвердевания $+2,1^{\circ}$, вторая $+13,2^{\circ}$. Для технического нитроглицерина эти точки лежат соответственно ниже. Низкоплавящаяся модификация более лабильна, она легко превращается в более высокоплавящуюся. Если точка плавления лабильной модификации нитроглицерина $+2,8^{\circ}$, то стабильной $+13,5^{\circ}$. Гибберт (Hibbert)², подтвердивший эти исследования, дает для точек затвердевания этих модификаций $+1,9^{\circ}$ и $+13,0^{\circ}$, для точек плавления $+2,0^{\circ}$ и $+13,2^{\circ}$.

Незначительные различия, обнаруженные обоими исследованиями, практически не имеют значения; они объясняются, при условии одинаково чистых продуктов, различными способами отсчета. Что касается температурного интервала между точкой затвердевания и точкой плавления, то таковой был наблюдаем даже для самых чистых веществ, когда за

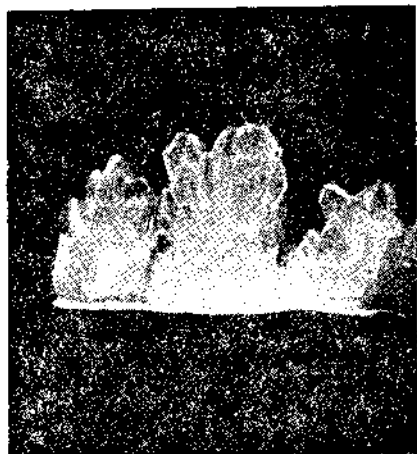
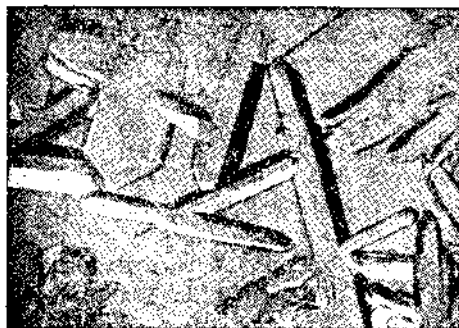


Рис. 32 и 33. Стабильная форма кристаллов нитроглицерина.

точку плавления принимается точка, при которой расплавилась вся масса. Интервал в действительности должен отсутствовать, но получается благодаря техническому способу ведения определения точек плавления и замерзания, так как окружающая среда в одном случае имеет более высокую, а в другом—более низкую температуру, чем температура испытуемого вещества. Положение обеих точек зависит, следовательно, от температуры окружающей среды. Но в то время как точка затвердевания при данных условиях у чистых веществ всегда строго определяется на $0,1^{\circ}$ ниже, точка плавления всегда получается в более или менее широких пределах, тем шире, чем более загрязнен продукт. В этом случае интервал между точками затвердевания и плавления становится больше. Некоторые другие физические свойства³, как-то: теплоемкость

¹ Kast, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 557 (1907); Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 225 (1906); ср. также, Nauckhoff, Tekn. tidsskrift, 40, 177 (1910); Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 124 (1911).

² VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 4, 37; Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 83 (1914).

³ О магнитном вращении, ср. Perkin, J. ch. soc., 55, 685 и 726 (1889); относительно точек кипения растворов нитроглицерина, ср. Hyde, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 4, 59.

(удельная теплота), скрытая теплота плавления и т. д., численно установлены впервые исследованиями Беккергинна¹, позже—более тщательно Наукгофом (Nauckhoff)², определившим, кроме того, кристаллизационную способность, и, наконец, Гиббертом и Фуллером (Fuller)³. По последним названным исследованиям, теплота плавления лабильной модификации составляет 5,2 кал, а стабильной—33,2 кал. Указанная большая разница в теплоте химической реакции является основанием высказанного автором (см. там же) взгляда, что возможность

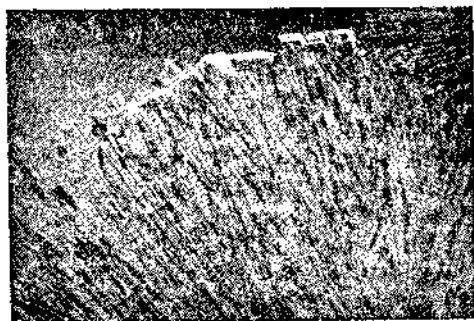


Рис. 34 и 35. Лабильная форма кристаллов нитроглицерина.

превращения лабильной модификации в стабильную влияет на чувствительность и безопасность обращения с замерзшим нитроглицерином.

Форма кристалла для стабильного продукта была установлена Флинком (Flink) (см. Наукгоф), для лабильного—Гиббертом⁴; первая (см. рис. 32 и 33) принадлежит к бипирамидальной ромбической, вторая—в триклинической системе (см. рис. 34 и 35).

Применение. Нитроглицерин производится ежегодно в постоянно из года в год возрастающих количествах для приготовления подрывных материалов, которые содержат от 4 до 92% нитроглицерина. Кроме

¹ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 2 Abt., 72, 759 (1875) и там же.

² Z. f. ang. Ch., 18, 11 и 53 (1905). Tekn. tidsskrift, 40, 177 (1910); Z. f. Sch.-u. Sprst., 6, 124 (1911).

³ J. amer. ch. soc., 35, 978 (1913); Z. f. Sch.-u. Sprst., 9, 87 (1914).

⁴ См. сноску 3.

того, нитроглицерин применяется для приготовления бездымного военного пороха, который применяется в отдельных странах (исключительно в Англии и Японии), в постоянно возрастающих количествах, но содержание глицерина в котором все более и более понижается.

Так, прежний английский кордит содержал 58%, баллистит 50%, в то время как современный кордит только 30%, а некоторые новые пороха содержат даже только 25% нитроглицерина.

В незначительных количествах он употребляется для медицинских целей.

б) Динитроглицерин $C_3H_5 \cdot OH(ONO_2)_2$.

Из азотнокислых эфиров глицерина динитроглицерин был приготовлен уже в 1865 г. Ликке (Licke) ², мононитрат—в 1879 г. Анрио ³. Однако данные о свойствах этих нитратов недостоверны. Впервые Миколайчак (Mikolajczak) ⁴ в 1903 г. приготовил динитроглицерин в большом масштабе и рекомендовал его как примесь к нитроглицерину, считая, что динитроглицерин в сравнении с нитроглицерином менее чувствителен, более стоек и не замерзает ⁵.

Получение. По Миколайчаку ⁶, 10 частей глицерина при охлаждении приливаются к 33 частям азотной кислоты (1,50), и смесь оставляется стоять продолжительное время. Затем разбавляют 10 частями воды и нейтрализуют избыток кислоты; динитроглицерин отделяется в виде масла, когда удельный вес раствора станет равным 1,58. Кислый раствор можно перевести прибавлением сернистого аммония в азотнокислый аммоний, что также можно достигнуть непосредственной нейтрализацией аммиаком ⁷ или углекислым аммонием ⁸.

По Виллю, Гаанену (Haanen) и Штереру (Stöhrer) ⁹, этот способ приготовления опасен, так как легко происходит разложение. Поэтому лучше нитровать ¹⁰ таким способом, как готовится нитроглицерин, беря разведенную смесь кислот (22,5 части HNO_3 , 67,5 части H_2SO_4 и 10 частей H_2O), которой берется 500 частей на 100 частей глицерина. Затем выделившийся нитроглицерин удаляется, раствор смешивается с эфиром, эфирный раствор нейтрализуется содою, и эфир отгоняется.

Другие способы основываются на денитрации нитроглицерина серной кислотой ¹¹, на получении из глицериносерной кислоты ¹² и на приготовлении из смеси ди- и тринитроглицеринов ¹³. Очищение должно производиться перекристаллизацией гидрата динитроглицерина (см. ниже) ¹⁴.

¹ Литература: Escalès, «Nitroglycerin usw.», стр. 39 и 180.

² Mitt. d. Hannov. Gew.-Ver. (1865), стр. 214, по Dingl. p. J., 179, 157 (1866).

³ Ann. chim. phys. [5], 17, 118 (1879).

⁴ Фр. п. 341911 (1904).

⁵ Glückauf, 40, 629 (1904); Schreiber, Der Bergbau, 17, № 45 (1904); Heile, там же, 20, № 35 (1907).

⁶ Ср. также Pütz, г. п. 225377 (1903).

⁷ Ам. п. 879899 (1908).

⁸ Г. п. 210558 (1908).

⁹ Ber., 41, 1110 (1908); Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 324 (1908).

¹⁰ Г. п. 181385 (1904).

¹¹ Г. п. 175751 (1094).

¹² Ср. Escalès, «Nitroglycerin usw.», стр. 182 и 184; англ. п. 21116 (1907).

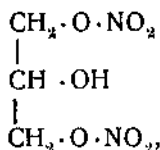
¹³ Mikolajczak, фр. п. 349078 (1904); англ. п. 27706 (1904).

¹⁴ Г. п. 210990 (1907).

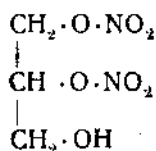
Свойства. Получение динитроглицерина значительно более хлопотливо, чем получение нитроглицерина. Промывка динитроглицерина вследствие растворимости его в воде весьма затруднительна, поэтому только с трудом удастся приготовить свободный от кислот стойкий продукт. Конечно, саморазложение происходит менее легко, потому что третья ненасыщенная гидроксильная группа в состоянии связать образующиеся окислы азота.

Подробное исследование динитроглицерина или чаще смеси обоих изомерных эфиров, одновременно образующихся при нитровании, произведены Виллем и др. По этим исследованиям, удельный вес смеси равен 1,47 при 15°. В сухом состоянии он не кристаллизуется еще при —38°. Под давлением 15 мм динитроглицерин перегоняется при 146°, почти не разлагаясь. В воде при 15° растворяется около 8%, при 50° растворяется 10%. С другой стороны, динитроглицерин гигроскопичен и поглощает из воздуха 3% влаги с образованием гидрата¹; далее он растворяется в разведенных серной и азотной кислотах, концентрированной серной кислотой он детонируется. В органических растворителях динитроглицерин растворяется подобно нитроглицерину; в бензоле, однако, растворим меньше, чем последний. Коллоидный хлопок динитроглицерином желатинируется весьма быстро.

Оба изомерных динитроглицерина можно отделить один от другого, если гидрат ($3C_3H_6O_7N_2 + H_2O$), содержащий 3% воды, подвергнуть кристаллизации. Тогда выкристаллизуется α -динитроглицерин *K*:



в то время как β -динитроглицерин *F*,



останется жидким.

Динитроглицерин *K* плавится при 26° и легко растворяется в воде и бензоле. При 40° он теряет кристаллизационную воду, так же как и жидкий гидрат *F*. Сухой динитроглицерин несколько менее чувствителен к удару, чем нитроглицерин, мало чувствителен и продукт, содержащий воду. При нагревании на голом огне динитроглицерин детонирует как и нитроглицерин.

Динитроглицерин не обладает отмеченными Миколайчаком выгодными свойствами, а гигроскопичность и растворимость в воде, равно как и высокая температура плавления гидрата, исключают вообще его приме-

¹ Ср. также Blochmann, Der Bergbau, 18, № 48 (1905).

нение в качестве примеси к порохам и значительно ограничивают его применение для приготовления взрывчатых веществ¹.

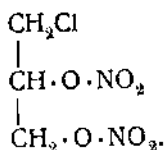
О свойствах мононитрата глицерина ср. вышеуказанную статью Вилля и др.

Аналогично динитроглицерину получен продолжительным нагреванием глицерина, содержащего диглицерин, тетранитродиглицерин², который предложен как средство для понижения точки замерзания нитроглицерина и присутствие которого в обыкновенном нитроглицерине влечет за собою, как предполагают, трудную замерзаемость некоторых сортов нитроглицерина (см. стр. 138).

в) Динитрохлоргидрин (моноклординитроглицерин, моноклординитрин) $C_3H_5 \cdot Cl(ONO_2)_2$.

Из всех средств, предложенных для приготовления незамерзающих динамитов, наибольшее значение получил только динитрохлоргидрин.

Динитрохлоргидрин впервые был получен Генри (Henry)³. Он имеет формулу



В качестве примеси к взрывчатым веществам он был впервые предложен Вольнеем (Völney)⁴, а как средство для приготовления пластических незамерзающих динамитов Немецким акционерным о-вом взрывчатых веществ⁵.

Фабрикация. Динитрохлоргидрин может быть получен нитрованием моноклоргидрина в отдельности или в смеси с глицерином совершенно таким же образом, как нитроглицерин. По нерастворимости в воде динитрохлоргидрин употребляется этому последнему настолько, что излишне разбирать его фабрикации и промывку.

Свойства⁶. В химически чистом состоянии динитрохлоргидрин представляет прозрачную, как вода, жидкость, более текучую, чем нитроглицерин. Технический продукт окрашен в желтоватый цвет. Он обладает слабым эфирным запахом и тем же физиологическим действием, как и нитроглицерин.

¹ Ср. также Guttman, Ch.-Zeitschr., 5, 175 (1905); Hupfer, Der Bergbau, 20, № 43 (1907) и в противоположность этому Volpert, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 168 (1906); Schüpphaus, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 405 (1909).

² Wohl, г. п. 58957 (1890); Will u. Stöhrer, VI intern. Congr. für angew. Chem., Рим, 1906, 2, 549; Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 231 (1906); г. п. 181754 (1906); англ. п. 6314 (1906).

³ С. г., 70, 850 (1870); Ber., 3, 347 (1870); Lieb. Ann., 155, 165 (1870).

⁴ Ам. п. 24949 (1881); ср. также Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 456 (1909); 5, 361 (1910).

⁵ Г. п. 183400 (1904); бельгийск. п. 185513 (1905); ср. также Westf.-Anh. Sprengst.-Akt.-Ges., бельгийск. п. 182706 (1904); швейц. п. 40469 (1907).

⁶ Ср. также фр. п. 352750 (1905); Röwer, VI intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 511; Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 229 (1906); Hupfer, De. Bergbau, 20, № 43 (1907).

В органических растворителях динитрохлоргидрин растворяется, но он нерастворим в воде и кислотах; смешивается с нитроглицерином и желатинирует коллоидный хлопок подобно последнему.

При продолжительном нагревании в пробирке он начинает разлагаться при 140—145° с образованием красных паров, при 160—170° он начинает перегоняться и, подобно нитроглицерину, вспыхивает при 190—205°. При воспламенении он не детонирует, так что даже значительные количества динитрохлоргидрина, укупоренные в жестяные коробки, сгорают в огне без взрыва¹. Этим он существенно отличается от нитроглицерина, что и служит в Германии, основанием для допущения его к перевозкам по железным дорогам. По опытам автора, он перегоняется при 145° без разложения под давлением 60 мм; под давлением 20 мм он перегоняется при 131°; под давлением 16 мм—около 100° но со слабым разложением.

Удельный вес при 15°, по определениям автора, лежит в пределах между 1,538 и 1,543, смотря по чистоте.

К удару он менее чувствителен, чем нитроглицерин, при этом в обращении он выгодно отличается и тем, что относительно текуч, вследствие чего разливается тонким слоем и легко воспринимает удар. Автор нашел, что при ударе взрываются:

	Падающий груз 2 кг	Падающий груз 10 кг
Нитроглицерин (жидкий)	при 4—10 см	2 см высоты падения
» (затвердевший)	15 »	3 » »
Динитрохлоргидрин (жидкий)	10—20 »	8—10 » »
75% гурдинамит из нитроглицерина »	8 »	2 » »
75% гурдинамит из дихлоргидрина »	15—30 »	6—8 » »

Но в то время как нитроглицерин детонирует с очень сильным эффектом, при динитрохлоргидрине наблюдается воспламенение со слабым потрескиванием совсем незначительной части. Гурдинамит из динитрохлоргидрина также взрывает с более слабым шумом, чем таковой из нитроглицерина.

При испытании чувствительности к удару установлено, что динитрохлоргидрин оказывается относительно менее чувствителен к тяжелым падающим грузам, чем к легким. Это объясняется тем, что жидкость короткий удар меньшего веса выдерживает труднее.

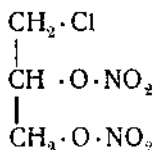
При испытании в нормальном свинцовом цилиндре было найдено, что

75% гурдинамит из нитроглицерина дает выше 300 см³

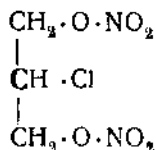
75% гурдинамит из динитрохлоргидрина дает выше 235 см³.

Технический динитрохлоргидрин содержит два изомерных продукта:

Динитро-α-хлоргидрин



Динитро-β-хлоргидрин



¹ Cp. Lenze, VI intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1907, 2, 543.

в различных количествах, в результате чего точка его затвердевания и замерзаемость различны. Это служит причиной того, что он еще труднее замерзает, чем нитроглицерин, и практически, особенно в смеси с нитроглицерином¹, может быть рассматриваем как незамерзающий. О степени понижения точки замерзания нитроглицерина от примеси динитрохлоргидрина автором были поставлены исследования с относительно чистым динитро- α -хлоргидрином (точка затвердевания $+1,6^\circ$). Оказалось, что примесь 10—12% динитрохлоргидрина понижает температуру замерзания приблизительно на $4-6^\circ$, а примесь 30%—приблизительно на $10-12^\circ$. Но при более значительном количестве примеси смесь приобретает свойства теста, и полное отвердевание наступает лишь при еще более низкой температуре.

Самый чистый приготовленный автором² динитро- α -хлоргидрин при уд. в. 1,541 имел точку затвердевания $+5^\circ$. Другие продукты имеют точку затвердевания, опускающуюся до $-4,5^\circ$. При этом чистота, как это следует из вышеуказанного сопоставления (табл. 8), отличалась несущественно от высокоплавящегося. Вымораживанием был получен даже продукт с точкой затвердевания -11° , в то время как соответствующий ему твердый продукт имеет температуру затвердевания $+3,9^\circ$. По сопоставленным в табл. 8 результатам точка затвердевания самого чистого динитро- α -хлоргидрина в соответствии с самой высокой точкой плавления должна находиться около $+7,1^\circ$.

ТАБЛИЦА 8

Точки затвердевания динитрохлоргидрина

Сорт	Исходный материал (хлоргидрин)		Продукт (динитрохлоргидрин)				
	уд. вес	хлор (теорет. 32,09%), %	уд. вес	хлор (теорет. 17,71%), %	азот (теорет. 13,97%), %	точка затверде- вания	точка плавления
I	1,327	30,79	1,543	16,85	13,95	$+3,5$ до $+4,0$	$+6,5$
II	1,327	31,73	1,541	17,54	13,79	$+5,0$	$+7,0$ до $+7,1$
III	1,331	32,64	1,538	17,67	13,78	$-4,5$ до $-4,6$	$-1,6$ до $-0,6$
IV	—	31,83	1,540	17,29	13,83	$+2,8$ до $+3,5$	$+5,6$ до $+5,8$
III	—	—	Жидкий продукт, выделен- ный из III			ок. -11	—
	—	—	Твердый продукт, выделен- ный из III			$+3,9$	—

¹ Kast, «Anleitung usw.», стр. 972.

² Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 226 (1906) и новейшие исследования.

При детонации динитрохлоргидрин образует соляную кислоту, поэтому из гигиенических соображений к уже готовым взрывчатым веществам (с динитрохлоргидрином) следует прибавлять такие вещества, которые могли бы связать эту кислоту. Это достигается щелочным нитратом (натронным). Этой примесью, вводимой и по другому соображению (как носитель кислорода), достигается повышенная безопасность в присутствии рудничного газа вследствие образования хлористого натрия.

Другой нитропродукт дихлоргидрина—мононитродихлоргидрин $C_3H_5(ONO_2) \cdot Cl_2$ —был предложен, как и динитрохлоргидрин¹ в качестве примеси к нитроглицериновым взрывчатым веществам². Этот продукт, также полученный впервые Генри (см. там же), имеет, по исследованиям автора, уд. в. 1,460 при 15°. Это более легко подвижная жидкость, чем динитропродукт, вследствие чего для предотвращения эксудации прибавляется к взрывчатому веществу только в незначительных количествах. При нагревании он разлагается подобно динитрохлоргидрину и вспыхивает при 215°. Под давлением в 30 мм он перегоняется без разложения при 110°; при 20 мм давления точка кипения равна 98°.

г) Другие суррогаты нитроглицерина.

Кроме нитрохлоргидринов, как суррогаты, заменяющие нитроглицерин, пригодны нитрованные смеси сахара-сырца (см. стр. 137) и глицерина³. Они применялись в САСШ вследствие высоких цен на глицерин и готовились в больших количествах. Нагревание смеси из глицерина и сахара в отношении 80:20, т. е. в таком отношении, которое отвечает растворимости сахара в глицерине, сопряжено с некоторыми затруднениями вследствие плохой отделяемости при промывании; кроме того, достигаемое уменьшение глицерина не превосходит 10% вследствие потерь в выходе.

Затем были исследованы, особенно Вендером (Vender)⁴, свойства нитратов глицериновых эфиров органических кислот⁵ (муравьиной кислоты, уксусной кислоты), нитроформинов и нитроацетинов, с целью получения незамерзающих нитроглицериновых взрывчатых веществ.

Здесь должны быть упомянуты также нитрованные фенильные эфиры глицерина⁶, как соединения пикриновой кислоты и нитроглицерина. Едва ли они получают практическое значение, так как они, как можно предположить, недостаточно стойки.

¹ Англ. п. 17891 (1906).

² Г. п. 197404 (1935)

³ Англ. п. 2836 (1911); ам. п. 1149487 (1915); Björkman, англ. п. 2483 (1880) (глицерин и глюкоза).

⁴ VI intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 582; Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 21 (1907); г. п. 209943 (1906); англ. п. 9791 (1906); фр. п. 372267 (1906); швейц. п. 50836 (1910); ам. п. 1029519 (1912), а также Schürpphaus, там же.

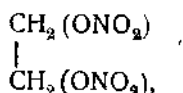
⁵ О применении ненитрованных сложных эфиров, ср. Schürpphaus, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 406 (1909), а также Vender, там же, стр. 456.

⁶ Г. п. 294813 (1914).

Другие нитрованные спирты.

Гликольнитраты.

С большим успехом, чем органические глицериновые эфиры, были предложены и исследованы гликольнитраты (нитрогликоли) как примеси взамен нитроглицерина¹. Речь идет, главным образом, об этиленгликольдинитрате («нитрогликоль»)²,



который по своим свойствам близко подходит к нитроглицерину, но обладает, в сравнении с этим последним, тем недостатком, что трудно отделим при фабрикации и более летуч, отчего, выход уменьшается, а нежелательное физиологическое действие возрастает³. С точки зрения взрывной техники имеет значение то обстоятельство, что его удельный вес составляет только 1,49 при 15° (1,48 при 8°)⁴. Количество энергии, отвечающей полному сгоранию при том же весе, несколько более, чем у нитроглицерина. Он замерзает труднее, чем нитроглицерин.

Нитрованные высшие спирты. —

Кроме двухатомного спирта гликоля и трехатомного глицерина были испытаны в нитрованном виде взрывчатые свойства ближайших высших гомологов, так, например, эритриттетранитрат («нитро-эритрит»)⁵ $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$, пентаэритриттетранитрат (нитропентаэритрит)⁶ $\text{C}(\text{CH}_2)_4(\text{ONO}_2)_4$ и маннитгексанитрат (нитроманнит)⁷ $\text{C}_6\text{H}_8(\text{ONO}_2)_6$. Но из этих трех нитратов только второй может иметь некоторую перспективу на применение⁸, так как пентаэритрит относительно просто получается⁹ конденсацией формальдегида и ацетальдегида с известью в присутствии большого количества воды, и нитрат в противоположность двум другим достаточно стоек и нечувствителен. При

¹ Ср. Le Sueur, Journ. ind. eng. chem., 6, 241 (1914). Относительно замещенных гликолей (азотнокислый бутиленгликоль) ср. Hibbert, ам. п. 1008333 (1911); англ. п. 4099 (1911).

² Непгу, Ann. chim. phys. [4], 27, 253 (1872); Champion, С. r., 73, 571 (1871) (приготовление и свойства); г. п. 179789 (1904); 300122 (1916); Mém. poudr. salp., 16, 72 и 214 (1911/12); 17, 175 (1913/14); Hough, ам. п. 1206223 (1916) (приготовление и свойства); Hibbert, Chem. a. met. eng., 19, 571 (1918) (преимущества).

³ О свойствах исходных материалов (этиленгликоль), ср. Chem. techn. Wochenschr., 1917, стр. 253. О получении из нефти крекинг-процессом ср. Hibbert, там же.

⁴ Непгу, там же. О вращении плоскости поляризации ср. Perkin, J. ch. soc., 55, 726 (1889).

⁵ Stenhouse, Lieb. Ann., 70, 226 (1849); Liebeck, г. п. 110289 (1898); англ. п. 27397 (1898).

⁶ Г. п. 81664 (1894); Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 3, 13 (1896); Ritter v. Herz, англ. п. 11, 8, 9 (1913); Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 182 (1916).

⁷ Domonte et Ménard, С. r., 24, 89, 390 (1847); Strecker, Lieb. Ann. 73, 59 (1850); Соколов, Бер., 12, 688, 698 (1879); Wigner, Бер., 36, 956 (1903).

⁸ Г. п. 265325 (1912).

⁹ Ср. Tollens u. Wigand, Lieb. Ann., 265, 319 (1891); г. п. 81664 (1894).

нагревании до 50° он не обнаруживает в течение 10 дней никакой потери веса.

Нитроманнит по своим взрывчатым свойствам для техники был испытан Бертело¹, Сарро и Вьелем². Вследствие своей легкой способности к детонации и своих свойств уже Соберо рекомендовал его взамен гремучей ртути в ударных составах³.

II. БЕЗДЫМНЫЕ ПОРОХА.

Общие сведения.

Применяющиеся в настоящее время во всех странах бездымные пороха состоят главным образом из органических нитратов, из которых нитроклетчатка является по существу главной основой всех бездымных порохов. Неоднократные попытки⁴ ввести в практику бездымные пороха другого состава, как, например, пикриновые пороха из пикратов, именно из пикрата аммония и различных селитр, не увенчались успехом вследствие большой бризантности.

С большим успехом применялся⁵ в свое время (1890) в австрийском флоте аммиачный порох из аммиачной селитры и угля⁶. Введение пироксилинового пороха и некоторые отрицательные качества (гигроскопичность и трудная воспламеняемость) этого пороха вывели его из употребления. Только в период мировой войны в Германии на основании детальных опытов военной испытательной комиссии (Militärversuchsammt), ведшихся по настоянию Бергмана, удалось устранить химические и баллистические затруднения, встречавшиеся при применении аммиачного пороха. Побудительной причиной для введения в употребление этого пороха была колоссальная потребность в сырье для бездымных порохов. Главными положительными качествами его являются низкая температура горения и вследствие этого незначительное разъедание канала орудия при стрельбе, а также способность давать меньшее дульное пламя; главный недостаток—большая гигроскопичность⁷, с которой однако возможно бороться соответствующей укупоркой и снаряжением. Фабрикация его производится аналогично дымному пороху, тесным смешением составных частей на бегунах, или он изготавливается подобно рапиту (см. стр. 110), или наконец распылением влажной массы в токе подогретого воздуха (см. стр. 291).

В Германии во время войны приготавливалось до 3000 т в месяц аммиачного пороха.

Нитраты крахмала (см. стр. 137), неоднократно предлагавшиеся для приготовления бездымных порохов или в качестве основной массы пороха,

¹ Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 204.

² Mém. poudr. salp., 2, 126 (1884—1839).

³ С. г., 25, 121 (1847).

⁴ Ср., между прочим, Abel, Ch. news, 61, 142 (1890).

⁵ Ср. Knobloch, «Die Munition d. k. u. k. Land- u. Schiffsart. in Tabellen» Пола, 1895, табл. 2; Grotowski, Mitt. Art- u. Gen.-Wes., 45, 638 (1914).

⁶ Ср. Mayr, «Berichte über Ammonpulvererzeugung», Феликсдорф. 1896 и Вена, 1897; Z. f. Sch- u. Sprst., 2, 401 (1907); Escales, «Das Schwarzpulver», Лейпциг, 1904, стр. 112; Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seewes, 37, 33 (1909). Г. п. 303370 (1917). Ср. также г. п. 303979 (1917) (примесь пека).

⁷ Ср., между прочим, Noble, «Artillery and explosives», Лондон, 1906, стр. 424.

или в виде добавки к нему, оказались непригодными для этой цели ввиду незначительной стойкости этих продуктов. В эту область не внесла никаких изменений даже мировая война.

По своему назначению бездымные пороха разделяются на военные¹ и охотничьи. Последние по своим свойствам приближаются к военным учебным (Exerzier-) и холостым (Manöverpulver) порохам.

Охотничьи и другие близкие к ним пороха отличаются от военных порохов главным образом физическими свойствами. Вследствие слабой нарезки канала охотничьего оружия от охотничьих порохов требуется большая бризантность, чем от собственно военных порохов (холостой порох кроме того назначается для производства звукового эффекта).

Спортивные огнестрельные припасы (Die Ziel- und Flobertmunition), строго говоря, нельзя относить к порохам, так как от них, в отличие от холостого пороха, требуется, чтобы небольшой заряд при возможно малом звуковом эффекте давал большую работу. Эти пороха содержат главным образом бризантные взрывчатые вещества (гремучертугные и другие составы) и по составу приближаются к ударным составам.

Свойства.

Бесспорная заслуга Вьеля² состоит в том, что он научным путем установил, каким требованиям должна удовлетворять нитроцеллюлоза, применяющаяся в виде пороха, между тем как все ранее производившиеся неоднократные попытки применения как желатинированной³, так и нежелатинированной⁴ нитроцеллюлозки не имели успеха. В том виде, в каком

¹ Литература: Lepsius, «Das alte und das neue Pulver», Берлин, 1891; Castner, «Das Schiesspulver usw.», Берлин, 1892; Coraliys, «Les explosifs» Париж и Лимож, 1892; Pouteaux, «La poudre sans fumée et les poudres anciennes», Париж, 1893; de Bechi, «Explosifs» в сочинении Wurtz, «Dictionnaire de chimie», 2-е дополн., Париж, 1897, стр. 732; Bernadou, Proc. U. S. nav. inst., 23, 493 (1897) и 24, 25 (1898); его же, «Smokeless powder, nitrocellulose etc.», Нью-Йорк, 1901; Auzenat, «Le spectateur militaire», 43, 289 (1901); Barral, «Grand encyclopédie Paris», 27, 477; Sanford, «Nitroexplosives», Лондон, 1906; Exler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 85 (1906) (требования, отличия); Engineering, 73, 563 (1902); 91, 124 (1911) (патенты Hiram Maxim'a); Florentin, La technique moderne, 5, 1 и 57 (1912); Bravetta, Rivista art. e gen., 29, 5 (1912) июль-авг.; D. Berthelot, Mém. soc. ing. civ. de France [7], 65, 1, 771 и 41, 395 (1912); Monis, «La poudre B et la marine nationale», Париж, 1912, стр. 144; Cabart-Danneville, «La poudre de la guerre et de la marine en France et à l'étranger», Париж, 1912; Buisson, «Le problème des poudres», Париж, 1913; Ziegler, Kriegstechn. Zeitschr., 16, 145 (1913).

² Mém. poudr. salp., 3, 9 (1890) (poudre de guerre) и стр. 13 (poudre de chasse). О порохе, предшествовавших порохоу Вьеля ср. Abel, Ch. news, 61, 142 (1890); Guttmann, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 48; Sainçaire, «L'invention de la poudre sans fumée en 1870», Париж и Нанси, 1912. О нитроглицериновых порохе, ср. Häussermann, «Alfred Nobel und die Erfindung der Nitroglycerinpulvers», Штутгарт, 1904.

³ Ср. опыты Шёнбейна и Отто по Romocki, «Geschichte usw.», 2, 119; Séguier et Clerget, C. r., 23, 862, 906, 1047 (1846); Susane et de Mézières, там же, стр. 874; Pelouze, там же, стр. 1022; затем Arch. f. Off. d. preuss. Art.- u. Ing.-Corps, 20, 242 (1846); Pelouze et Maurey, C. r., 59, 363 (1864); Séguier, там же, стр. 373; Abel, Brit. assoc. rep., 1863, no J. soc. arts, 11, 715, (1863); Proc. roy. soc., 13, 204 (1864); Ch. news, 10, 161 (1864); англ. n. 1102 (1865); Ch. news, 14, 19 и 20 (1866); Révy, англ. n. 1300 (1865); Darapsky, Dingl. p. J., 175, 451 (1865) (нитроцеллюлозка из древесины); Krieg, Z. d. Ver. deutsch. Ing., 12, 584 (1868); Rohue, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 124 (1907).

⁴ Ср. напр., Nobel, фр. n. 186801 (1887); Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 8 (1918).

она получается после нитрации, нитроклетчатка слишком брызганна, вследствие чего развивающееся при горении давление может превзойти прочность оружия. Только превращение нитроклетчатки путем желатинизации в вязкую массу, доступную механической обработке и вместе с тем имеющую способность при сильном прессовании принимать любую форму, дало возможность так регулировать горение, что оно протекает относительно медленно (концентрическими слоями) и не носит характера детонации, при которой волнообразные колебания проникают в самое вещество. Уменьшая или усиливая прессование, можно изменить в некоторых пределах физические свойства такой нитроклетчатки. Коллоидальное, физически однородное состояние делает желатинизованную нитроклетчатку, в отличие от кристаллических и физически неоднородных веществ (ароматические нитросоединения и дымный порох), особенно стойкой в отношении возрастающих давлений, развивающихся в канале оружия. Во время горения порох почти сохраняет свою первоначальную форму, не распадается на мелкие частицы, в результате чего происходит быстрое и ускоренное горение¹ его.

Придавая зерну определенную форму и подвергая его специальной химической обработке, можно еще далее регулировать скорость горения пороха и получить так называемое прогрессивное горение, т. е. достигнуть того, чтобы во время движения снаряда в канале орудия с увеличением заснарядного пространства соответственно увеличивалась и скорость горения пороха. Означенное возможно осуществлять в самых широких пределах вследствие того, что порох обладает вышеуказанной способностью равномерного горения и вследствие его большой механической устойчивости. Поэтому бездымный порох в большей степени, чем дымный, обладает способностью подходить к различному оружию и нарастание давления у него при взрыве (стр. 46) приближается к теоретическому.

Относительно влияния формы зерна на скорость горения следует отметить, что горящая поверхность пластинчатого и кубического пороха постоянно убывает, у трубчатого пороха остается всегда постоянной.

Незначительное дымообразование², каковым признаком отличаются эти пороха от дымных порохов, не имеет значения по сравнению с баллистическими преимуществами бездымных порохов; в настоящее же время для скорострельного военного оружия это качество стало безусловно необходимым. Дымообразование у бездымных порохов без примесей выражается в образовании легкой рассеивающейся дымки конденсировавшихся водяных паров, и оно тем сильнее, чем больше в порохе неорганических солей, а также других не вполне сгорающих примесей. Дымообразование особенно усиливается, когда эти примеси вводятся в качестве пламегасителей.

В современных условиях ведения войны все более и более предъявляется требование, чтобы при стрельбе получалось возможно малое первичное и вторичное пламя у дула оружия, так как пламя ночью, а дым днем выдают расположение войск. Первичное пламя (Feuer aus

¹ О влиянии распада бездымного пороха, ср. Engineering, 90, 562 (1910).

² О влиянии бездымного пороха на боевые действия, ср. Baumgarten-Ollivier, Rev. d'art., 39, 235 и 441 (1891/92).

der Mündung) получается от сгорания самого пороха, вторичное пламя (Mündungsfeuer) образуется вследствие последующего сгорания горючих газов взрыва, после смешения их с воздухом (см. стр. 90).

Следующим преимуществом бездымного пороха по сравнению с дымным является то, что влажность не изменяет его химического состава, но зато на баллистических его свойствах в гораздо большей степени сказывается влияние ¹ температуры ² и влажности ³, чем у дымного пороха ⁴.

Точно так же стойкость при высоких температурах у бездымного пороха меньше, чем у дымного. В то время как этот последний имеет практически постоянную стойкость, первый изготовляется из относительно легко разлагающихся веществ, требующих специальных мероприятий при изготовлении и хранении.

О развитии баллистических свойств пехотного оружия ⁵ и артиллерийских орудий можно судить по приводимым таблицам 9 и 10 ⁶.

Сорта порохов, примеси.

По внешнему виду пороха ⁷ делятся на зеренные, дисковые, ленточные, шнуровые (английский кордит, итальянский филит), трубчатые, кольцеобразные, кубические, пластинчатые ⁸ и т. д.; крупнозернистые сорта применяются для орудий, мелкозернистые для ручного оружия. Разнообразие порохов еще увеличивается тем, что для каждого рода оружия применяется специальный сорт пороха.

По роду применяемых желатинизаторов, пороха на основе нитроклетчатки можно разделить на 3 группы: чисто пироксилиновые пороха, нитроглицериновые пороха, состоящие из нитроклетчатки и нитроглицерина, и пороха, состоящие из нитроклетчатки и ароматических нитропроизводных (моно-, ди- и тринитробензола, толуола, нафталина и т. д.), каковы пластоменит ⁹, американский индюрит ¹⁰ и т. д. ¹¹.

Особую группу бездымных порохов составляют так называемые смешанные пороха, не желатинированные и полужелатинированные. Они представляют собой по большей части смеси нитроклетчатки с селитрами, употребляются в зерненной форме и пропитаны крахмалом или другими клеящими веществами или желатинированы только с поверхности. По свойствам эта группа приближается к дымным порохам.

¹ Ср., между прочим, Exler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 376 (1908).

² Ср., между прочим, Cranz u. Rothe, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 330 (1908).

³ Для охотничьего пороха, ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 113 (1908).

⁴ Ср. особенно Riensberg, Kriegstechn. Zeitschr., 19, 118 (1916).

⁵ Ср. также Rohne, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 18 (1906).

⁶ Обстоятельные данные о размерах оружия и снарядов (нарезка и т. п.), ср. Keller, Kriegstechn. Zeitschr., 18, 119 (1915); Gohlke, Schuss u. Waffe, 10, 280 (1917).

⁷ Ср. рисунки и чертежи в «Schuss u. Waffe», 1, 6 (1907).

⁸ Ср., между прочим, фр. п. 478600 (1916).

⁹ Г. п. 56946 (1899); Wille, «Plastomelit», Берлин, 1898; ср. также г. п. 55651 (1889).

¹⁰ Мурroe, J. amer. ch. soc., 18, 819 (1896); англ. п. 580 (1893); ам. п. 489684 (1893).

¹¹ О классификации порохов и требованиях к ним, ср. Aspinwall, J. soc. chem. ind., 19, 315 (1900). В последнем отношении ср. также Williams, J. Frankl. inst., 151, 194 (1901).

В чисто пироксилиновых порохах желатинизатор (после желатинизации и придания пластичности возможно полное удаляется, так как из-за своей летучести он может вызвать изменение баллистических свойств пороха; у других сортов желатинизатор (нитроглицерин и нитросоединения, кроме нитробензола в индюрите) остается существенной составной частью в порохе. Ацетон, применяемый для лучшей желатинизации низкопроцентных и пироксилиново-нитроглицериновых порохов (кордита) впоследствии также удаляется¹.

Примеси. Для придания порохам специальных свойств, увеличения или уменьшения скорости горения, понижения температуры горения, уменьшения выгорания канала оружия (см. стр. 89), устранения дульного пламени, придания стойкости при хранении и т. д. в бездымные пороха прибавляются различные примеси. В охотничьи пороха примеси добавляются чаще, в военные пороха—реже и в ограниченных количествах, для получения возможно полной бездымности военных порохов.

Иногда эти примеси вводятся лишь временно и затем снова извлекаются растворителем; таковы например некоторые неорганические соли (селитры), вводимые с целью придания порохам некоторой пористости²; или эти соли вводятся отдельно, например углекислые соли щелочных или щелочноземельных металлов вместе с жирами в качестве «пламегасителей» (против образования дульного пламени³ при выстреле).

С течением времени появились примеси, имеющие особенно важное значение,—стабилизаторы,—служащие для придания пороху стойкости при его хранении. Во Франции применялся вначале амиловый спирт⁴ до 8%, в Италии—анилин, в Германии—дифениламин, получивший в настоящее время повсеместное распространение. Наряду с дифениламином теперь часто применяются также производные мочевины⁵, симметричные дифенилдиметилкарбамид и дифенилдиэтилкарбамид (централиты) и несимметричный дифенилкарбамид (акардит).

Фабрикация⁶.

Фабрикация бездымного пороха вследствие более трудной его воспламеняемости от пламени и искры и того, что обработка исходных материалов производится во влажном состоянии, значительно безопаснее фабрикация дымного пороха. Поэтому для заводов бездымного пороха приняты менее строгие правила⁷, чем для заводов дымного пороха.

¹ Ср. также Eberlein, г. п. 260604 (1912) (изготовление пористых порохов).

² Г. п. 75-22 (1892); англ. п. 23105 (1892).

³ Ср. Dautriche, C. r., 146, 535 (1908); фр. п. 385769 (1907); Neumann, Z. f. Sch. u. Spst., 14, 145 (1919); ср. также о введении пламегасителей во Францию Art. Monash, 1913, стр. 73, янв.—июнь.

⁴ Lheure, Patard, Vieille, Mém. poudr. salp., 15, 1. 4), 67, 71 (1909/10); Monis, там же, стр. 126; Berger, Bull. soc. chim. [4], 11, VIII (1-12); Buisson, там же, стр. 41, 115, 131; D. Berthelot, там же, стр. 434.

⁵ Г. п. 194874 (1906). Ср. также г. п. 290591 (1913) (замещенные анилиды органических кислот).

⁶ Ср. также Guttman, Proc. Inst. civil. eng., 143, 161 (1900/01); J. soc. ch. ind., 20, 846 (1901); Henderson, Proc. U. S. nav. inst., 37, 253 (1911); Skerret, Scient. amer., 102, 141 (1911); Buisson, там же; D. Berthelot, там же, стр. 422; для Испании, ср. de Garantia, Mém. de artill., 68, май (1913).

⁷ Об «Anleitung zur Vorschriften über die Anlage und den Betrieb von Fabriken zur Herstellung gelatinirten rauchschwachen Pulvers in Preussen», ср. Min.-Bl. d. Hand- u. Gew.-Verw., 3, 402 (1903).

Развитие баллистических свойств пехотной винтовки

	Дымный порох			Бездымный порох		
	прусское иг лачатое ружье (1841) с пулей образца 1.55 г.	Француз- ское ружье Шаспо 1866 г.	германская винтовка Маузера 1871/84 гг.	германская винтовка		французская винтовка Лебеля обр. 1886/93 г. с пулей S обр. 1898 г.
				образца 1888 г.	обр. 1895 г. с пулей S обр. 1905 г.	
Калибр винтовки	15,43	11,44	11,00	7,90	7,92	8,00
Калибр пули	13,6	11,8	11,0	8,1	8,22	8,12
Вес пули	31,0	24,5	25,0	14,7	10,1	12,84
Длина пули	27	25,6	26,0	31,25	27,8	39,28
Заряд (пороховой)	4,85	5,5	5,0	2,67	3,2	3,1
Полеречная нагрузка	21,3	25,8	26,3	29,9	20,4	25,6
Начальная скорость	303	420	447	630	890	737
Наибольшее давление газов	?	?	1800	3300	3300	3200
Дульная энергия	145	215	254	298	400	318
Отношение давлений	около 0,1	?	0,15	около 0,25	около 0,25	0,28
Длина прицельной линии	500	1200	1600	2050	2000	2400
Наибольшая дальность	2000	3000	?	4000	4400	?
Действительность стрельбы	800	1800	?	3000	4000	3600
Число выстрелов в минуту	5	10	?	20	20—25	?
Поражаемое пространство	315	?	400	525	650	800
при высоте цели 1,7 м						

Развитие баллистических свойств артиллерийских орудий

	Полевое орудие		15-см орудие		
	легкая полевая пушка с/73	полевая пушка обр. 1896 г.	15-см стальная пушка с/64	15-см пушка	15-см пушка длиною 40 калибров
Год введения	1873	1896	1879	1891	1914
Калибр орудия см	7,85	7,7	14,91	14,91	14,91
Вес снаряда кг	5,09	6,85	27,76	42,27	15 см бом. обр. 03 50,3 15 см бом. обр. 16 51,55
Длина снаряда калибр	2,8	3,8	2,6	3,2	4,1
Поперечная нагрузка г/см ²	105	147	159	242	288
Марка пороха	крупнозерн. (дымн.)	R. P. 1896 (пироксил.)	артиллер. (дымн.)	ВЛ Р. 03 (пироксил.)	R. P. 05 или R. P. с/12 (пироксил.) (нитроглиц.)
Пороховой заряд кг	1,25	0,57	2,00	4,0	9,65
Разрывной заряд кг	?	?	1,00 (?)	2,8 или 7,7	3,87
Давление газов (наибольшее) . . . ат	ок. 1650	ок. 1900	?	1930	3000
Давление газов (среднее) . . . ат	735	965	270	854	747
Начальная скорость м/сек	465	465	299	495	700
Дульная энергия т/м	56,1	75,4	126	528	1287
Плотность заряжания	0,78 (0,81?)	0,61	0,62	0,333	0,61
Объем камеры заряда л	1,55	0,933	3,22	12,0	15,7
Дальность (наибольшая) м	0088	5000	4300	8200	15600

а) Пироксилиновый порошок.

Обезвоживание нитроклетчатки. Полученная из центрифуг нитроклетчатка, идущая для приготовления пироксилинового пороха, мелко измельчена и имеет значительную влажность от 30 до 35%. Прежде она подсушивалась. В Германии (до 1895 г.) она обычно перерабатывалась уксусным эфиром в желатинообразное состояние. Уксусный эфир является идеальным желатинизатором, так что для пороха можно было употреблять высокожирозанную нитроклетчатку с растворимостью в спирто-эфирной смеси самое большее 5%. Листовидный порошок, приготовленный из этой желатины, содержал после сушки еще около 5% уксусного эфира. Поэтому химически он был весьма постоянен, но с течением времени однако его баллистические свойства изменялись вследствие постепенного улетучивания уксусного эфира. Во Франции с самого начала пользовались в качестве желатинизатора легче удаляемой спирто-эфирной смесью, ныне применяемой во всех странах. Но спирто-эфирная смесь в отличие от уксусного эфира желатинизирует нитроклетчатку только тогда, когда она содержит около 25% растворимого коллоидного хлопка. При способе желатинизации спирто-эфирной смесью влажная нитроклетчатка не подвергается сушке, а обезвоживается более безопасным способом—обработкой спиртом¹. Так как, кроме того, для лучшего проникновения желатинизатора эфир и спирт должны прибавляться порознь, то предварительная пропитка нитроклетчатки спиртом весьма целесообразна.

Обезвоживание вытеснением² воды производится или давлением воздуха, или в центрифугах. При производстве целлюлозы³ вытеснение воды производится спиртом в подвижных чанах с дырчатым дном и последующим отжатием спирта на гидравлических прессах⁴.

Установка для вытеснения воды давлением воздуха в том виде, в каком она была введена в 1894 г. на немецких государственных заводах, представлена на рис. 36. Нитроклетчатка в тщательно измельченном виде впрессовывается посредством движущейся по рельсовому пути трамбовки *A* в отдельные диффузоры *B*; затем в закрытые диффузоры нагнетается под давлением⁵ около 7 ат спирт из бака *C*. Вода⁶ вытесняется спиртом книзу, а из открытого выпускного крана вытекает сначала чистая вода, затем слабый спирт и наконец чистый спирт. Удельный вес вытекающей жидкости контролируется посредством ареометра. Когда она приобретает желаемую крепость (уд. в. ниже 0,820), то нитроклетчатка извлекается из диффузора, и избыток спирта отжимают на гидравлических прессах до содержания 35—40%.

¹ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 3, 28 (1896); ср. также Bergmann и Junk, Z. f. ang. Ch., 17, 1022 (1904); Менделеев, по Сапожникову, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 164 (1907); Jacqué, VII Intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. III b, стр. 154 (1910); Weaver, «Notes on military explosives», Нью-Йорк, 1912, стр. 227.

² Neumann, Deutsche Waffenztg., 15, 206 (1909).

³ Schwarz, Kunststoffe, 3, 421 (1913).

⁴ О непрерывном способе, ср. Müller, г. п. 3, 7078 (1919).

⁵ Ср. Weaver, там же, стр. 127.

⁶ О расчете спирта, необходимого для вытеснения воды, ср. Messier, Mém. poudr. salp., 6, 176 (1893) и 8, 52 (1895/96).

Устройство такого пресса показано на рис. 37. Пресс имеет два цилиндра, вращающиеся около вертикальной стойки; в цилиндре между двумя дырчатыми пластинками помещается налитый спиртом пироксилин. В то время как один цилиндр наполняется, другой находится под прессом. Отжимаемый спирт может стекать через полый поршень. Пресс развивает давление в 100—200 ат.

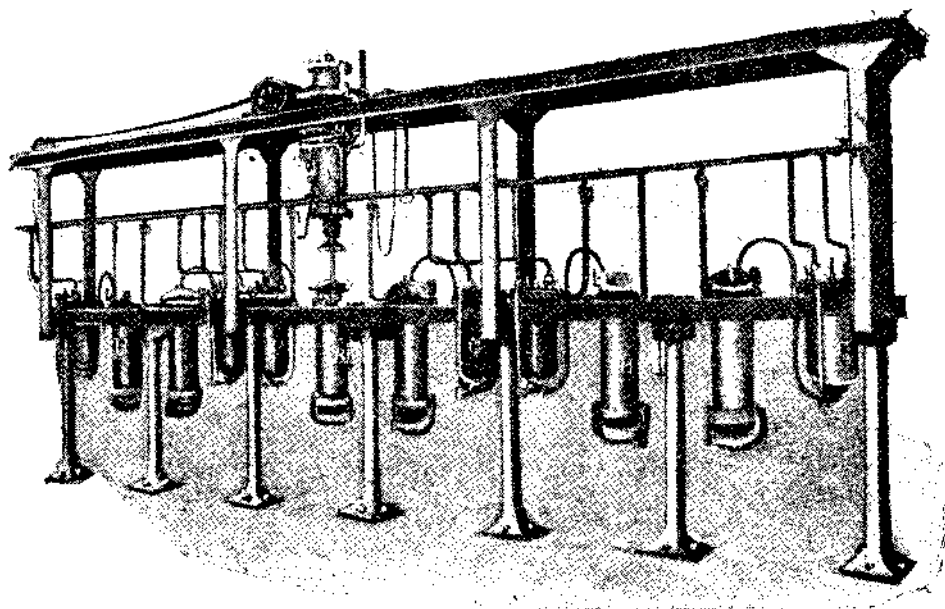


Рис. 36. Установка диффузоров.

В последнее время избыток спирта отжимают в самих диффузорах действием давления воздуха. Это достигается применением давления около 12 ат.

В центрофугах обезвоживание происходит быстрее, чем в диффузорах: производительность одной центрофуги соответствует производительности целой серии диффузоров.

Центрофуги (см. рис. 38) устроены таким образом, что спирт впрыскивается во время вращения барабана. Для избежания потери спирта они закрываются герметическими крышками.

Значительной выгодой способа обезвоживания вытеснением воды является то, что нитроклетчатка при этом очищается дополнительно еще раз, не принимая в расчет, разумеется, той очистки, которая имела уже место при предшествующем процессе промывки, причем отмываются¹ нестойкие продукты, оставшиеся в нитроклетчатке и не растворяющиеся в воде (см. стр. 137).

В некоторых сортах коллоидного хлопка, применяемых в технике для приготовления целлюлозы и других сходных продуктов, всегда

¹ Ср. Abel, Ch. news, 14, 18 (1866); Bergmann u. Junk, там же; Менделеев, там же; Berl u. Delpy, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 129 (1913).

происходит потеря вещества вследствие большей или меньшей растворимости этого хлопка в спирте. В диффузорах, где масса долгое время остается в соприкосновении со спиртом, эта потеря особенно увеличивается¹. Поэтому обезвоживание необходимо производить как можно быстрее (в центрофугах) или отказываться от способа обезвоживания вытеснением воды и взамен этого сушить коллоидный хлопок.

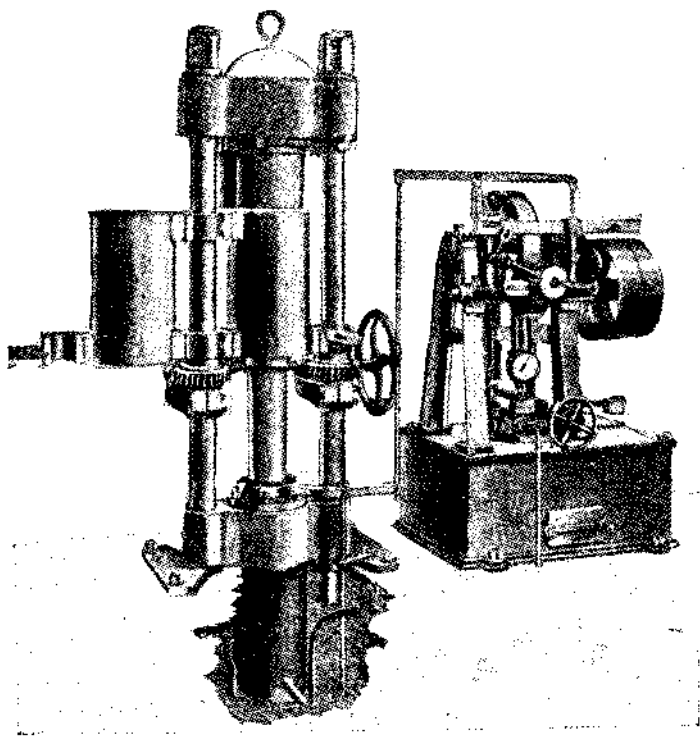


Рис. 37. Блокпресс.

Содержащиеся в спирте из диффузоров растворимые органические примеси должны быть удалены до ректификации, так как в противном случае они будут во время ректификации разлагаться с отщеплением окислов азота².

Желатинизация. К массе, пропитанной спиртом, добавляется требуемое количество эфира из такого расчета, чтобы соотношение эфира к спирту приближалось бы к 4:3. Эфир прибавляется обыкновенно несколькими порциями. В других странах считается лучшим соотношением 2:1, во Франции применяют смесь 9:5³, в САСШ 3:1, в других странах тоже 2:1⁴.

¹ Schwarz, там же; Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 54.

² Cp. Schwarz, там же, стр. 445.

³ Cp. Florentin, La technique moderne, 5, 53 (1912); Buissot, там же, стр. 38.

⁴ Weaver, «Notes etc.», стр. 122.

В это же время прибавляют и необходимые примеси (неорганические соли, стабилизаторы и т. д.); если примеси растворяются в эфире, то их прибавляют в растворенном виде. Нерастворимые соли прибавляются во время перемешивания массы. Масса обрабатывается в мешателях¹ (рис. 39) до тех пор, пока не станет однородной, что обыкновенно наступает после 2 час. обработки.

Прессование. Для приготовления пластинчатых порохов прежде желатинированная масса обыкновенно пропускалась несколько раз через вальцовые пресса² с полыми обогревателями и охлаждаемыми вальцами. Получившиеся тонкие пластины разрезались на полосы, а последние резались на листочки. В настоящее время применяются почти исключительно так называемые макаронные пресса³, которые имеют форму отверстия в матрице в зависимости от формы пороха: узкую щель (для лент), круглое или квадратное отверстие (для пруткового и шнуровидного пороха) или круглое (для трубчатого)⁴.

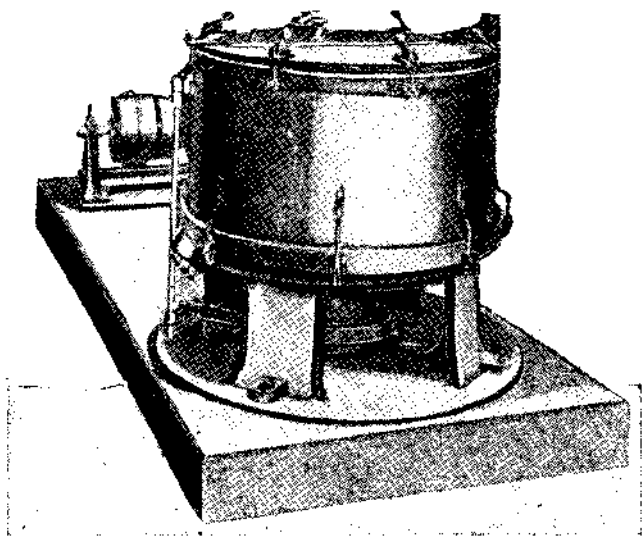


Рис. 38. Центрофуга для обезвоживания пироксилина.

По одному из новейших способов⁵ трубчатый порох готовится не прессованием трубки, а закрутлением краев отвальцованной ленты.

На рис. 40 изображен гидравлический пресс новой конструкции, получивший за последнее время распространение. По устройству он похож на вышеописанный пресс для отжатия избытка спирта из нитроцеллюлозы⁶.

¹ О конструкциях ср. Chem. techn. Wochenschr., 1919, стр. 346.

² Ср. Guttman, «Die Industrie usw», стр. 525 и 526.

³ О конструкции, ср. Grau, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 321 (1909); Neumann, там же, 4, 381 (1909). О специальных конструкциях матриц, ср. г. п. 300739 (1916).

⁴ Anderson, англ. п. 13308 (1888); Schüpphaus, г. п. 106057 (189.) [порох с каналами (mehrfach durchbohrtes Pulver)]

⁵ Г. п. 25037 (1910); ср. также г. п. 31 210 (1917).

⁶ О формах для прессования американского пороха, ср. Hiram Maxim, Arms a. explos., 1893 (сент. и окт.) и 1896 (январь); Rev. d'art., 48, 88 (1896). О защитных устройствах от взрыва, ср. г. п. 315305 (1916).

Выходящие из пресса ленты по достижении определенной длины (2,5—3 м) автоматически отрезаются, подхватываются бесконечным полотном и подаются на раму, на которой автоматически развешиваются на зажимах. Рамы с подвешенными на них лентами помещаются для провяливания в закрытые шкафы, через которые пропускается нагретый до 40° воздух.

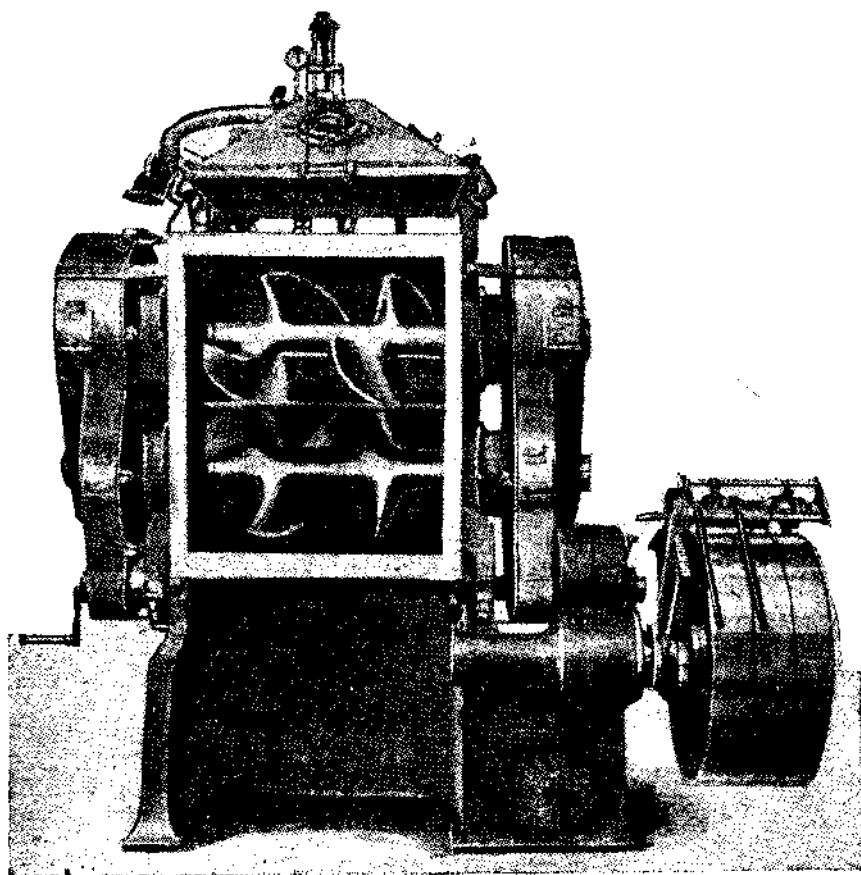


Рис. 39. Мешатель Вернер-Пфлейдерера.

Соединение мешателей с прессами производится по способу объединенных кельн-ротвейльских пороховых заводов¹. Оно имеет назначением предупреждать потерю желатинизатора во время мешки и прессования.

Резка. Высушенные почти до полного исчезновения эфирного запаха ленты пороха связываются в пучки и режутся резальными машинами на зерна желаемой величины. Здесь зерно пороха получает окончательную форму, соответствующую тому или иному роду оружия.

¹ Г. п. 254434 (1911); ср. также Wollmershäuser, г. п. 293029 (1916) и г. п. 305566 (1917).

Резательный станок новейшей конструкции для пластинчатого пороха представлен на рис. 41, а для трубчатого пороха на рис. 42¹.

Станок для пластинчатого пороха (рис. 41) позади режущей части имеет длинный стол с двумя отделениями, в которые могут вкладываться пороховые ленты длиной до 3 м. Две пары валцов, имеющие червячную передачу с храповым колесом и собачкой, захватывают ленты и подвигают их к ножам. Нижние приемные валцы неподвижны, в то

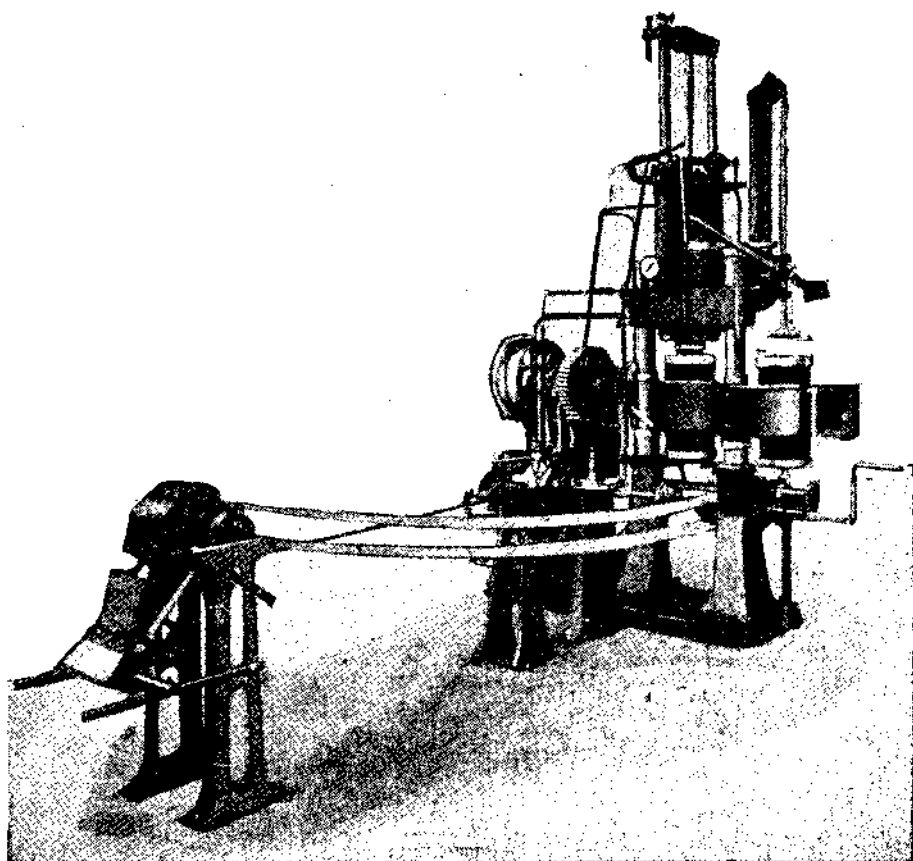


Рис. 40. Пороховой пресс.

время, как верхние валцы благодаря пружинному приспособлению могут быть установлены соответственно толщине пороховых лент. Давление, производимое верхними валцами на подаваемые пороховые ленты, можно регулировать вручную, так что движение лент происходит совершенно точно. Так как при работе на этих станках предварительная резка пороховых лент не нужна и в отделения стола постоянно могут закладываться новые пороховые ленты, то эти станки имеют большую производительность.

¹ Ср. также о станке с переменной скоростью хода, г. п. 189009 (1906).

Станок для трубчатого пороха (рис. 42) имеет длинный чугунный стол, в котором протрогано 8 жолобков полукруглой формы

в 60 мм шириною. В эти жолобки укладываются пучки связанных трубок пороха длиной около 2,3 м. Салазки с 8 подвижными задвижками скользят по столу станка и подают положенные пороховые пучки к ножу. Поступательное движение салазок производится стальными лентами, действующими на вращающиеся ролики. На валу этих роликов сидит шайба с миллиметровыми делениями, на окружности которой посредством

Рис. 41. Станок для резки пороха (ленточного).

особой перелачи устанавливается желаемая длина лент пороха. Шайба с делениями совершает такое же движение, что и ленты роликов, и как только передача пройдет маленький ролик, расположенный на разъединительном рычаге, тогчас же прерывается вращение

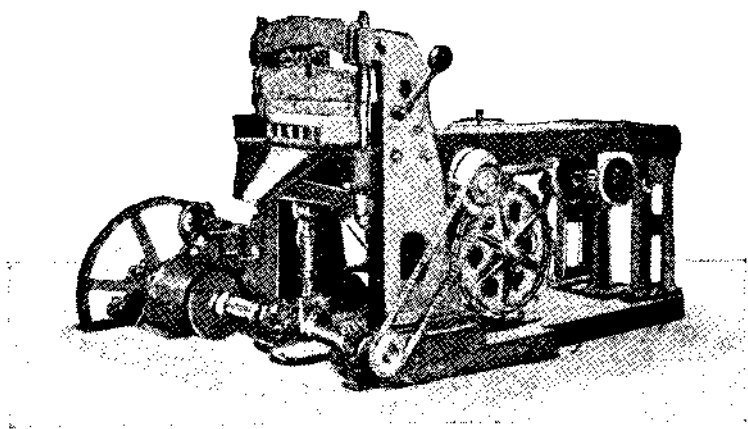


Рис. 42. Станок для резки пороха (трубчатого).

роликовых лент, а следовательно, и поступательное движение салазок по столу. В этот же момент сообщается движение ножу; нож движется вниз, разрезает находящийся в покое пучок лент и возвращается в самое высокое положение при обратном ходе салазок. Этот процесс повторяется автоматически от одного разрезания до другого. Если станок после укладки лент пороха на стол пущен в ход, то он работает автоматически от первого до последнего разрезания и разрезает вложенные трубки пороха на отрезки совершенно одинаковой длины, которая постоянно может быть проверена при помощи шайбы с делениями. Для того чтобы пороховые трубки можно было резать на от-

резки любой длины, ход салазок посредством двойных колес можно регулировать на более быстрый или медленный. Форма и движение ножа подобраны так, что трубки пороха при отрезании их в месте отреза не деформируются.

Разымка. Для удаления пластинок и частиц, не соответствующих требуемым размерам, нарезанный порох просеивается на подвешенных ситах, отделяющих слишком крупные и слишком мелкие частицы. Сито для пластинчатого пороха состоит из трех отдельных, расположенных одно за другим, прочно установленных сит с отверстиями различной величины. На первом сите удаляются слишком мелкие частицы и пыль, затем порох скатывается на второе сито, на котором задерживаются слишком крупные частицы, и наконец для контроля порох поступает на третье сито, такое же, как и второе. Смотри по надобности, разымка может повторяться несколько раз. Слишком крупные частицы, пыль и мелочь и порох нормальных размеров автоматически поступают в особые приемники.

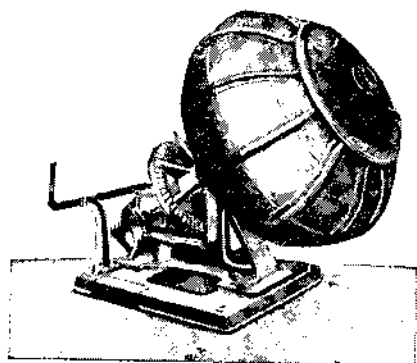


Рис. 43. Полировальный барабан.

Дальнейшая обработка. Поступающий для дальнейшей обработки порох подвергается ряду операций, имеющих целью сообщение ему надлежащей пористости и надлежащей формы; кроме того, порох подвергается полировке в полировальных барабанах.

Для придания пороху пористости из него выщелачиваются прибавленные вещества (см. стр. 165).

После придания зерну надлежащей формы, мелкий листовидный, кубический и пластинчатый порох, повторно подсушенный, полируется бакаутowymi шариками в полировальном барабане (рис. 43) и графитуется или обрабатывается коллодием и лаком (шеллак, канифоль¹ и пр.). Это делается для уменьшения пористости пороха и устранения электрических свойств его, т. е. для сообщения большей плотности заряжения, а главное для получения поверхности, труднее охватываемой пламенем, чтобы таким образом замедлить скорость воспламенения. «Прогрессивное» горение зерна (см. стр. 46 и 161) и достигается созданием этой оболочки, а равно обработкой² в полировальных барабанах поверхности зерна различными растворами (в особенности камфорой и указанными на стр. 165 стабилизаторами) для физического и химиче-

¹ Австрийские оружейные пороха, *Kriegstechn. Zeitschr.*, 15, 471 (1912).

² Ср. O'Kell, г. п. 114500 (1898); англ. п. 18335 (1898); бельгийск. п. 150316 (1900), ам. п. 825168 (1905); швейц. п. 41004 (1907); *Mem. de artill* [5]. 8, 27 (1909) и *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 5, 163 (1910); Ost, «Lehrbuch der chemischen Technologie», Берлин, 1911, стр. 217; Florentin, *La technique moderne*, 5, 53 (1912); Courtois Suffit, *Mém. poudr. salp.*, 16, 97 (1911-12); Buisson, там же, стр. 40, 73 и 130; Eberlein, герм. пат., заявка E. 17420, кл. 78 с (1911); ам. п. 1098237 (1914); Djeinem, *Rev. chim. ind.*, 27, 264 (1918) (покрытие нитросоединениями).

ского изменения поверхности, причем происходит не только действие раствора на поверхность зерна, но и проникновение его в глубинные слои зерна.

Делались попытки достигнуть этой же цели и другим путем, а именно приготовлением пороха из различных слоев¹.

Сушка. Окончательная сушка пороха производится на лотках при 40—85° в сушильных, имеющих воздушное обогревание, или в вакуум-сушильных². Продолжительность сушки определяется применяемой температурой и величиною зерна.

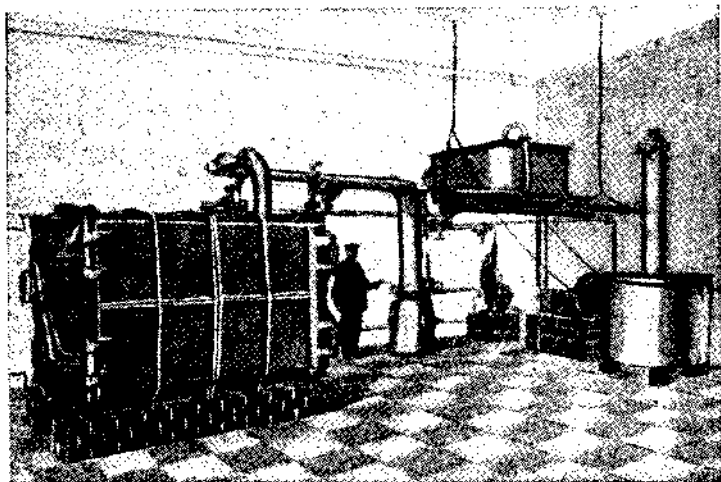


Рис. 44. Вакуум-сушильная установка.

На рис. 44 представлена вакуумсушильная установка в том виде, как ее изготовляет фирма Эмиль Пассбург в Берлине, а на рис. 45—внутреннее устройство одного шкафа с двустенными нагревательными полками. Сушильня соединяется с приспособлением для улавливания испаряющегося растворителя (спирто-эфирной смеси, ацетона и пр.). Самые шкафы имеют приспособление³ для автоматического открывания дверцы для предохранения от взрыва.

Остаточный растворитель вследствие явлений адсорбции весьма трудно удалить простым нагреванием⁴. Слишком же продолжительная

¹ Ср. Nobel и Liedbeck, шведск. п. 9773 (1897); г. п. 110239 (1898).

² Ср. Passburg, г. п. 2*971 (1834); 40344 (1884); 5 330 (189); Stamer, Dingl. p. J., 283, 102 (1872); Dietl, Mitt. Art.-u. Gen.-Wes., 23, 2*7 (1897); Schweizer, Z. f. Sch.-u. Sprst., 10, 38, 53 (1915); Block, там же, 12, 235 (1917); о введении вакуум-сушки в промышленность взрывчатых веществ см. стр. 416.

³ Г. п. 204381 (1908); ср. также Schuberg, Z. f. ch. Apparatenk., 3, 497, 527 (1903); Passburg, Soc. Techn., 8, 87 (1909); г. п. 241306 (1910) Block, Ch. Apparatur, 6, 57 (1909).

⁴ Ср. Exler, Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 379 (1906); Ostwald, «Lehrbuch der allgemeinen Chemie», Лейпциг, 1907, II (3), стр. 217; A. Müller, «Allgemeine Chemie der Kolloide», Лейпциг, 1907, стр. 111.

сушка пороха вредна для стойкости¹. Поэтому обычно процесс сушки неоднократно прерывают и оставляют порох сохнуть довольно долгое время рассыпанным в особых помещениях при обыкновенной температуре или насыпают его в мешки, в которых он погружается в теплую воду (вымачивание)².

После вымачивания и отжатия воды порох опять поступает в сушильные камеры и окончательно досушивается таким же образом, как и раньше. Эта окончательная сушка может длиться несколько дней и даже недель и месяцев.

По последним данным³, в САСШ удалось сократить время сушки до 5 дней, так что весь процесс приготовления пороха длится всего лишь 21 день.

Смешивание. С целью получения в баллистическом отношении однородного продукта отдельные партии пороха смешиваются в специальных аппаратах⁴, которые, как например в САСШ, иногда имеют весьма большой объем, так что сразу можно смешать 50 000 кг пороха.

Улавливание растворителя. Испаряющаяся при мешке, прессовании, полировке и сушке спирто-эфирная смесь в настоящее время всегда улавливается⁵. Это достигается или конденсацией засасываемых из различных машин и помещений паров в охлаждаемых⁶ холодильниками трубопроводах, или абсорбцией этих паров серной кислотой, водой, крезолом⁷ и углем⁸. При применении воды наиболее пригоден скрубберный способ.

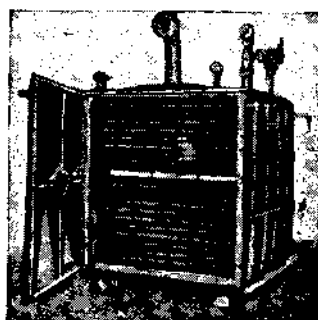


Рис. 45. Вакуум-сушильный аппарат Пассбурга.

6) Нитроглицериновый порох⁹.

Баллистит¹⁰. Нобелевский нитроглицериновый порох—баллистит—еще и по настоящее время готовится по способу Лундгольма (Lundholm) и Сайерса (Sayers)¹¹, описанному у Гутмана, «Die Indu-

¹ Cp. Nathan, Ch. news, 99, 152 (1909).

² Cp., между прочим, англ. п. 8776 (1902); Guttmann, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 59; г. п. 302560 (1916).

³ Army a. navy Journ. от 16 окт. 1915 г.

⁴ Об аппарате для смешения, ср., напр., Hess, г. п. 291532 (1915).

⁵ Cp. Piest, «Die Cellulose», Stuttgart, 1910, стр. 39; для Франции, ср. Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 96 (1912). для Испании de Garantia, Mém. de artill., 68, май 1913; для Соед. Штатов Weaver, «Notes etc.», стр. 128. Об условиях целесообразной регенерации, ср. Ponchon, Chimie et industrie, 1, 481 (1918); Razous, Ind. chimique, 6 1-9, 229 (1919); о способе Djelnet, Le caoutchouc et la gutta-percha, 1919, стр. 9980.

⁶ Cp. Ottendahl, Ch.-Ztg., 34, 1298 (1910); Denis и Barbelenet, г. п. 267509 (1912).

⁷ J. soc. ch. ind., 33, 368 R. (1919); Razous, там же.

⁸ Cp. также Chandelon, г. п. 254913 (1911) (галоидозамещенные углеводородов).

⁹ Cp., между прочим. Забудский, Артиллерийский журнал, февр. 1907; Rev. d'art., 51, 34 (1897/98).

¹⁰ Cp. также Arms a. explos., окт. 1896.

¹¹ Г. п. 53296 (1899).

strie usw.» на стр. 535. Коллодионный хлопок пропитывается водой и перемешивается с нитроглицерином сжатым воздухом до полного насыщения его нитроглицерином. Вода отжимается или, что чаще делается, отпрессовывается на фильтрпрессах до содержания ее около 33%. Получившиеся спрессованные лепешки раздробляются в деревянных чанах деревянными пестами с целью измельчения и смешения различных партий. В последнее время эта трудная работа выполняется не вручную, а механическим станком системы Вельтен—Мейстер, сконструированного по типу коксоизмельчителей, но только из дерева.

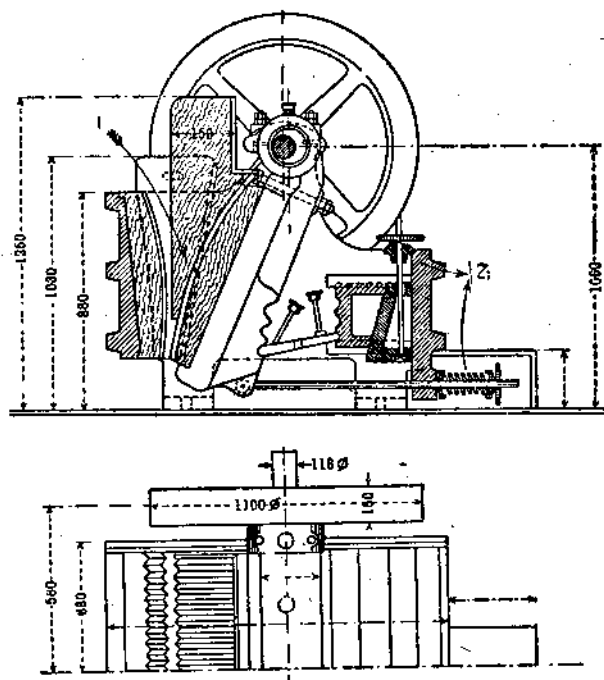


Рис. 46 и 47. Дробилка: 1—загрузка, 2—приспособление для установки степени измельчения.

(вверху—вид дробилки сбоку, внизу—вид сверху).

Измельчитель, впервые примененный на заводах Deutschen Sprengstoff-A. G., Hamburg, также весьма удобен для этой цели. Он изображен на рис. 46 и 47.

Масса¹ протирается через редкое сито и после 1,5—2-часового перемешивания в мешателях Вернер-Пфлейдерера, куда прибавляются в случае надобности требующиеся примеси, вальцуется между нагретыми вальцами до тех пор, пока большая часть воды (до 1%) не испарится и не получится однородная масса.

¹ О физико-химических свойствах массы, ср. Chiaraviglio e Corbino, Atti r. acad. Linc. di Romi [5], 23, 37 (1914); 24, 247, 361 (1915); Z. i. Sch.- u. Sprst., 10, 156, 245 (1915).

Необходимую форму порох приобретает после разрезания его на подогреваемых плитах и многократной сушки полученных частиц при температурах, не превышающих 60°. Приготовление трубчатого пороха и дальнейшая обработка (разымка, полировка) производятся так же, как и для пироксилинового пороха.

При приготовлении нитроглицериновых порохов с низким содержанием (20—30%) нитроглицерина, каковые в последнее время стали изготавливаться для уменьшения выгорания каналов оружия, до сих пор не удалось достигнуть хорошей желатинизации без применения специального растворителя (ацетона). Избежать применения специального растворителя, однако, оказалось возможным при работе по новому способу ¹, по которому отжатая масса подвергается сильному давлению в 150—400 ат при повышенной температуре ² (85—95°). Так как при этом способе порох подвергается значительным внешним воздействиям и кроме того содержание нитроглицерина в нем ограниченное, то прибавление в этом случае больших, чем обычно, количеств желатинирующих стабилизаторов (централит и т. д.) ³ весьма желательно для того, чтобы связать образующиеся продукты распада в момент их образования и тем облегчить желатинизацию. Кроме того при этом способе вследствие большей возможности воспламенения массы требуется принятие особых мер предосторожности.

Большое преимущество этого не содержащего растворителя пороха состоит в том, что обычно применяемая вследствие летучести нитроглицерина длительная сушка нитроглицериновых порохов при низкой температуре (40°) является излишней, вымачивать же нитроглицериновые пороха нельзя. В химическом отношении этот порох сравнительно менее постоянен, но зато обладает вследствие совершенного отсутствия легко улетучивающихся составных частей очень большим баллистическим постоянством при хранении.

Кордит. Для приготовления применяемого в Англии уже с 1890 г. кордита ⁴, содержащего не коллоидный хлопок, а пироксилин с 10—12% растворимости, нитроцеллюлоза должна быть предварительно высушена. Для большего удобства обращения ⁵ пироксилин прессуется в цилиндрические шашки диаметром около 7,5 см и высотой 11,25 см, с содержанием 40—45% воды, а затем сушится в обогреваемых теплым воздухом сушильных камерах при 40° до тех пор, пока содержание влажности не снизится до 0,5%.

После сушки пироксилин отвешивается в количестве 12,5 кг в деревянных, выложенных латуной чанах, доставляется в помещение для промывки нитроглицерина, где прибавляется требуемое количество нитроглицерина. Предварительное смешивание производится в специально для этого назначенных помещениях; нитроцеллюлоза здесь смешивается и протирается сквозь сита из медной проволоки. Полученная так на-

¹ Г. п. 256572 (1910); фр. п. 410239 (1910) и дополнение 13235 от 29 сент. 1910; англ. п. 23145 (1911); Ploetz, Schuss u. Waffe, 5, 333 (1912).

² Ср. также г. п. 51471 (1889).

³ Г. п. 255903 (1911); ам. п. 1063469 (1913).

⁴ A. Abel a. Dewar, англ. п. 5614 и 11664 (1889); г. п. 51189 (1889); Scott, Rev. d'art., 39, 464 (1891/92); затем Rivista art. e gen., 1892, IV, стр. 488; Arms a. explos., окт. 1896.

⁵ О более точном описании установок для приготовления кордита, ср. «Treatise etc.», стр. 101.

зывается кордитная паста (Corditpaste)¹ поступает затем в другое помещение и там, в количестве 34 или 68 кг месится в месильных машинах с деревянными крышками, имеющими форму полуцилиндрических лотков (Вернер-Пфлейдерер). Перед загрузкой пасты в машину вливается часть требующегося ацетона, а остальное количество ацетона добавляется после загрузки пасты. (Всего ацетона требуется в зависимости от количества взятой пасты 9,63 или 19,26 кг.) Машина имеет две мешалки с лопатками, вращающимися в противоположные стороны. Для поддержания температуры около 40° содержимое лотков можно охлаждать водою, подводимою трубою. Масса месится 3,5 часа. Затем прибавляется вазелин (3,4 кг или—в зависимости от количества пасты—6,8 кг) и мешка продолжается еще 3½ часа. Перед окончанием мешки в последнюю четверть часа изменяют направление вращения валов так, чтобы лопатки, работавшие прежде навстречу друг другу, вращались бы теперь в одну сторону. В это же время добавляется брак кордита и одновременно ацетон. Полученная масса—«кордитное тесто» (Cordit-teig)—поступает в прессовое отделение.

В Waltham Abbey употребляют тройного рода прессы: винтовые², гидравлические и комбинированные из тех и других. Более тонкие сорта кордита прессуются винтовыми прессами, более толстые сорта—гидравлическими и комбинированными прессами. О конструкции прессов и дальнейшей обработке получаемых из-под прессов шнуров см. Гутман «Die Industrie usw.», стр. 539, и в приведенном списке литературы.

Отпрессованный кордит, содержащий еще около 15% ацетона, в зависимости от толщины шнурков или навивается на барабаны, или, после резки на куски определенной длины, рассыпается на полотняные рамы для подсушки. Сушка в сушильнях, обогреваемых паровыми трубами, производится при температуре, не превышающей 43,3° С (110° Ф). Продолжительность сушки—2—15 дней, смотря по тонкости сорта. Благодаря относительно низкой температуре сушки и непродолжительности ее последние остатки летучих составных частей из нитроглицеринового пороха удаляются легче, чем из пироксилинового³.

После сушки шнуры смешиваются таким образом: содержимое 10 барабанов навивается на один больший барабан, а затем содержимое 6 таких больших барабанов наматывается на один барабан еще большего размера. Концы отдельных шнуров связываются вместе, и барабан укупоривается для перевозки. Нарезанные шнуры более толстых сортов смешиваются при упаковке.

Об улавливании растворителя см. стр. 175. Во время войны в Великобритании ацетон улавливался⁴ особым образом—водою и бисульфитом, в количестве более 20% от затраченного при производстве.

Предназначенный для стрельбы из пистолетов и для холостых выстрелов и тому подобных целей кордит режется и сортируется.

Готовый кордит упаковывается в деревянные ящики, выложенные бумагой.

¹ Об укупорке и транспортировке «кордитного теста», ср. App. rep. insp. explos. для 1916 г. по J. soc. ch. ind., 36, 694 (1917).

² Англ. п. 11667 (1890).

³ Ср. Nathan, Ch. news, 99, 153 (1909).

⁴ J. soc. chem. ind., 38, 367 R. (1919).

В зависимости от оружия, для которого он предназначается, ему придают форму шнурков, трубок, прутьев, полос различной крепости и длины, которые для употребления связываются или свертываются, или он поступает снаряженным в патронные гильзы ¹.

Производство пластоменита ² и зерненного охотничьего пороха описано у Гутмана «Die Industrie usw.», стр. 517 ³.

Для уменьшения изменения баллистических свойств бездымного пороха вследствие улетучивания желатинизатора его необходимо хранить в герметических пороховых ящиках, выложенных медью или оцинкованной жстью, с крышкой на винтах и резиновой прокладкой ⁴.

Продукция. О продукции бездымного пороха имеются лишь весьма неточные данные, так как обыкновенно в статистических данных количество изготовленного пороха не показывается отдельной цифрой, и, кроме того, весьма трудно получить точные цифры производства от государственных фабрик, в руках которых по большей части сосредоточено производство бездымных ⁶ порохов. На германских государственных заводах производство пороха достигало:

Годы	Пироксилиновый порох кг	Нитроглицерино- вый порох кг
1905	1 704 900	—
1910	1 439 650	—
1913	1 786 800	—
1914	4 941 800	—
1916	13 601 800	36 750
1917	16 440 900	2 596 750
1918	10 934 550	4 536 750

Общая продукция составляла:

Годы	Бездымные пороха		Охотничий порох кг	Всего кг	Из этого количества вывоз кг
	пироксили- новый кг	нитроглице- риновый кг			
1905	2 643 900	1 167 150	11 000	3 822 050	859 900
1910	2 064 950	1 946 800	42 900	4 054 650	981 900
1913	3 278 800	3 294 100	103 000	6 675 900	1 456 800
1914	8 330 000	6 285 000	66 900	14 681 900	1 169 800
1916	38 872 650	35 427 050	33 100	74 630 700	790 000
1917	46 880 250	46 871 000	18 000	93 769 250	345 400
1918	41 316 000	59 172 000	51 500	100 539 400	21 820

¹ О снаряжении ружейных патронов, ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 171 (1919).

² Ср. Wille, «Plastomenit», Берлин, 1898.

³ Ср. также Schnayder, Z. d. österr. Ing.-u. Arch.-Ver., 64, 611 (1912); Durnford, «Manufacture of nitroglutin and sporting powder», Лондон и Нью-Йорк 1912; Stadelmann, Chem. a. met. eng., 13, 351 (1915); Duttonbofer, англ. п., 8776 (1902) (обработка горячей водой).

⁴ Об истории развития пороховой укупорки, ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 414 (1918).

⁵ Для (1900 и 1905) ср. Мунрое, Proc. U. S. nav. inst., 35, 716 (1909).

Максимальная месячная продукция падает на октябрь 1918 г.— 9574 т.

Ввоз не принят во внимание. Он составлял в 1912 и 1913 гг. примерно не более 30 000 кг.

В САСШ¹ вывоз бездымных порохов выразился:

в 1914 г. 484 790 кг

» 1918 » 15 399 500 »

На британских государственных заводах² к концу войны (1918) производство кордита достигло 35 000 000 кг (2 000 т в неделю)³.

Общие свойства.

О внешней форме бездымного пороха уже указывалось в различных местах. Так же, как и форма, изменяются цвет и физические свойства бездымных порохов в зависимости от состава и прибавления невзрывчатых примесей. Чистый пироксилиновый порох обыкновенно имеет цвет от темножелтого до коричневого и серого. Цвет нитроглицеринового пороха изменяется от светложелтого до темнокоричневого. Спортивный и охотничьи пороха часто окрашиваются в различные цвета красящими веществами (см. также стр. 183). Военные пороха (пластинчатые, кубические и все вообще нитроглицериновые пороха за исключением кордита) имеют обыкновенно блестящий черный цвет вследствие полировки их с графитом. Масса обыкновенного пироксилинового пороха напоминает хрупкий рог; масса пороха с преобладанием коллоидного хлопка (пироколлодий) и масса нитроглицеринового пороха просвечивают. Последние пороха, кроме того, довольно вязки и несколько напоминают камеди.

Плотность пороха изменяется соответственно составным частям и способу приготовления⁴. Нитроглицериновые пороха имеют большую плотность, чем пироксилиновые.

В химическом отношении бездымный порох обладает свойствами нитроклетчатки: он воспламеняется при нагревании до высокой температуры от пламени и от механических воздействий (удара, трения). Однако благодаря своим физическим свойствам (незначительная поверхность, твердые зерна и частицы) он значительно лучше противостоит этим воздействиям, чем пылеобразная, волокнистая сухая нитроклетчатка, так что практически порох значительно менее чувствителен, чем последняя; например от искры он воспламеняется с трудом. Бездымные пороха⁵, особенно для орудий крупных калибров, воспламеняются труднее, чем дымный порох, и требуют для воспламенения более сильного капсюля и дополнительного заряда из дымного пороха или из легко воспламеняющегося пироксилинового пороха. Воспламеняемость изменяется в зависимости от химического состава пороха и наружной формы: нитроглицериновые пороха воспламеняются легче пироксилиновых, бескамфорные—легче содержащих камфору, сорта с острыми гра-

¹ Hopkins, J. ind. eng. chem., 10, 697. (1918).

² Pore, J. ch. soc., 115, 397 (1919).

³ J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

⁴ Ср., напр., относительно количества коллоидного хлопка, г. п. 300737 (1917).

⁵ Ср. также Riensberg, Art. Monatshefte, янв.—июнь 1916, стр. 189.

нями и мелкозернистые—легче крупнозернистых полированных, с закругленными гранями и углами. Неграфитованный порошок от трения электризуется, может накопить электрический заряд и дать искру. От сильного трения о гладкую поверхность порошок может воспламениться, и тем легче, чем тверже он или чем менее желатинирован. Это обстоятельство часто является причиной пожаров и взрывов на заводах при его производстве.

При воспламенении даже очень больших количеств (20 000 кг и больше) порошок может сгореть без взрыва¹, если не имеет места возрастание давления, следовательно, если он сгорает не в прочной оболочке; с другой стороны, пожар влечет за собой взрыв, и взрыв происходит тем легче и сильнее, чем мельче зерно пороха и чем больше его поверхность и чем сосредоточеннее расположена масса пороха. Наличие детонирующих взрывчатых веществ (инициальные заряды) и присутствие больших количеств дымного пороха способствуют переходу горения во взрыв.

Пироксилиновый порошок, подвергающийся атмосферному воздействию, поглощает незначительное количество влаги. Нитроглицериновый порошок более устойчив по отношению к этому воздействию, однако с течением времени и при изменяющейся температуре и влажности он теряет нитроглицерин².

Нестойкие пороха разлагаются, особенно при длительном воздействии повышенной температуры. Разложение выражается в кислой реакции и выделении окислов азота. Если разложение далеко продвинулось, то порошок представляет собою тестообразную, пузырчатую массу.

На кораблях в настоящее время—для того чтобы избежать влияния повышенной температуры,—порошок хранится в особых искусственно охлаждаемых помещениях³.

Для предохранения от преждевременного взрыва предложено укупорку окрашивать индикаторами⁴, которые должны указывать наступление разложения. Однако эти и другие сходные предложения не получили практического применения.

Нитроглицериновые пороха выгоднее пироксилиновых как по весу, так и по баллистическому эффекту. Их производство проще и легче, хотя и опаснее, но лишь до тех пор, пока составные части обрабатываются раздельно. Хорошо смешанная масса (желатина) у обоих типов порохов безопасна в обращении, точно так же при достаточной чистоте исходных материалов оба сорта порохов в отношении стойкости одинаковы⁵.

¹ Ср. Сапожников, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 187 (1914).

² Ср. Wehrhahn, Ch.-Ztg., 20, 706 (1896).

³ Для Соединен. Штатов, ср., вапр., App. rep. chief of ordnance, 1908; Engineering, 92, 238 (1911).

⁴ Ср. Bouchaud-Prassiq, г. п. 210417 и 211866 (1908); ам. п. 897923 (1907).

⁵ О преимуществах и недостатках пироксилинового и нитроглицеринового пороха, ср. Dawson, Engineering, 71, 297 (1901); затем там же, 71, 345 (1913); 89, 649 (1910); 92, 237, 463 (1911); 93, 565 (1912); Proc. U. S. nav. inst., 38, 134 (1912); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seew., 37, 23 (1909); Mason и Crozier, по Waffen, Sprengst. u. Mun., 6, 195 (1911); Hawkins, Journ. U. S. art., 38, 153 (1912); Bravetta, Rivista art. e gen., 29, 80 (1912), июль—авг.; Schnayder, там же, стр. 610; Buisson, там же, стр. 186; Grotowski, Mitt. Art. u. Gen.-Wes., 45, 639 (1914).

Состав¹.

а) Военные пороха

По составу военные бездымные пороха различных стран отличаются друг от друга незначительно, если не касаться различия, существующего между пироксилиновыми и нитроглицериновыми порохами, так как каждая страна, в зависимости от условий применения, отдаст предпочтение тому или иному типу пороха, если не принимать во внимание исключительных обстоятельств². Во Франции, Бельгии, СССР и САСШ (см. также стр. 184) применяются почти исключительно пироксилиновые пороха, в Англии и Италии—только нитроглицериновые. Другие государства, как например Германия, Австро-Венгрия, Япония, Швеция и Норвегия, пользуются для ручного оружия (за исключением Австро-Венгрии) и мелкокалиберных орудий пироксилиновым порохом, для более крупных (особенно морских) орудий—нитроглицериновым порохом.

Второе различие состоит в степени нитрации нитроклетчатки, идущей для пороха. При фабрикации порохов применяются как пироксиллин, так и коллодионный хлопок. Так, например, чисто пироксилиновые пороха состоят главным образом из пироксилина, а нитроглицериновые пороха частью из пироксилина, а частью из коллодионного хлопка. Некоторые пороха состоят из смеси обоих сортов нитроклетчатки, получаемой непосредственно соответствующим ведением процесса нитрации или последующим смешиванием раздельно приготовленных обоих сортов нитроклетчатки; другие (например американские)—из высокопроцентной растворимой нитроклетчатки (пирокolloдийный порох).

Впрочем, с течением времени точный химический состав военных порохов изменяется в зависимости от практических данных и предъявляемых требований.

Пироксилиновые пороха. Французский «порох В» (*poudre В*) (для полевых орудий—*BC*, для осадных орудий—*BSP*, для пехотного оружия—*BF*, морской порох—*BM*)³ состоит из смеси высоко- и низконитрованной нитроклетчатки с 2% (с 1896 г.) или с 8% (с 1906 г.) амилового спирта (*AM*); в новейшее время амиловый спирт заменен 1,5% дифениламина (*D*)⁴. Соотношение высоко- и низконитрованной

¹ Ср. сноски 1, стр. 160; затем Guttman, *Dingl. p. J.*, 275, 112 (1890); 293, 95 (1894) и *J. soc. ch. ind.*, 13, 575 (1894); Chalon, *Le génie civil*, 16, 467 (1895); Munroe, *J. amer. ch. soc.*, 15, 1 (1893); 18, 819 (1896);

для Австрии: *Vedette* от 21 авг. 1901 г. и от 27 июня 1906 г.; Knobloch, «*Munition d. k. u. k. Land- u. Schiffsartillerie*», Пола, 1901 (номенклатура); *Milit. Presse*, 1909, № 1, по *Milit. Wochenbl.*, 1909, стр. 235 (ружейный порох); *Kriegstechn. Zeitschr.*, 15, 471 (1912) (орудийный порох); Niger, *Hugos Jagdtz.*, по *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 4, 414 (1909) (общие сведения); Grotowski, *Milit. Art- u. Gen.-Wes.*, 45, 636 (1914);

для Испании: Agranaz, *Mem. de artill.*, 1908, анр.; *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 3, 283 (1908);

для Японии: Сапожников, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 1, 69 (1906);

для Бразилии: Porto, *Riv. marit. brasileira* 1911, по *Engineering*, 92, 237 (1911). О номенклатуре военных и охотничьих порохов, ср. *Schuss u. Waffe*, 1, 8 (1907).

² Для Англии ср. *J. soc. ch. ind.*, 38, 368 R. (1919).

³ Ср. также «*Manuel à l'usage des sous-officiers chargés des manipulations des munitions et artifices etc.*», Париж, 1912, стр. 49.

⁴ Berger, *Bull. soc. chim.*, [4], 11, (1912), confér. от 16 марта, стр. II и XI.

ной нитроклетчатки с низконитрованной в морском порохе 55:45 1, в винтовочном порохе 80:20. Растворимость первого в спирто-эфире составляет 20—30%, второго до 50% 2. Содержание азота колеблется между 11,5—11,9%. Желатинизатором служит смесь из 9 частей эфира и 5 частей 95% спирта. Внешняя форма—пластинки и ленты, которые связываются в пучки или скатываются спиралью (дошки для орудий навесного огня). Новые ружейные пороха (пластинчатые) полируются графитом; такие же сорта прежде не графитовались, причем графитование у новых сильнее даже, чем у немецких порохов.

Неизготавливаемый больше с 1902 г. французский пушечный порох *ВN* состоял из:

41,3%	растворимой нитроклетчатки,
29,1%	нерастворимой »
19 %	азотнокислого бария,
8 %	азотнокислого калия,
2 %	углекислого натрия.

По всей вероятности, недостающее количество в 0,6% состояло из желатинирующих веществ и влажности.

Ленты ныне употребляющихся французских орудийных порохов для облегчения связывания их в пучки имеют продольные надрезы. Иногда они для различия окрашиваются (например военный порох—метил-оранжем).

Немецкий ружейный и орудийный порох (пластинчатый) (*Gew. Bl. P.* и *Gesch. Bl. P.*) первоначально состоял из 95% пироксилина с 12,7% содержания азота и около 5% уксусного эфира. Первый (для винтовок 88) имел форму пластинок величиной в 1,7 мм² и 0,25 мм толщины и изготовлялся желатинизацией 100 частей уксусного эфира, 30 частей спирта и 2 частей камфоры. Позднее ружейный порох стал изготовляться из 3 частей пироксилина, 1 части коллоидного хлопка с камфорой, кроме того он содержал около 2% летучих веществ (спирто-эфирная смесь, влажность); орудийный порох состоял из 93% такой же нитроцеллюлозы и 7% централита.

Орудийный трубчатый порох (*RP*) и ружейный для остроконечной пули порох (*SP*) состоял из той же нитроцеллюлозы, желатинированной спирто-эфирной смесью с примесью дифениламина (1%) или централита, акардита (до 7%) и щавелевокислого натрия (от 0,5 до 3,5%), а также винного камня (2%). Пластины пороха *S* имеют поверхность около 1,3 мм², толщину около 0,3 мм и содержат 0,5% дифениламина, а иногда и щавелевокислый натрий (1%); они сильно спрессованы и кроме того графитованы.

Такой же состав имеют и ружейные пороха испанские и австрийские; они желатинированы ацетоном и имеют вид пластинок. Точно так же, как и немецкие пластинчатые пороха, они графитованы.

В Бельгии употребляются пороха из чистой нитроклетчатки, совершенно сходные с французскими и состоящие из

40 — 80 %	нерастворимой нитроклетчатки,
60 — 20 %	растворимой «
1,5 — 5 %	эфирных примесей

¹ Cochon, J. offic., 1911, стр. 2992.

² D. Berthelot, Mém. soc. ing. civ. de France [7], 63, II, 423 (1912).

Они иногда графитуются и имеют форму пластинок или гладких спиральных лент. Так, орудийный порох состоит из нитроклетчатки с 12,6% содержания азота и 65—70% растворимостью и 1,5% централита в качестве стабилизатора. Ружейные и револьверные пороха содержат кроме того дифениламин. К револьверным кроме того иногда прибавляется 1,5% азотнокислого бария; некоторые сорта содержат до 4,5% динитробензола.

Бельгийские пороха старого изготовления, частично применявшиеся еще в 1914 г., желатинировались уксусным эфиром. В порохах новейшей заготовки для желатинизации употребляется эфирно-спиртовая смесь.

Так, порох для револьверов системы Браунинг, представляющий собою тонкие вальцованные и графитованные пластинки, по данным порохового завода Caullille состоит из

97,55	г	пироксилина,
1,426	»	дифениламина,
0,012	»	сулемы,
0,012	»	мочевины,
1,000	»	азотнокислого бария.

Русский «пироколюдиный»¹ порох для морских орудий состоит из растворимой нитроклетчатки, получаемой прямой нитрацией, с 12,44% содержанием азота. Этот порох впоследствии был заменен французским *poudre B* (Бюиссон), однако в 1918 г. он употреблялся еще в виде ленты шириною в 30 мм и толщиной до 5,5 мм и в виде трубок, диаметром до 17 мм. В качестве стабилизатора он содержал дифениламин.

Русский ружейный порох для остроконечной пули сходен по своему составу с германским порохом S. Он состоит из нитроклетчатки 28% растворимости и 12% содержанием азота, 0,7% дифениламина и 2% камфоры.

Орудийные пороха сходны с французскими ленточными порохами. В качестве стабилизаторов применяются амиловый спирт и дифениламин. Нитроклетчатка содержит 12% азота; растворимость ее доходит до 40%. Для полевых орудий употребляется также трубчатый порох.

Для румынского пороха употребляется нитроклетчатка с растворимостью до 20%. В качестве стабилизаторов прибавляется смесь централита и дифениламина (4:1); получающийся от прибавления дифениламина грязный оттенок устранялся прибавлением сажи.

Американский² порох для полевых и морских орудий состоит из нитроклетчатки высокой растворимости, желатинированной эфирно-спиртовой смесью и содержащей не менее 12,6% азота и 2—3% летучих веществ. Он изготавливается в виде цилиндров 10 мм длиной и

¹ Менделеев, *Journ. de la marine russe*, 1895; *Bull. soc. d'encour.* [4], 10, 1100 (1893); *Морской сборник*, 268, 38 (1895); 271, 34 (1896); 272, 39 (1896); *Engineering*, 63, 180 (1897); *Magnin, Rev. d'art.*, 51, 105 (1897/98); *Mon. scient.*, 49, 510 (1897); *Bernadou, Proc. U. S. nav. inst.*, 23, 645 (1897) и 24, 605 (1898) и его же, «Smokeless powder, nitrocellulose usw.», Нью-Йорк, 1901, стр. 97; *Guttmann, Dingl. p. J.*, 301, 18 (1896).

² *Rep. chief of ordnance*, 1897, стр. 37; 1898, стр. 19, 50; *Strauss, Proc. U. S. nav. inst.*, 27, 733 (1901); *Ames, Journ. U. S. art.*, 23, 1, 126 (1905); *Hudson Maxim, Scient. amer.*, 104, 63 (1911); *Weaver*, там же, стр. 182; *Hawkins, Journ. U. S. art.*, 38, 142 (1912); *Earle, Proc. U. S. nav. inst.*, 40, 1041 (1914).

4 мм толщиной, с 7 каналами диаметром в 0,2 мм. Для стабилизации прибавляется (с 1900 г.) 1% дифениламина. Прежде в качестве индикатора¹ в него вводилось незначительное количество розанилина.

Употреблявшийся ранее в сухопутных войсках и во флоте американский ружейный порох состоял из растворимой и нерастворимой нитроклетчатки с добавлением 15% баритовой и 4% калиевой селитры и 1% углекислого кальция в качестве стабилизатора². В настоящее время³ он состоит из пироцеллюлозы (Pyrocellulose), желатинированной спиртоэфирной смесью, с содержанием азота 12,4% и дифениламина. Порох графитруется⁴.

Употребляемый в Швейцарии и Дании так называемый «нормальный» порох состоит из пироксилина с примесью 2% смолы⁵. По данным Стадлина (Stadlin)⁶ швейцарский ружейный порох состоит из целлюлозы высшей нитрации, желатинированной ацетоном, которая после желатинизации провальцована и разрезана на тонкие пластинки (1000 штук в 1 г).

Нитроглицериновые пороха. Английский кордит⁷ (марка I) с 1892 г. состоит из

- 37% нитроклетчатки с 12,5% содержания азота и растворимостью от 10 до 12%,
- 58% нитроглицерина,
- 5% минерального желе (Mineralgele) — продукта дестилляции сырого керосина.

Желатинизация его производилась ацетоном и нитроглицерином. Изготавливался он в виде прутков и шнуров; уд. в. 1,56. Ввиду сильного его действия на канал оружия с 1901 г. он заменен кордитом MD (modified), состоящим из

- 65% подобной же нитроклетчатки,
- 30% нитроглицерина и
- 6% вазелина.

В новейшее время кордит для ручного оружия изготавливается⁸ в виде трубочек длиной 38 мм, наружным диаметром в 1 мм и внутренним — в 0,2 мм. Содержание нитроглицерина уменьшено до 23,5%⁹.

¹ O'Hern, Smithsonian^{re} rep., 1914, стр. 249.

² Walke, «Lectures on explosives», Нью-Йорк; Sanford, «Nitroexplosives», Лондон, 1906.

³ Rep. chief of ordnance, 1898, стр. 19, 50; Army a. navy Journ., 1908, № 2334.

⁴ О развитии американского пороходелия, ср. Schuppheus, J. soc. ch. ind., 14, 556 (1895); Мурroe, J. amer. ch. soc., 15, 1 (1893); 18, 819 (1896); Bernadon, Proc. U. S. nav. inst., 23, 493 (1897); 24, 25 (1898); затем Engineering, 73, 563 (1902); 90, 562 (1910); 91, 124 (1911) (патенты Hiram Maxim); Hawkins, Journ. U. S. art., 38, 142 (1912); Earle, Proc. U. S. nav. inst., 40, 1046 (1914), Journ. U. S. art., 1914, сент. — окт.

⁵ Cp. Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 583; Mém. poudr. salp., 11, 123 (1901).

⁶ Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 372 (1917).

⁷ Abel, a Dewar, англ. п. 11664 (1889); г. п. 51189 (1889); Macroboberts, J. soc. ch. ind., 9, 476 (1890); Scott, Rev. d'art., 39, 464 (1891/92); затем там же, 43, 278 (1893/94); Guttmann, Dingl. p. J., 301, 15 (1896); Nathan, Ch. news, 99, 153 и 159 (1909); Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 171 (1919).

⁸ Англ. п. 24700 (1910); Arms a. explos., 19, 100 (1911).

⁹ Proc. U. S. nav. inst., 38, 164 (1912).

Новейшие сорта обозначаются *RDB* и «Admiralitäts Cordit», причем во время мировой войны 1914—1918 гг. для желатинизации кордита марки *RDB* употреблялась вследствие недостатка ацетона спирто-эфирная смесь, а вместо коллодионного хлопка—пироксилин, как в баллистите¹.

Нити и трубочки изготавливаются длиной в 28 и 41 мм, для винтовок толщина их делается в 1,3 мм, а для орудий, смотря по калибру, колеблется от 0,82 до 12,4 мм. Одно время кордит употреблялся также и в американском флоте².

В Австро-Венгрии также употреблялся нитроглицериновый порох типа кордита, он содержал 30—40% нитроглицерина и нитроклетчатку с 13,2—13,4% азота, однако вазелина он не содержал. Для мелкокалиберных орудий он изготовлялся в виде пластинок, для крупных калибров—в виде колец.

Итальянский филит³ (с 1890 г.) имеет форму нитей (палочек), а состав—баллистит Нобеля⁴. Состав его следующий:

50 частей коллодионного хлопка с 11,2—12% содержания азота,
50 частей нитроглицерина.

Первоначально прибавлялась 1 часть анилина с камфорой, теперь же—дифениламин.

В мировую войну он употреблялся также в минометах и в виде колец шел на снаряжение снарядов специального назначения⁵.

Введенный с 1894 г. соленил по своему составу сходен с кордитом; он изготовляется в виде трубочек и состоит из

66 % коллодионного хлопка,
33 % нитроглицерина и
1,1 % вазелина.

Филит употребляется в морских и полевых орудиях, а соленил идет для винтовок.

Германский кубический порох (*WP*) состоит из

60 % смешанной нитроклетчатки с 12,6—12,7% содержания азота (растворимость колеблется от 50 до 70%) и
40 % нитроглицерина.

По новейшим данным, к нему добавляется 0,5—1,0% централита; он имеет форму кубиков, в то время как другие пороха подобного же состава изготовляются в виде пластинок или трубочек.

¹ J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

² Cp. Earle, там же.

³ L'Esercito italiano, no Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 21, Not. 47 (1890); Istruz. prat. di artigl., 6, IV, no Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 24, 417 (1893); Marazzi, Parlamentsber., 1900, no Kriegstechn. Zeitschr., 3, 423 (1900); Cascino, «Il tiro, gli esplosivi e le armi della fanteria», Болонья, 1901.

⁴ Англ. п. 1471 (1888); г. п. 51471 (1889); 56785 (1890); Castner, Prometheus, 2, 247 (1891); Wehrbahn, Ch.-Ztg., 16, 1278 (1892); Mitt. a. d. Geb. d. Seewes., 20, 285 (1892); Landauer в сочинении «Fehlings Handwörterbuch d. Chemie», 6, 208, Брауншвейг 1898.

⁵ Cp. также Berger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 150, 169 (1906); Spaccamela, Rivista art. e gen., 26, III, 199 (1909).

Германский порох, не содержащий растворителей, состоит из

63 % нитроклетчатки с растворимостью около 66 %,
30 % нитроглицерина и
7 % централита.

Нитроглицериновый трубчатый порох состоит из

25,3 — 29,3 частей нитроглицерина,
4 — 7 » централита,
0,5 » вазелина или щавелевокислого аммония,
0,5 » бикарбоната натрия,
0,1 » графита.

Норвежский баллистит состоит из

50 % нитроклетчатки,
40 % нитроглицерина,
5 % нитронафталина и
5 % жидкого стабилизатора с высокой точкой кипения.

Ранее употреблявшийся американский оружейный порох Гудзона Максима (Hudson Maxim) и Шюппгауза (Schüpphaus)¹ состоял из

81,8 % нерастворимой нитроклетчатки с 13,3 % содержания азота,
8,2 % растворимой нитроклетчатки с 12 % содержания азота,
9,0 % нитроглицерина,
1,0 % мочевины.

Этот порох, имевший форму короткого цилиндрика, в настоящее время не применяется².

Другие военные пороха. Примером пороха типа пластоменина (см. стр. 162), не содержащего, подобно нитроглицериновому пороху, указанному на стр. 177, летучего растворителя, является тринитротолуовый порох фирмы Ver. Cöln-Rottweiler Pulverfabriken³. Он состоит из нитроклетчатки с высоким содержанием (20—30 %) тринитротолуола и имеет вид твердой, глянцевитой, несколько прозрачной массы. Во время войны с Германией применялся подобный порох из нитроклетчатки с

20 % нитроглицерина,
15,25 % тринитротолуола,
3,5 % динитротолуола,
0,25 % централита;

он имел форму кубиков.

¹ Schüpphaus, J. soc. ch. ind., 14, 556 (1895); Hudson Maxim, англ. п. 16311 (1895); J. Frankl. inst., 146, 375 (1898); The engineer, 84, 97 (1897); (состав и фабрикация); Engineering, 60, 367 (1895); 64, 235 (1897); Schweiz. Zeitschr. f. Art u. Gen., 35, 389 (1899).

² Ryves, Scient. amer., 80, 281 (1899); Hiram Maxim, Engineering, 67, 493 (1899); (Hudson Maxim, Scient. amer., 80, 305 и 376 (1899); Mc Gahie, там же, стр. 328 и 357; Mason и Crozier, там же.

³ Фр. п. 410239 и дополнение № 18487 (1913); г. п. 295181 (1913).

Прибавление к военным порохам небольших количеств (до 4%) нитросоединений, как динитробензол (см. стр. 184), динитротолуол, практиковалось и ранее. Так, в России во время мировой войны употреблялся нитроцеллюлозный порох в виде графитованных палочек с тонким продолжным каналом длиной в 1,5 мм и диаметром в 0,5—0,6 мм, содержащий 0,5% дифениламина и 4% 2,4-динитротолуола¹.

Стабилит Гудсона Максима² представляет собой также порох без растворителя; применялся в САСШ. Его состав точно не известен. По некоторым предположениям, он идентичен с порохом, представляющим собою пироксилин (60 частей) с желатинированным тринитроанизолом (40 частей)³. Такой порох малостоек вследствие особых свойств тринитроанизола (см. стр. 243) и обладает тем недостатком, что из него тринитроанизол быстро улетучивается.

Аммиачный порох (см. стр. 159) состоит из 85% аммиачной селитры и 15% пробкового угля, заменяемого также ольховым углем.

б) Охотничьи, спортивные и холостые пороха.

От всех вышеуказанных порохов значительно отличаются по своему составу и свойствам охотничьи и спортивные⁴ пороха, так как к баллистическим и химическим свойствам этих порохов предъявляются меньшие требования. Пороха, предназначенные для спортивных целей (пластинчатые) и охотничьи пороха для стрельбы пулей, представляют собою пироксилиновые пороха, совершенно или по крайней мере наполовину желатинированные, и поэтому их состав сходен с военными порохами, в то время как для стрельбы дробью употребляются быстро горящие, наполовину или совершенно не желатинированные, пороха. Они состоят из очень мелкозернистых сортов вышеуказанных военных порохов или из нитроклетчатки с большой добавкой баритовой и калиевой селитры наподобие французского пороха *BN* (см. стр. 183); для внешнего различия они часто окрашиваются. Поэтому они по своему составу приближаются к взрывчатым веществам, сходным с дымным порохом.

К группе охотничьих порохов близко примыкают учебные и холостые пороха.

К этим сортам порохов относятся:

1) Желатинированные пороха без специальных примесей, изготавлиющиеся для более быстрого сгорания в виде мелких зерен.

К указанным на стр. 165 порохам, которым последующим выщелачиванием и вывариванием придается пористость, вследствие чего они становятся бризантными порохами, принадлежат:

¹ Ср. также авгл. п. 18161 (1901) (нитроглицериновый порох).

² Ср. Earle, Proc. U. S. nav. Inst., 40, 1055 (1914); Weaver, «Notes etc.» стр. I и III; Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 52 (1915).

³ Hudson Maxim, ам. п. 974900 (1905); Rev. d. produits chim., 13, 262 (1910).

⁴ Ср., между прочим, относительно требований и т. д.: Hess u. Ziggall, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 27, 441 (1896); Cooper-Key, «A primer of explosives», Лондон, 1905, стр. 38; затем для Франции: Lheure, Mém. poudr. salp., 13, 291 (1905/06); для Австрии: Schatzl v. Mühlfurt, «Österreich-Ungarns rauchlose Jagdpulver», Вена, 1897; Vedette от 21 авг. 1901 г. и 27 июня 1906 г. Исторические сведения и развитие, ср. Z. d. deutsch. Vers.-Anst. f. Handfeuerwaffen (Kugel und Schrot) 22, 2 (1917).

Французские:

порох *BC*, *NL* (nitratée et lavée),
poudres pyroxilées T^1 и T^{bis} ,

которые отличаются от пороха *B* тем, что они желатинированы уксусным эфиром и ацетоном, а также имеют небольшой диаметр зерен (0,1 мм);

порох *EF*, для холостой стрельбы из пироксилина и агар-агара (gélöse);

Германские:

Rottweiler Blättchenpulver Rauchlos и бездымный Scheibenpulver *P*, желатинированный уксусным эфиром, Walsroder Kornpulver, Marke Sonne, с примесью 2% мела, Troisdorfer Jagdpulver, зерненный из нитроклетчатки, желатинированной спирто-эфирной смесью и частично растворимой, с добавкой баритовой и калиевой селитры для облегчения воспламенения²;

Австрийский (упомянутый выше) пластинчатый порошок³ Rauchloses pulver № 1:

36 % нитроклетчатки,
36 % нитроглицерина,
18 % баритовой селитры,
10 % угля,

Rauchloses Pulver № 2:

40 % нитроклетчатки,
40 % нитроглицерина,
20 % баритовой селитры;

последний сорт графитуется;

Английские:

холостой порошок из кордита без вазелина в виде пластинок с 32% нитроглицерина—«охотничий баллистит», состоящий из:

62 % нитроклетчатки и
38 % нитроглицерина;

Бельгийские:

Millerite I и II⁴, а также изготавливаемый в Бельгии порошок Saxonia.

Американский охотничий порошок с баритовой и калиевой селитрами и амилацетатом в качестве желатинирующего вещества⁵.

¹ О силе «poudre T» в сравнении с иностранными охотничьими порохами (мюллерит, баллистит), ср. Bougard, Mém. poudr. salp., 16, 21 (1911/12).

² Ср. Ost, «Chemische Technologie», Ганновер, 1911, стр. 216.

³ Schatzl v. Mühlfert, там же, стр. 9.

⁴ Ср. Mém. poudr. salp., II, 114 (1901).

⁵ Ср. Munroe, VI interp. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 2, 670 (1907).

Кроме того, сюда же относятся получившие за последнее время известность прессованные пороха Шмидта (Schmidt) ¹, которые состоят из одного куска, что позволяет производить снаряжение патронов, не прибегая к отweighиванию.

2) Полужедатынированные пороха с большим количеством примесей, изготавливающиеся в форме пластинок и зерен:

Английские:

ЕС (Explosives Company) Рейда (Reid) и Джонсона (Johnson) ² (1882) из

54 % растворимой и нерастворимой нитроклетчатки, взятой почти в равных частях (28:26),

38 % баритовой и калиевой селитры,

4 % клетчатки,

2 % камфоры;

«амберит» ³, содержащий

20 % баритовой и калиевой селитры и до

10 % парафина;

Французские:

poudre ruгохуlée Брюно (Bruneau) ⁴ из

83 % нитроклетчатки,

17 % бихромата аммония,

или же в его измененном составе позднейшего времени:

83 % нитроклетчатки,

14 % бихромата аммония,

3 % бихромата калия;

poudre ruгохуlée М, представляющий смесь, окрашенную аурамином в желтый цвет и состоящую из

71 % нитроклетчатки (15 — 20 % растворимой),

20 % баритовой селитры,

5 % калиевой селитры,

3 % камфоры и

1 % агар-агара;

poudre ruгохуlée R, в настоящее время более не изготавливающийся и отличающийся от пороха М меньшим содержанием нитроклетчатки (55 %) ⁵.

poudre ruгохуlée S⁶, состоящий из

28 % растворимой нитроклетчатки,

37 % нерастворимой »

¹ Ср. Z. f. Sch. u. Sprst., 8, 320 (1913); 9, 387 (1914); 10, 70 (1915); г. п. 286784 (1913) (поверхностная желатинизация). Ср. также Higam Maxim, Arms a. explos., 1895 (сент. и окт.); 1896 (январь).

² Англ. п. 619 (1882); г. п. 1895 (1882); Guttmann, Dingl. p. J., 249, 513 (1883); Jacksch, Ch.-Ztg., 14, 303 (1890).

³ О первоначальном составе (с нитроглицерином) ср. англ. п. 11383 и 19068 (1891); затем Macdonald в сочинении «The rise and progress etc.», стр. 68.

⁴ Ср. также Barral, Mém. poudr. salp., 5, 215 (1892); для Австрии: Hess и Zigall, там же, стр. 477.

⁵ Vennin et Chesneau, «Les poudres et explosifs», Париж и Льеж, 1914, стр. 434.

⁶ Mém. poudr. salp., 3, 13 (1890).

29% бариевой и
6% калиевой селитры¹;

Бельгийские:

холостые пороха из
75% нитроклечатки,
25% щелочных нитратов;

порох² Соорал с бариевой селитрой и смолой; зерненный порох
«клермонит»³ также с нитратами;

Австрийские бездымные охотничьи и пластинчатые пороха, со-
держащие наряду с нитроклечаткой нитроглицерин, бариевую се-
литру, древесный уголь или вазелин.

3) Пороховые смеси, желатинированные с поверхности (зерненные):

Спиралит⁴, состоящий из нитроклечатки, приготовленной из бумаги
и обработанной органическими растворами солей, коллодием и т. д.
изобретенный в 1864⁵ и употреблявшийся в особенности в Ан-

глии порох Шульце, состоящий из

50% очищенной, нитрованной древесины или нитро-
клечатки различной растворимости в качестве осно-
вания и с содержанием

13% ненитрованной клечатки,

33% бариевой и калиевой селитры,

4% парафина;

немецкий порох Шульце марки Wolf;

английский Imperial-Schultze-порох, состоящий из

82% нитроклечатки,

10% баритовой селитры и

8% вазелина;

бездымный порох марки Fasan, содержащий окислители, ва-
зелин и растительные камеди,

тройсдорфский охотничий — 22,5% бариевой и 1,1%
калиевой селитры вместе с централитом и дифениламином — и
наконеч

порох Walsroder LDP, марки Wolff, содержащий

10% бариевой селитры,

7% жировых веществ,

3% агар-агара,

2% клея;

порох типа пластоменит (см. стр. 162) из

70% нитроклечатки,

23% бариевой селитры,

2% хромовокислого калия и

5% тринитротолуола.

¹ Ср. также относительно «poudres pyroxyliées»: Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 99 (1911/12).

² Mém. poudr. salp., 15, 115 (1901).

³ Mém. poudr. salp., 11, 114 (1901); Deutsche Waffenztg., 17, 114 (1911); Das Schiesswesen, 1901, стр. 321 (баллистические свойства).

⁴ Cp. Hess u. Zigall, там же.

⁵ E. Schultze, «Das neue chemische Schiesspulver», Берлин, 1865; г. п. 38363 (1886) (новые сорта с «нитрованной» смолой).

Хорошо желатинированные пороха имеют то преимущество, что они очень устойчивы против влияния погоды и в особенности против действия влаги, следовательно, обладают большим баллистическим постоянством. Пороховые смеси имеют ту выгоду, что они легко воспламеняются и вследствие полного их сгорания не образуют ржавчины в канале ствола.

Способы применения¹.

Пороха для ручного и скорострельного оружия в настоящее время применяются исключительно в патронах, т. е. в металлических гильзах, в которые помещается порох и вставляется снаряд (унитарные огнестрельные патроны). В центре дна гильзы помещается капсюль (для больших орудий ввинтная капсюльная втулка). Порох мелкокалиберного оружия помещается непосредственно в патронную гильзу, как и порох полевых орудий («патронные картузы»), в то время как орудия крепостной артиллерии, поскольку из них стрельба ведется переменным зарядом, находятся в «картузах», изготовленных из шелка для уменьшения тлеющих остатков; в нижней части картуза пришит мешочек с воспламенителем для более надежного воспламенения заряда (см. стр. 103). В этом случае снаряд и заряд—раздельные и вкладываются в канал орудия один за другим. Имеется основной заряд с воспламенителем (1-й заряд) и отдельные добавочные картузы (2-й, 3-й, 4-й и т. д.), которые употребляются смотря по надобности.

Охотничий порох для стрельбы дробью помещается также в гильзу, представляющую собою картонный цилиндр с металлическим дном; в верхней части гильзы находится заряд дроби; в нижней части—заряд пороха; пороховой и дробовой заряды отделены друг от друга войлочным или картонным пыжом.

Говоря о способах применения бездымных порохов, в заключение следует упомянуть о пороховой оболочке (Pulverhaut) и пороховой ткани (Pulvergewebe)², из которых первая приготовлена из тонкой оболочки нитроглицеринового пороха (50:50), вторая из нитей коллодионного хлопка (содержание азота 11,7%). Обе служат для улучшения воспламенения заряда пороха и для замены трудносгорающего сырого шелка картуза. Для увеличения гибкости и стойкости они содержат некоторые примеси, в большинстве случаев те же самые, что и в порохе. Эти материалы для картузов (Kartuschbeutelstoffe) применяются однако в ограниченном размере, и то лишь для специальных целей.

¹ Для Германии, ср. Wille, «Waffenlehre», Берлин, 1905; для Англии: «Hand-book of ammunition 1909», Лондон; для Франции: Venniet и Chesneau. «Les poudres etc.», стр. 441 и «Manuel à l'usage des sous-officiers etc.», стр. 175 (винтовочные патроны); стр. 448 (артиллерийские снаряды).

² Г. п. 113927 и 114732 (1899); 134473 (1901); германск. промышл. образец № 180227 (1902); Rohne, Schuss und Waffe, I, 34 (1907); R u s c h, Mitt. a. d. Geb. d. Seewes., 39, 229 (1911).

III. БРИЗАНТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

Общие замечания и требования.

Состав этой группы взрывчатых веществ в общем значительно более разнообразен, чем состав метательных средств, так как требования к этой группе взрывчатых веществ весьма разнородны.

В горном деле ¹ почти для каждой породы рекомендуется применение специального сорта взрывчатого вещества, чтобы достичь наиболее целесообразного и экономически выгодного добывания породы. При работе под землею или в атмосфере рудничного газа, а также в таких штреках, где образуется угольная пыль, требуется безвредность газообразных продуктов взрывчатого разложения и безопасность от взрыва рудничного газа. Возможность применения при горных работах тех или иных взрывчатых веществ зависит также от цены ² исходных материалов, стоимости производства и безопасности способа фабрикации.

Для достижения большего удобства применения взрывчатого вещества назначаемые для горных работ подрывные материалы употребляются в виде патронов ³, т. е. в бумажных оболочках ⁴ определенных внешних размеров. Для облегчения патронирования, а также для лучшего заполнения шнура они должны быть пластичными или порошкообразными, но не в виде пыли.

От взрывчатых веществ, применяемых для военных целей, требуется большая бризантность, нечувствительность как к механическим воздействиям (толчок, трение и т. д.), так и к изменениям температуры, и прежде всего—достаточное постоянство при хранении. Для достижения этих свойств и сообщения физической неизменяемости при механическом уплотнении, военные взрывчатые вещества обычно применяются в виде плотных и компактных масс, получаемых прессованием или плавлением. Процесс формирования масс не должен вести к изменениям в химических свойствах взрывчатого вещества.

Для разрывных зарядов фугасных снарядов ⁵ выбраны такие взрывчатые вещества, которые хорошо плавятся и в расплавленном состоянии хорошо воспринимают произвольную внешнюю форму. Применяются также спрессованные заряды. Были также предложены для указанной цели и пластические взрывчатые вещества, но безуспешно. Основное условие, которому должны удовлетворять взрывчатые вещества, назначаемые для снаряжения снарядов,—возможность придать им форму, которая исключает вероятность уплотнения или пространственного смещения при выстреле. Только этим достигается необходимая уверенность в «безопасности стрельбы» и однообразная детонируемость.

В тех случаях, когда опасаются влияния на взрывчатое вещество оболочки (гранаты) или когда по соображениям безопасности предпочитают раздельное хранение разрывного заряда и снаряда, взрывчатое вещество

¹ Ср., между прочим, Recktenwald, «Sprengstoffe und Schiessarbeit beim Steinkohlenbergbau», Катюниц, 1914. О выборе взрывчатых веществ, ср. Hall и Howell, Bur. of mines, Bull., 48 (1914).

² Ср., между прочим, Witt, Prometheus, 21, 770 (1910).

³ О патентованных способах и приборах для изготовления патронов и зарядов, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 309 (1916); 12, 185 и след. (1917); также г. п. 300649 и 300729 (1916).

⁴ Об их приготвлении, ср. Schreiter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 353 (1914).

⁵ Об общих требованиях, ср. Bravetta, Rivista art. e gen., 28, I, 243 (1911).

заключается также в специальные оболочки из папки или другого прочного¹ материала, а снаряжение снаряда производится непосредственно перед употреблением².

К взрывчатым веществам для огнеприпасов ближнего боя (ручные гранаты, вурфмины) не предъявляют строгих требований, необходимых для разрывных зарядов артиллерийских снарядов, так как в условиях применения этих средств они не подвергаются сильному механическому толчку. Еще в меньшей степени соблюдение указанных требований обязательно для взрывчатых веществ, назначаемых для снаряжения аэробомб, для ружейных гранат³ и аэропланного вооружения. В течение войны для этих целей по необходимости были допущены к временному применению не только вполне кондиционный суррогат—горные взрывчатые вещества—и даже не только опасные в обращении и чувствительные к удару хлоратные и перхлоратные⁴ взрывчатые вещества, но и такие, которые можно взрывать непосредственно зажигательным шнуром (сходные с дымным порохом).

Эти же взрывчатые вещества (бризантные) применялись в качестве суррогатов при фабрикации подрывных средств инженерных войск, состоявшие главным образом из пикриновой кислоты, а в Англии и Бельгии—из влажного пироксилина и тонита.

Для полноты характеристики необходимо упомянуть, что совместно с взрывчатыми веществами употреблялись и невзрывчатые вещества. Сюда относятся, кроме боевых газов (см. стр. 91), употреблявшихся во время войны в особых оболочках или в снарядных камерах, также дымообразователи (см. стр. 414 и 415), а также дополнительные заряды в патронах (die Patronenvorlagen) к горным взрывчатым веществам, добавляемым для достижения большей безопасности (см. стр. 84) и для безвреживания газообразных продуктов⁵ взрывчатого разложения; наконец следует упомянуть также применявшиеся для тех же целей специально препарированные патронные⁶ и различные другие оболочки⁷.

Область применения, внешний вид, свойства.

Область применения взрывчатых веществ не ограничивается лишь разработкой пород в горном деле, или военной разрушительной работой, а распространяется и на сельскохозяйственные культурные работы, как то: корчевание пней, подрыв пней, взрыхление земли и т. д. Затем взрывчатые вещества в виде петард и имитационных зарядов служат для имитации

¹ Об омедненных (verkupferte) разрывных зарядах, ср. Bichel, англ. п. 6956 (1911).

² О французских огнеприпасах (военных), ср. Manuel à l'usage des sous-officiers etc., стр. 398; об огнеприпасах бельгийской крепостной артиллерии—Instruction sur les munitions et artifices de l'artillerie de forteresse, Брюссель, 1913.

³ Ср., между прочим, Abel, Ch. news, 24, 127 (1871).

⁴ Ср. Matignon, Rev. génér. des sciences pures et appl., 28, 6, 50 (1917).

⁵ Price, ам. п. 354345 (1886); Burgess, англ. п. 12988 (1909); Walker, ам. п. 925670 (1909); Macaulay, англ. п. 2820 (1911); Young, ам. п. 1007409 (1911); ср. также Arms a. explos., 19, 62 (1911).

⁶ Г. п. 84514 (1895) (асбест); фр. п. 422583 (1910) и Chalon, «Les explosifs etc.», стр. 410 (алюминий).

⁷ Mutzka, г. п. 91731 и 92173 (1896) (хромовый и формальдегидный клей); Robertson и Wollenweber, англ. п. 10062 (1912) (Покрывание шавелевокислыми соединениями металлов и солями металлов виннокаменной кислоты).

орудийных выстрелов, для подачи звуковых сигналов, обозначающих позиции на маневрах, а также в качестве предупредительных сигналов на железных дорогах (см. стр. 406 и 415), в открытом море; кроме того взрывчатые вещества применялись и для стрельбы в атмосферу для рассеивания туч¹.

Требованиям горных взрывчатых веществ удовлетворяют главным образом взрывчатые смеси, а требованиям военных взрывчатых веществ — химически однородные взрывчатые вещества. Хотя для взрывчатых веществ типа механических смесей требуется наиболее полное смешивание составных частей смеси, однако не всегда необходимо для этой цели измельчать в самой высокой степени все составные части; напротив, отдельные из них могут быть умышленно смешиваемы в грубом виде, чтобы или уменьшить их химическую реакционную способность при хранении, или достигнуть определенных физических и взрывчатых (см. стр. 36 и 37)² свойств.

Степень гигроскопичности, т. е. способность поглощения воды, является существенным фактором для определения возможности и способа применения тех или иных взрывчатых веществ, особенно в тех случаях, когда взрывчатые вещества назначаются к длительному хранению, как например, взрывчатое вещество для военных целей, или когда они должны применяться в сырой породе и для подводных взрывов. Как общее правило, взрывчатые вещества, содержащие растворимые и гигроскопические соли (нитраты натрия, аммония и др.), следует защищать водонепроницаемыми оболочками³. Патроны гигроскопических горных взрывчатых веществ в целях наилучшего предохранения взрывчатых веществ от увлажнения покрываются сверх того парафином. Это делается в большинстве случаев вручную погружением патронов в расплавленную смесь парафина и канифоли; в последнее время применяются также специальные машины для парафинирования (см. стр. 292)⁴. Однако даже такого рода покрытие для условий длительного хранения оказывается недостаточным: оно непрочное, если даже повторяется несколько раз, так как применяемые материалы со временем становятся хрупкими и трескаются. При подводных взрывах вследствие сильного давления воды взрывчатые вещества, запатронированные таким способом, вообще не могут применяться. Для военных взрывчатых веществ, где стоимость имеет ограниченное значение (подрывные средства, кавалерийские подрывные патроны, петарды), применяют в качестве оболочек запаянные жестяные коробки. Оболочки должны быть совершенно герметичны, если они применяются под водой и содержат чувствительные к воде взрывчатые вещества. В случае, если это требование не соблюдено, а в особенности тогда, когда взрывчатые вещества хранятся совместно с большими массами металла (снаряды), влага, осадившаяся при резком изменении температуры в металле, проникает через тончайшие отверстия в оболочку вследствие происходящего выравнива-

¹ Ср., между прочим, *Mém. poudr. salp.*, 12, 31, 59 (1903/04); 14, 64 (1906/07).

² Ср. также Woodbury, *ам. п.* 1113275 (1914) и 1124679 (1915).

³ Об опытах с гильзами из оловянной фольги, ср. *L'heure, Mém. poudr. salp.*, 12, 10 (1903/04).

⁴ Ср. также *герм. промышл. образец № 624382 (1914); Kootz, р. п.* 313017 (1917).

ния давления между внутренностью оболочки и атмосферой. Проникшая внутрь снаряда и выделившаяся из воздуха на холодных стенках его влажность стойко удерживается и накапливается внутри снаряда. Пробовали устранять поглощение влажности добавлением некоторых примесей (парафин¹, вазелин, смола, коллодий², легкоплавкие нитросоединения и т. д.), предполагая, что они должны обволакивать отдельные частицы взрывчатого вещества и тем уменьшать гигроскопичность, но заметное действие этих примесей для неплавленных взрывчатых веществ вообще сказывалось лишь весьма короткое время³. Эти примеси предохраняют более надежно, если неплавленные взрывчатые вещества прочно спрессовываются в сплошную массу. Спрессованные взрывчатые вещества вследствие значительного сокращения поверхности соприкосновения со средой уже сами по себе являются значительно более защищенными от поглощения влаги; практически это предохранение от увлажнения может быть вполне достигнуто⁴, если применено не только прессование взрывчатых веществ, но и вышеуказанные предохранительные материалы. Однако таким приемом часто понижается детонационная способность взрывчатых веществ, взрываемых от детонатора, почему он и применяется вообще только для взрывчатых веществ, сходных с черным порохом.

Неплавленные, порошкообразные взрывчатые вещества, подвергающиеся продолжительному транспортированию, со временем приобретают наклонность к расслоению, особенно если они составлены из компонентов различного удельного веса или различной величины зерен. То же самое может происходить со взрывчатыми веществами, содержащими жидкие компоненты, так как жидкая составная часть вытесняется поглощением воды, а также под влиянием изменений давления и температуры. Это свойство, называемое «эксудацией» (*Ausschwitzten*), имеет место особенно у динамитов. У гигроскопических взрывчатых веществ типа смесей также имеет место расслоение состава, объясняемое тем, что растворимые составные части, как например, неорганические соли, при чередующихся потерях и поглощениях влажности выветриваются⁵. Использование взрывчатых веществ с такого рода свойствами, естественно, в значительной мере ограничено. Кроме того следует учитывать, что у таких взрывчатых веществ во многих случаях возможно нарушение и безопасности обращения, так как при происходящих изменениях состава могут образоваться чувствительнейшие смеси (например при наличии хлоратов (см. стр. 320). При фабрикации расслоение состава смеси предупреждают прессованием взрывчатой смеси, а где это недостижимо — зернением ее; кроме того вводят связывающие вещества (клеи, лаки) и тому подобные вещества, применяемые для уменьшения гигроскопичности.

При чувствительных к механическому воздействию взрывчатых веществах (хлоратные смеси) зернение применяется еще и по тем соображениям, что мелкозернистые и особенно пылевидные вещества легче воспламеняются и вместе с тем более чувствительны в отношении трения и пламени, чем зерненные и компактные вещества.

¹ Nobel, англ. п. 1570 (1873).

² Ам. п. 34724 (1862); ср. также Storer, *Rép. chim. appl.*, 1863, стр. 91.

³ Ср. A. Dupré, *Ann. rep. Insp. expl.*, 12, 21 (1887).

⁴ Favier, г. п. 31411 (1884); англ. п. 2139 (1885).

⁵ Ср. Nettlefold, *Ch. news*, 55, 241 (1887); Frank, *Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeff.*, 1910, стр. 79.

Зернение имеет также и то значение, что им стремятся устранить возможное уплотнение взрывчатых веществ, которое оно может получить при зарядке шнуров или выстреле из орудия. Такое уплотнение, если оно превзошло определенный предел, может быть причиной отказов.

У пластических взрывчатых веществ (гремучие студни, желатиндинамит, аммиачноселитренные и хлоратные взрывчатые вещества с ароматическими нитросоединениями низшей степени нитрации и т. д.) часто происходит слеживание во время хранения, особенно при повышенной и изменяющейся температуре. Такое явление имеет следствием неполную детонацию и даже отказы (Ausbläser, Explodierer), которые могут быть причинами различных осложнений при ведении работ, как-то: появление ядовитых газов, воспламенение рудничных газов, возможность взрывов при последующей обработке и употреблении породы, угля и т. д. вследствие наличия остатков взрывчатых веществ в шнуре. Появлению этого недостатка благоприятствует уже сама по себе трудная детонируемость пластических взрывчатых веществ (см. стр. 37).

Слеживание пробовали устранить добавлением специальных примесей¹, до сих пор, однако, надежного средства не найдено. Его удастся лишь временно устранить механической обработкой взрывчатого вещества.

Общий состав примесей.

Основу бризантных взрывчатых веществ составляют некоторые химические соединения, способные к почти мгновенному распадению на более простые соединения (в особенности газы) под влиянием сообщаемой быстродействующим внешним импульсом энергии. Существует целый ряд таких соединений, но из всей массы их находят применение как самостоятельные взрывчатые вещества лишь пироксилин и некоторые ароматические нитросоединения.

Нитроглицерин как таковой употребляется лишь в ограниченных размерах (см. стр. 146 и 147), находя преимущественное использование как основное вещество обширного класса взрывчатых веществ—динамитов. Как суррогат нитроглицерина для незамерзающих пластических взрывчатых веществ служит динитрохлоргидрин (см. стр. 154) и частично также динитроглицерин (см. стр. 152).

Коллоидный хлопок также не употребляется непосредственно как взрывчатое вещество, а как самостоятельная примесь лишь в ограниченных количествах; он в весьма значительных количествах идет для желатинирования нитроглицерином при приготовлении динамитов, а также находит применение как примесь к трудно детонирующим взрывчатым веществам (аммиачноселитренным).

К бризантным веществам могут быть отнесены также азотнокислый аммоний, хлораты калия и натрия, перхлорат аммония, так как эти соли способны к быстрому экзотермическому разложению и поэтому могут обнаружить бризантное действие. Еще в большей степени, чем названные вещества, обладает взрывчатыми свойствами хлорат аммония; эта соль уже настолько легко разлагается, что самая воз-

¹ Ср., между прочим, Aubert и Nauckhoff, ам. п. 1186865 (1916) (пробковая пыль).

возможность ее образования, например, химическим действием хлората калия на нитрат аммония, должна быть устраняема (см. стр. 285).

В отношении смесей следует заметить, что они или состояются из различных определенных взрывчатых химических соединений (гремучий студень), или из определенных химических соединений, входящих как отдельная взрывчатая составная часть смеси (гурдинамит); смеси могут содержать также определенные взрывчатые химические соединения в качестве оснований, к которым примешиваются в больших или меньших количествах горючие, взрывчатые и индифферентные вещества (смешанные динамиты, аммиачноселитренные, хлоратные, перхлоратные взрывчатые вещества, жидкий воздух).

Употребляемые в технике определенные взрывчатые химические соединения, за исключением нитроглицерина, содержат недостаточное для полного сгорания количество кислорода, так что они при детонации образуют окись углерода и другие ядовитые газы, которые делают опасным или по меньшей мере неэкономичным их применение под землей. Поэтому к ним прибавляют вещества, содержащие кислород (нитраты). Добавление этих веществ имеет следствием то, что скорость детонации несколько уменьшается (см. стр. 36), но давление газообразных продуктов разложения (энергия) возрастает вследствие повышения температуры взрыва (см. стр. 44). Увеличение давления, газообразных продуктов разложения достигается также использованием больших теплот сгорания тонко измельченных металлов, особенно алюминия (см. стр. 338).

Другие примеси добавляются для уменьшения чувствительности к удару и трению (при хлоратных и военных взрывчатых веществах), для понижения гигроскопичности (при аммиачноселитренных взрывчатых веществах) и для достижения безопасности в шахтах (при взрывчатых веществах для угольных копей и т. д.).

Для взрывчатых веществ с перхлоратом аммония и органическими хлористыми соединениями (динитрохлоргидрин) необходима примесь солей, которые могли бы связать образующуюся при взрыве свободную соляную кислоту; при этом некоторые соли (как например, нитраты) неприменимы, хотя и по другим соображениям.

Пироксилин ¹.

Из эфиров азотной кислоты применяется как самостоятельное взрывчатое вещество только пироксилин, идущий для снаряжения торпед и морских мин, а в некоторых странах (Швейцария и Россия) ² и в качестве разрывного заряда в снарядах больших калибров. Еще во время войны 1914—1917 гг. Россия применяла влажный спрессованный пироксилин в снарядах 15—20-см орудий. Прежде он служил и как саперное

¹ Общая литература, ср. Plach, «Die gepresste Schiesswolle», Пола, 1891; о действии, способе обращения и проч., Fisher, J. roy. unit. serv. inst., 14, 422 (1870); Förster, «Versuche mit komprimierter Schiessbaumwolle», Берлин, 1883, 1886, 1888. О взрывчатых свойствах продуктов горения и др., ср. Abel, Proc. roy. soc., 13, 204 (1864); Ch. news, 9, 268 (1864).

² Ср. Le Yacht (1900), по Marine Rundschau, 11, 834 (1900); Peloux, Rev. d'art., 83, 5 (1913).

подрывное средство и как промежуточный детонатор для передачи взрыва от взрывателя зарядам трудно детонирующих взрывчатых веществ. Однако оба последние вида применения ¹ со времени введения во взрывную технику пикриновой кислоты почти вовсе не имеют уже места (за исключением Англии, где еще применяется влажный пироксилин, и Бельгии, где применяется тонит), и несколько лет назад перешли к применению тринитротолуола даже и для зарядов морских мин. Влажный пироксилин вследствие своей малой чувствительности еще не вполне вытеснен только как разрывной заряд торпед.

Пироксилин применяется в виде отдельных шашек различной формы, спрессованных под давлением около 400—600 кг на см², иногда даже 1500—2000 кг на см², которые затем могут соединяться в заряды больших или меньших размеров. Приготовление ² шашек производится прессованием влажного, содержащего около 50% воды пироксилина. Вода при этом отпрессовывается до содержания около 5—6%. Упрощением в приготовлении составных зарядов является способ прессования, введенный фирмой New-Explosives Co. в Лондоне ³, которая prepares ⁴ заряды не из дисковых сегментов, но из одной болванки или из продольных спрессованных половинок болванок. Приготовленные по этому способу болванки получают сразу правильную форму и не требуют механической обработки. Вследствие небольшого числа отдельных шашек можно достигнуть также более высокой плотности заряда. Другие, более новые способы, при которых прессование производится в вакууме для достижения большей плотности, были предложены Беллем (Bell) ⁵.

Спрессованные шашки погружаются в воду с целью понижения чувствительности к удару и для безопасности перевозки, до тех пор пока они не поглотят определенного количества воды (в Германии около 17, в Великобритании около 22,5 частей на 100 частей сухой массы). Тогда пироксилин, смотря по тому, под каким давлением он прессуется, имеет плотность 1,30—1,45, или в пересчете на сухой пироксилин 1,0—1,28. В этом состоянии он уже не детонирует непосредственно от капсюля-детонатора, требуя промежуточного детонатора из шашки спрессованного сухого пироксилина. Запальные шашки снаружи парафинируются для предохранения от отсыревания и для повышения безопасности при обращении ⁶ с ними. Присутствие воды предотвращает также наступление опасного саморазложения, особенно если пироксилин, как это обыкновенно делается, содержит примесь от 1½ до 3% извести ⁷ в виде отмученного мела (см. стр. 127 и 128), которая связывает начинающие выделяться кислотные продукты. Несмотря на это, даже влажный пироксилин требует постоянного контроля и наблюдения.

Для полноты сгорания к пироксилину иногда примешивают бариевую и калиевую селитру. Такая смесь носит название тонита; она прес-

¹ Об употреблении во Франции ср.: Hessen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 296 (1911).

² Ср. Fisher, J. roy. unit. serv. inst., 14, 423 (1870).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 233 (1906).

⁴ Г. п. 210934 (1907).

⁵ 174347 и 177032 (1904).

⁶ О значении парафинирования, ср. v. Förster, «Komprimierte Schiesswolle», Берлин, 1886, стр. 27; Godu, там же, стр. 459.

⁷ Ср. Abel, англ. п. 3652 (1867); Mém. poudr. salp., 6, II 16 (1893).

суется и снаружи парафинируется. Подобного рода взрывчатые вещества еще до самого недавнего времени применялись в Англии и особенно в Бельгии¹ как подрывные средства и для сигнальных морских патронов².
Английский тонит состоит из:

51 части пироксилина,
49 частей бариевой селитры,
бельгийский из
50 частей пироксилина,
37,5 » бариевой селитры,
12,5 » калиевой селитры.

Так как такие смеси прессуются во влажном состоянии (в четырехугольные или цилиндрические шашки), то они подвергаются при хранении незначительным колебаниям в своем составе, которые для отдельных составных частей могут достигать 3—4%.

Вместо бариевой селитры во время войны в английском тоните применяли также натриевую селитру, и эта смесь, которая по действию приближалась к желатиндинамиту и называлась сенгит (*substitute explosive, по glycerine*)³.

Нитросоединения⁴.

Из многочисленных представителей класса нитросоединений во взрывной технике имеют значение только некоторые соединения ароматического ряда. Применению алифатических нитросоединений препятствует или их летучесть (как у тетранитрометана и гексанитроэтана, см. стр. 253), или их легкая разлагаемость.

Общие свойства.

Из ароматических нитросоединений находят уже применение моонитросоединения (моонитротолуол, моонитронафталин) как примеси к взрывчатым составам. Их взрывчатый характер, однако, выступает еще недостаточно отчетливо, поэтому они служат только легко воспламеняющимися носителями углерода. От введения остатка серной кислоты воспламеняемость этих соединений возрастает. Поэтому⁵ в химию взрывчатых веществ вошла дешевая и легко используемая нитрофенолсульфоновая кислота.

Динитросоединения практически могут быть охарактеризованы как настоящие взрывчатые вещества, однако их детонационная способность

¹ Cp. Guttman, *Dingl. p. J.*, 249, 509 (1883); Berthelot, «*Sur la force etc.*», 2, 241; VII intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. IIIb, 1909, стр. 171; Bruneau, *Mém. poudr. salp.*, 3, 47 (1890); Gody, там же, стр. 464.

² Cp. Arana, *Mem. de artill.*, anp. 1908.

³ Chem. trade jour., a. chem. eng., 63, 383 (1918).

⁴ Литература: Escales, «*Nitrosprengstoffe*», Лейпциг, 1915; Myrin, *Svensk kustartilleritidskrift* 1915, стр. 207; van Duin, «*Onderzoekingen over moderne brisante nitro-explosiva*», Dissert., Амстердам, 1918; van Duin en Brackman, *Ch. weekbl.*, 16, 501 (1919); Oddo, *Ann. chim. appl.*, 11, 165 (1919).

⁵ Cp. Häussermann, «*Sprengstoffe usw.*», стр. 13 и его же в сочинении «*Fehlings Handwörterbuch*», 6, 1024 (1898).

относительно мала, и поэтому они требуют сильного детонатора. Так как они не жидкие, как большинство моносоединений, а твердые тела, подготовка их к использованию более удобна; по той же причине они находят широкое применение и как примеси для взрывчатых смесей. Лишь в тринитросоединениях, т. е. в таких соединениях, которые содержат три нитрогруппы в одном бензольном кольце, взрывчатые свойства настолько сильно выражены, что тринитросоединения могут непосредственно применяться на практике в качестве взрывчатых веществ. Особое преимущество ароматических тринитросоединений состоит кроме того в том, что они практически вполне химически постоянные тела; возможность саморазложения, наблюдаемая у эфиров азотной кислоты (нитро-клетчатка и нитроглицерин), у них исключается. Будучи по своему бризантному действию равноценными этим взрывчатым веществам, они в то же время в обращении много безопаснее их. В прессованном и плавленном состоянии они допускают совершенно безопасно механическую обработку.

Тетранитросоединения (тетранитрометиланилин и тетранитроанилин) обладают уже слабыми связями в молекулярном строении, что и выражается в их большей чувствительности к внешним воздействиям и, в частности, к повышению температуры; четвертая нитрогруппа легко отщепляется, между прочим, уже при обыкновенной температуре.

Кроме числа нитрогрупп, пригодность взрывчатого химического соединения к применению определяется также и химическим характером соединения. Так, наличие кислотной (гидроксильной, карбоксильной, а также амидной) группы ограничивает применимость взрывчатого вещества в смесях и в тех случаях, где взрывчатые вещества приходят в соприкосновение с металлами (снаряды), вследствие возможности образования солей и химического превращения. При этом растворимость в воде свободных кислот играет большую роль, так как скорость образования солей возрастает с растворимостью в воде. Поэтому скорость образования солей пикриновой кислоты, растворяющейся в воде, значительно большая, чем у тринитрокрезола¹, а у этого последнего большая, чем у нерастворимого гексанитродифениламина.

Сказываются также на взрывчатых свойствах² химическое строение молекулы и порядок замещения водородных атомов. Без дальнейшего разъяснения понятно, что запас энергии во взрывчатом веществе возрастает с повышением содержания кислорода и с увеличением кислород-содержащих (нитро-, гидроксил-,³ сульфо-) групп вследствие возможности получения при этом более полного сгорания, и обратно—запас энергии уменьшается от введения несодержащих кислород групп (углеводородных, алкильных).

Химическая реакционная способность не связана, однако, со взрывчатыми свойствами соединений. Она, например, повышается при введении посторонних групп, но роста чувствительности и способности к детонации

¹ Cp. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 70 (1911).

² О взрывчатости и т. д. нитросоединений вообще, cp. Berthelot, C. r., 105, 1159 (1887); Bull. soc. chim. [2], 49, 956 (1888); Ann. chim. phys., [6], 16, 23 (1889); Will, Ch. Ind., 26, 130 и 133 (1903); о влиянии строения на взрывчатые свойства, cp. также Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 220 (1919).

³ Cp. также Ritter v. Herz, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 368 (1918).

при этом часто не устанавливается. Так, тринитротолуол и тринитрокрезол менее постоянны по отношению к химическим агентам (щелочи, концентрированные кислоты) и теплоте, чем тринитробензол и тринитрофенол, — они разлагаются легче, температуры вспышек первых лежат ниже, чем вторых; в то же время тринитротолуол и тринитрокрезол труднее детонируют от удара и капсюля-детонатора.

Введение некоторых групп повышает чувствительность и способность к детонации. Так, тетранитрометиланилин, гексанитродифениламин и гексанитродифенилсульфид чувствительнее к детонации, чем пикриновая кислота, несмотря на относительно меньшее содержание кислорода.

На пригодность к применению влияют и физические свойства соединений, и особенно два фактора, имеющие большое значение: высота точки плавления, что существенно для технической обработки вещества, и достижимая максимальная плотность (см. стр. 40), от величины которой зависит величина фугасного действия. Максимальной плотности можно достигнуть сильным прессованием, применяя для этого давление до 3000 кг на см², но легче получить плавлением и отливкой. На этом основании низкая точка плавления весьма желательна. Если точка плавления лежит ниже 100°, то плавление производится посредством водяного пара; это является большим техническим преимуществом. Для веществ, которые плавятся немного выше 100° (пикриновая кислота, тринитробензол) возможно без ущерба для взрывчатой силы понизить точку плавления, прибавляя к ним определенные количества аналогичных по химической природе соединений. Добавление к пикриновой кислоте плавленных взрывчатых веществ, взятых в молекулярных количествах, впервые было предложено химической фабрикой Гриссгейм¹ с той целью, чтобы иметь возможность легче придать компактную форму этому взрывчатому веществу. Жирар² приготовил затем большое число таких смесей и определил их точки плавления. Они лежат в отдельных случаях почти на 75° ниже точки плавления наиболее высокоплавящейся составной части смеси. Так, для молекулярной смеси:

тринитрофенол	(точка пл. 122°)	} точка пл. 49°
нитронафталин	(» » 61°)	
тринитрофенол	(» » 122°)	
динитронафталин	(» » 135°)	
тринитрофенол	(» » 122°)	
динитротолуол	(» » 71°)	
тринитрофенол	(» » 122°)	} » » 47°
тринитрокрезол	(» » 107°)	
		} » » 70°

Смесь из

10 частей тринитрофенола	(точка пл. 122°)	} » » 108°
1 части тринитрокрезола	(» » 107°)	
2 частей тринитрофенола	(» » 122°)	} » » 78°
1 части тринитрокрезола	(» » 107°)	
1 » тринитрофенола	(» » 122°)	} » » 80°
2 частей тринитрокрезола	(» » 107°)	
1 части тринитрофенола	(» » 122°)	} » » 101°
10 частей тринитрокрезола	(» » 107°)	

¹ Г. п. 69897 (1892); ср. также Giua, Gazz. chim. Ital., 46, II, 272 (1916).

² Англ. п. 6045 (1905); ам. п. 895254 (1905).

Еще ранее автором при таких же опытах с молекулярной смесью из чистого тринитрофенола и тринитрокрезола была получена точка плавления $80-83^{\circ}$ ¹.

О приготовлении таких смесей следует заметить, что они, по возможности, должны быть в виде эвтектической смеси, так как иначе при затвердевании выкристаллизовывается та или другая составная часть, а затем наступает распадение смеси. Эвтектические смеси обыкновенно соответствуют молекулярным смесям и отличаются от других смесей тем, что они вполне расплавляются в пределах небольшого числа градусов, в то время как пределы плавления других смесей весьма широки. Смесью 55 частей тринитротолуола и 45 частей динитротолуола, по опытам автора, плавится, например, при $42-44^{\circ}$, в то время как такая же смесь из 10 частей тринитро- и 90 частей динитротолуола начинает плавиться при 39° и совершенно расплавляется только при 65° ².

Применение таких низкоплавящихся смесей для снаряжения снарядов затруднено тем, что они более трудно детонируют, чем каждая составная часть в отдельности. Тут следует припомнить, что, например, по опытам автора, тринитроанизол, несмотря на наличие большего количества энергии, требует для детонации более сильного детонатора, чем тринитротолуол ³. Имеются также взрывчатые вещества, точка затвердевания которых лежит около 78° , но все же они неприменимы для снаряжения вследствие даваемых ими жидких выделений уже при средних летних температурах. Весьма чувствительные взрывчатые смеси кроме того не удовлетворяют требованию безопасности стрельбы (артиллерийской).

Неплавящиеся взрывчатые вещества (гексанитродифениламин и т. д.) для получения их в удобной для снаряжения форме применяют в смеси с легко плавящимися (например, тринитротолуолом). Совершенно очевидно, что во многих случаях цена ⁴ и доступность (*Verfügbarkeit*) исходных материалов имеют важное значение для возможности широкого применения данного взрывчатого вещества. То же следует заметить в отношении расхода при производстве серной и в особенности азотной кислот, учитывая зависимость большинства стран при удовлетворении потребности в азотной кислоте от заграничного рынка. По этим причинам нитросоединения расцениваются вообще весьма различно, как это и видно из приведенной ниже табл. 11. В отношении приведенных в таблице данных нужно заметить, что они отнесены к весу. Если же за основу расчета взять объем, принимаемый во внимание исключительно при производстве военных взрывчатых веществ, то числа незначительно изменяются. Благодаря наличию оборудования для регенерации азотной кислоты из образующихся при нитровании окислов азота, практически достигается значительная экономия в азотной кислоте, которая может составить

¹ О кривых плавления тетранитрометиланилина и гексанитродифениламина с нитротолуолами, *ср. Giua, Gazz. chim. ital.*, 45, II, 32 (1915); о них же для пикриновой кислоты, тринитротолуола, динитротолуола и моонитронафталина *ср. Woglitz u. Vári, Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 14, 249 и след. (1919).

² *Ср. также Giua, Ber.*, 47, 1718 (1914); *Gazz. chim. ital.*, 45, I, 339 и 557 (1915).

³ *Ср. также Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 13, 18 (1917).

⁴ О применении тринитросоединений вместо нитроглицерина для изготовления горных взрывчатых веществ (с экономической точки зрения), *ср. Mardick, Chem. a. met. eng.*, 16, 303 (1917).

ТАБЛИЦА 11

Количество исходных материалов и кислот при изготовлении нитросоединений¹, а также содержание азота в последних

Взрывчатое вещество	Возможная ма- ксимальная плот- ность	Исходный материал	Содержание материала в каменном угле	Мол. вес	Содержание азота в процентах	Выход		Расход на 100 кг (теоре- тического)	Лескительный расход мононит- рата HNO_3 (на 100 кг H_2O)	Использование азота в процентах	Расход серной ки- слоты ² на 100 кг
						на 100 кг исходного материала в кг	от теорети- ческого в процентах	цианистой с 95% NaNO_2	мононит- рата HNO_3		
Тринитротолуол	1,60	Толуол	ок. 0,01%	227	18,50	175	71	118,2	83	105	80
Тринитрокрезол	1,64	m-крезол	ок. 0,03, но не менее 0,02%	243	17,29	Из 60% кре- зола 100, из 90% — 155, из 100% — 175	40,0 68,8 77,7	169,3 140,3 97,9	119,2 89,8 77,7	В Германии пока не изготавливается в завод- ском масштабе	
Пикриновая ки- слота	1,69	Карболовая кисл. (фенол) Бензол и из него фенол Бензол через динитро- хлорбензол	0,02—0,05% 0,06%	229	18,34	18 234,5 225	76,4 79,7 76,6		82,6	110	70
Тринитроанизол	1,61	Бензол	0,06%	243	17,29	224	72	110,5	77,7	97	80
Динитробензол	1,52	Бензол	0,06%	168	16,66	210	97	106,5	75	87	86
Гексанитродифе- ниламид	1,64	Бензол	0,06%	439	22,33 (общ.) 19,14 (нитрат.)	206	73	122,3	86,1	163 ³ 147 ⁴	53 58,6
Тетранитрометил- анилин ⁵	1,68	Диметиланилин из бензола	0,06%	287	24,40 (общ.) 19,52 (нитрат.)	210	71	124,7	87,7	ок. 300	29 ⁶
Динитронафталин	—	Нафталин	0,2%	218	12,85	160	90,3	77	53,2	70	76
Тринитронафталин	1,4	Нафталин	0,2%	263	15,97	173	84,4	98,8	69,6	90	77

¹ Данные для Соединенных Штатов, ср. Манжес, Рус. У. 8, пав. 1917, 36, 717 (1909). ² Ср. также способ вычисления Billwille, Z. f. Sch.- u. Bergst., 2, 6 (1917). ³ Частично (от 5 до 10%) регенерируется из окислов азота. ⁴ Регенерируется от 5 до 10%. ⁵ Начиная с динитропродукта нитруется азотной ки-
слотой. ⁶ Нитруется смесью кислот.

30—40% от приведенного в таблице расхода этой кислоты. Серная кислота регенерируется всегда в наибольшей степени (до 90—95%)¹.

Применение.

По своим свойствам ароматические нитросоединения могут быть охарактеризованы как идеальные взрывчатые вещества для военных целей, в особенности для применения в качестве разрывных зарядов в снарядах. Ранее основным требованием для военных взрывчатых веществ считалась главным образом возможно большая взрывчатая сила, в настоящее же время, после того как научились практически удобными способами вызывать детонацию у весьма нечувствительных систем, основным требованием к этим веществам стала возможно малая чувствительность их к механическим воздействиям. От этих взрывчатых веществ требуется не только, чтобы они удовлетворяли с течением времени становящимся все более и более высоким требованиям при стрельбе, но чтобы они также не препятствовали снарядам проникать возможно глубоко в цели наибольшего сопротивления (бетонные сооружения, броневые плиты), не взрываясь от удара, которому они при этом подвергаются. Лишь под воздействием взрывателя должен вызвать детонацию в желаемый момент. Именно вследствие этого требования имевшая до сих пор всеобщее применение пикриновая кислота вытесняется все больше и больше менее чувствительным тринитротолуолом.

Меньшее значение имеет для применения нитросоединений степень ядовитости их. Ядовитость вообще падает с возрастанием числа нитрогрупп вследствие уменьшения летучести и с увеличением растворимости; однако она не так велика, чтобы мог встать вопрос о применимости компактных разрывных зарядов². Ядовитые нитросоединения особенно опасны при фабрикации взрывчатых веществ типа смесей, когда их в виде тонкого порошка приходится смешивать в открытых аппаратах с остальными составными частями; смеси их не следует вводить в состав трудно детонирующих (аммиачноселитренных и хлоратных) взрывчатых веществ, так как при неполной детонации они могут причинить в гигиеническом отношении вред рабочим (см. стр. 287).

Нитросоединения³ действуют большей частью как кожные яды. Они вызывают кожные сыпи и производят ожоги. Этим свойством обладают в особенности тринитроанизол и гексанитродифениламин, в меньшей степени тетранитрометиламин⁴, пикриновая кислота⁵ и тринитро-

¹ Об условиях при нитрации тринитротолуола в Англии и Америке во время войны, ср. J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

² Относительно правил в Германии, ср. «Grundzüge für die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen, in denen gesundheitsschädliche Nitro- oder Amidoverbindungen hergestellt werden» от 21 окт. 1911; Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 11, 404 (1911).

³ Ср. также Hamilton, J. ind. eng. chem., 8, 1064 (1916); Koelsch, Münch. med. Wochenschr. 64, 965 (1917); Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 109 (1917); Z. f. Gewerbehyg., 5, 60 (1917); Curschmann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 245 (1918); Hshöfer, Arch. f. Hyg., 87, 213 (1918).

⁴ Ср. Arms a. explos., 24, 144 (1916).

⁵ Ср. Robert, «Etude chimique et thérapeutique sur l'acide picrique», Монпелье, 1899; Kittsteiner Deutsch. Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege, 33 (1901); Chalon, «Les explosifs etc.», стр. 550; Ganassini, Boll. chim. farm., 57, 161 (1918). О ядовитости динитрофенола ср. Lutz и Baume, Bull. scienc. pharmacol., 24, 129 (1917).

толуол¹. В более серьезных случаях после проникновения их через кожу наступает общее отравление (Cyanosis) и желтуха (Ikterus) вследствие атрофии печени, что может привести к смерти. В этом отношении особенно опасны хлорнитросоединения и динитробензол², менее—нитротолуолы, а тринитротолуол—только в неочищенном виде³ и при содержании тетранитрометана⁴ (см. стр. 253). Первым (техническим) предохранительным средством против отравления этими веществами является поэтому защита кожи от паров и пыли (см. также стр. 430).

Из ароматических нитросоединений, о которых идет речь, приобрели значение как самостоятельные взрывчатые вещества пикриновая кислота, тринитрокрезол и их аммиачные соли, тринитротолуол, а во время войны также и динитробензол и в ограниченных размерах тринитронафталин. Широкому применению прочих соединений высших степеней нитрации препятствуют или их высокая стоимость приготовления, как например тринитробензола, или их большая чувствительность к механическим воздействиям и теплоте, как у тетранитрометиланилина и гексанитродифениламина, или их особые свойства (ядовитость, низкая точка плавления и т. д.), как у тринитроанизола. Для определенных целей, как например для зарядов капсюлей-детонаторов или инициирующих зарядов (детонаторы)⁵, в малых количествах применяются, однако, и эти взрывчатые вещества.

Обладающие меньшей взрывчатой силой динитросоединения, каковы динитротолуол, нафталин и др., не употребляются в чистом виде, а только как компоненты смесей. То же следует заметить и о некоторых солях пикриновой кислоты; в особенности разносторонне был испытан пикрат калия как примесь к взрывчатым веществам. Мононитросоединения были предложены как примесь к нитроглицерину с целью понижения точки затвердевания и употребляются как растворители для кристаллизации высоконитрованных соединений.

Пикриновая кислота и тринитрокрезол неприменимы в смесях с нитроклечаткой или растворимыми неорганическими солями, так как они вследствие своего кислотного характера действуют разрушительно⁶ на эти соединения и кроме того с солями образуют очень чувствительные пикраты и тринитрокрезилаты. Их место занял в большинстве случаев индифферентный тринитротолуол. По тем же соображениям не допускается применение пикрата аммония и тринитрокрезилата аммония совместно с растворимыми солями калия, кальция, бария и свинца. Еще

¹ Ср. White, Pharm. Journ. a. pharm., 1916, стр. 401 (обработка); затем Pharm. weekbl., 1917, стр. 34 (английский министерский циркуляр).

² Ср. Ch. Ion, там же, стр. 549; Reuter, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanit.-Wes., [3], 52, 1 (1916) и Jahresber. d. Berufsgen. d. chem. Ind., 1915: Ch.-Ind., 39, 312 и 313 (1916); Koelsch, Arztl. Sachverst.-Ztg., 1918, стр. 171; Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 143 (1919); Hübner, Münch. med. Wochenschr., 65, 1285 (1918); Cords, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 7, 6 (1919).

³ Ср. Journ. gaslight., 1918, p. 156; Koelsch, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 6, 15 (1918); Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 265 (1918).

⁴ О ядовитости тетранитрометана ср. Koelsch, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 5, 185 (1917); Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 432 (1917); Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 5, 205 (1917).

⁵ Ср., между прочим, Freth. v. Schrötter, англ. п. 8157 (1907).

⁶ Ср. Häussermann, «Sprengstoffe usw.», стр. 36.

менее допустимо присутствие хлоратов совместно со свободными кислотами и их аммиачными солями, так как этим облегчается возможность образования свободной хлорноватой кислоты.

Исходные материалы.

Общие сведения. Основным материалом для приготовления нитросоединений является бензол и не только потому, что из него можно приготовить ряд нитросоединений непосредственно (динитробензол) или последующим хлорированием (динитрохлорбензол, тринитрохлорбензол, гексанитродифениламин, тетранитрометиланилин, тринитроанизол), но и по той причине, что он служит также исходным материалом для синтетического фенола (см. стр. 212), весьма важного в военное время исходного материала для пикриновой кислоты. Так как бензол и фенол получаются главным образом из каменноугольной смолы, то производство их зависит в конце концов от добычи каменного угля (см. табл. 11).

В весьма незначительных количествах ароматические углеводороды содержатся также в нефти¹. Они могут быть получены из нее в более значительных количествах так называемым «крекинг-процессом» (отщеплением), т. е. дистилляцией под давлением при повышенной температуре (600—800°). Способ этот, в новейшее время усовершенствованный Риттманом (Rittmann)², применим, естественно, только в странах, в распоряжении которых нефть имеется в достаточном количестве; получение ароматических углеводородов по этому способу несомненно дороже, чем добывание их из смолы, так как присутствие и удаление парафинов и олефинов требует больших количеств серной и азотной кислот, поэтому приготовление³ нитросоединений из «крекированной» нефти относительно еще очень неэкономично⁴.

Смолу добывают или при коксовании, или на газовых заводах⁵. Отношение количеств смолы, полученных на этих двух видах производства, составляло в Германии⁶ во время войны 3:1.

В добываемом из смолы сыром бензоле содержится также второй важнейший исходный продукт—толуол. Количество его в сыром бензоле равно приблизительно 13%. Получение толуола зависит поэтому от производства бензола. Из 100 м³ светильного газа получается 7—10 кг толуола и примерно 2½—3-кратное количество бензола.

В таком же отношении, как толуол к бензолу, находятся крезолы к фенолу, но в смоле их находится в два с лишним раза боль-

¹ Ср., между прочим, Berl и Ziffer, *Petroleum*, 4, 1213 (1919).

² Англ. п. 9163 (1916); ср. затем Rittman, *Vortr. Amer. inst. chem. eng. no Z. f. ang. Ch.*, 29, III, 212 (1916); *Bur. of mines, Bull.*, 114 (1916); *Brooky, Journ. Frankl. Inst.*, 180, 653 (1916); *Ch. Ind.*, 40, 223 (1917); Лидов, *Petroleum*, 12, 413, (1917).

³ Rittman, *J. ind. eng. chem.*, 7, 1014 (1915); Лидов, там же.

⁴ Gräfe, *Mitt. Art.- u. Gen.-Wes.*, 48, 1271 (1917); Bender, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 13, 177 (1918).

⁵ О добыче толуола из каменноугольного газа, ср. Applebee, *Manch. a. district. jun. gas. journ.*, 138, 338 (1917); *J. soc. ch. ind.*, 36, 635 (1917). Для Соединенных Штатов, ср. *J. ind. eng. chem.*, 9, 1002 (1917); 10, 51 (1918); *Ch. Ind.*, 41, 83 (1918).

⁶ Об источниках бензола и толуола для Англии, ср. Rhead, *J. soc. ch. ind.*, 36, 764 (1917).

шее количество, чем фенола¹. Из трех крезолов только один—метакрезол—употребляется для нитрации. Количество его в смеси крезолов составляет 34%.

В еще большем количестве, чем бензол, в каменноугольной смоле находится нафталин. Количество его приблизительно превышает содержание в смоле бензола в три или четыре раза и в среднем составляет около 5% смолы. Однако при малом значении, которое имеет нафталин среди исходных материалов для взрывчатых веществ, практически это обстоятельство не играет особой роли.

Исходные материалы для приготовления взрывчатых веществ употребляются только в совершенно чистом виде, как чистый бензол (Reinbenzol), чистый толуол (Reintoluol), чистый нафталин (Reinnaphthalin). Это делается в целях безопасности нитрации, экономичности (расход азотной кислоты) и постоянства в хранении.

Описание методов добывания сырых материалов выходит из рамок этого сочинения. Следует обращаться к специальной литературе².

В мирное время бензол в первую очередь употреблялся в промышленности каменноугольных красок, медикаментов и парфюмерии и затем как растворитель и горючее для моторов, во время же войны почти совсем отпало первое применение и в большей части второе. Их место заняло применение бензола как исходного материала для взрывчатых веществ наряду с применением его как горючего для моторов. Оба вида применения количественно почти равны.

Продукция. Производство смолы по данным Руссига (Russig)³ достигало в 1900 г.:

в Германии	480 000 т
» Англии	927 000 »
» САСШ	ок. 300 000 »
во Франции	180 000 »

Мировая продукция около . . 2 200 000 т

Для 1910 г. производство смолы показано⁴

в САСШ	до 2 400 000 т
» Англии	» 1 840 000 »
» Германии	» 1 600 000 »
во Франции	» 320 000 »
в Бельгии	» 300 000 »
» России	» 200 000 »
» Австро-Венгрии	» 180 000 »
» Италии	» 56 000 »

Мировая продукция около 6 800 000 т

¹ Для газовых установок, ср. Fischer и Gröppel, Z. f. ang. Ch., 30, I, 76 (1917); Glund u Breuer, «Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle», 2, 236 (1919).

² Schultz, «Die Chemie des Steinkohlenteers», I, 17, Брауншвейг, 1886; Lunge-Köhler, «Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks», I, 72 и 140, Брауншвейг, 1912, Schotten, «Phenol» в Fehlings Handwörterbuch, 5, 1 (1890); о добыче бензола из газов коксовых печей в Америке, ср. Illies, Jron age, 1917, стр. 261.

³ Ch. Zeitschr., I, 286 (1902).

⁴ Rev. d. produits chim. от 15 ноября 1917.

В следующие годы оно еще значительно возросло, и особенно замечательно то, что немецкая продукция перед мировой войной превзошла английскую. В 1912 г. общее количество добытой при коксовании смолы составляло 1 020 000 *т*, в 1913 г. на газовых заводах—395 000 *т*. Из этого числа было подвергнуто дистилляции 950 000 *т* и в том числе 240 000 *т* смолы газовых заводов. В год войны 1916/1917 она возросла в Германии на 80% от возможной продукции мирного времени, в общем до 1 500 000 *т*.

Продукция сырого бензола¹ выразилась в Германии:

в 1909 г.	14 000 <i>т</i> ²
» 1916/17 г.	около 150 000 »

что соответствует мировой выработке бензола в 1912 г. (150 000—160 000 *т*) и половине таковой, если были бы использованы все заводы, занятые выработкой кокса и светильного газа.

В Англии³ перед войной было выработано:

в 1913 г. 12 000 <i>т</i> (3 млн. галлонов по ~4 кг)	
» 1915 »	около 65 000 <i>т</i>
» 1916 »	» 96 000 »

Для САСШ⁴ в 1913 и 1915 гг. можно принять ту же цифру, что и для Англии в 1916 г.⁵ (120 000 *т*). Италия может выработать⁶ 12 000 *т* чистого бензола.

По добыче бензола Германия уже перед войной весьма сильно обогнала другие страны, что видно⁷ из отношения коксовых печей с экстракционными установками для бензола к общему числу коксовых печей:

	1900 г.	1909 г.
в САСШ	5%	16%
в Англии	10%	28%
в Германии	10%	82%

Продукция толуола составляла в Германии в 1906 г. за вычетом доли 90% бензола (около 5 000 *т*) 2 000—3 000 *т*, а в 1916 г. за вычетом указанной доли—около 35 000 *т*,

в САСШ за 1916 ⁸ г. в общем около	32 000 <i>т</i>
за 1917 ⁹ г. в общем около	44 000 <i>т</i>
в Италии ⁹	2 000 <i>т</i>

¹ О добыче из светильного газа и применении во взрывной технике, ср. Florentin, Le génie civil, 68, 35 (1916). Для Италии, ср. Raffo и Scallierini Ann. chim. appl., 8, 114 (1917).

² Statistisches Jahrbuch, 1912.

³ O'Shea, Ch. trade jour., от 13 янв. 1917, стр. 21.

⁴ Pietrusky, Chem. Ind., 39, 3 (1916).

⁵ Chem. a. met. eng., 16, 56 (1917) (продукция и колебания цен).

⁶ Molinari, Ann. chim. appl., 8, 18 (1917).

⁷ Rev. d. produits chim. от 15 ноября 1917.

⁸ J. ind. eng. chem., ноябрь 1917.

⁹ Ann. chim. appl. от 31 окт. 1917.

Мировое производство¹ толуола перед войной составляло едва ли 10000 *т*.

Фенол в Германии в 1917 г. расходовался для пикриновой кислоты в количестве 24000 *т*.

Продукция фенола в САСШ² перед войной составляла около 75 *т*, потребление же

в 1913 г. составляло около	4 000 <i>т</i>
« 1914 » » »	5 000 <i>т</i>
в 1915 » » »	8 200 <i>т</i> и по ста-
тистике в 1916 „ » »	10 000 <i>т</i>

Цена была 70 марок за 100 кг перед войной и во второй половине 1915 г. поднялась до 1400 марок за 100 кг. Но уже в июне 1916 г. она составляла 550 марок, из чего можно заключить, что заказы других стран вследствие повышения собственного производства уменьшились.

Синтетический фенол, по данным Молинари (Molinari), получался в 1917 г. во Франции в количестве около 200 *т* ежедневно или 60 000 *т* ежегодно, в Италии (из итальянской и английской смолы) свыше 16 *т* ежедневно или 4 800 *т* в год; назначение—для производства пикриновой кислоты. По другим источникам³ годовая продукция во Франции составляла 100 000 *т*. То же для САСШ 25 000 *т*⁴.

Нафталин получался в Германии в нормальное время в количестве около 50 000 *т* ежегодно⁵.

Общие сведения о фабрикации.

Нитрование ароматических нитросоединений по соображениям безопасности и экономическим производится обыкновенно в несколько приемов (ступеней). Свежие нитрационные кислоты применяются только для высших степеней нитрации, при получении же низших степеней нитрации используются отработанные кислоты. Состав кислот по тем же соображениям весьма изменчив⁶.

В отношении безопасности фабрикации считают, что случайности возможны, главным образом, лишь при производстве пикриновой кислоты, как указано ниже (см. стр. 213). Эти случайности возможны в том случае, когда пикриновая кислота должна быть подсушиваема и просеиваема. В самой фабрикации (нитрация) до настоящего времени ничего вызывающего особые опасения не наблюдалось. Во время мировой войны было, однако, установлено, что нитрация толуола должна считаться опасной операцией, так как она ведется при повышенных температурах с сильными кислотами и с большими количествами их и так как при нитрации получаются, между прочим, горючие газы, повышаю-

¹ Molinari et Quartieri, «Notices sur les explosifs en Italie», Милан, 1913, стр. 163.

² Stone, Oil, paint a. drug. rep., 88, № 1 (1915); 89, № 28 (1916).

³ Rev. d. produits chim. от 15 ноября 1917.

⁴ Raschig, Z. f. ang. Ch., 31, I, 90 (1918).

⁵ Cp. Grossmann, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeff., 1918, стр. 139.

⁶ О германских патентах, относящихся к изготовлению нитросоединений, ср. Oelker, Z. f. Sch.-u. Sprst., 9, 193 (1914).

щие опасность воспламенения. По этим соображениям к заводским установкам для нитрации толуола предъявляются строгие требования¹.

Пикриновая кислота (тринитрофенол)² $C_6H_2 \cdot OH \cdot (NO_2)_3$.

Фабрикация.

Фабрикация пикриновой кислоты, симметрической (2, 4, 6-) модификации тринитрофенола, обычным путем перехода через сульфоновую кислоту была описана³ у Гутмана («Die Industrie usw.», стр. 451). Для получения фенолсульфоновой кислоты берут четырехкратное количество фенола⁴ по отношению к концентрированной серной кислоте. Сульфирование происходит при температуре выше 40°. Смесь вливается ведрами в глиняные горшки с разведенной азотной кислотой 50—60% моногидрата (уд. в. 1,32—1,38), взятой в семикратном количестве в глиняных горшках⁵; продолжительность этой операции для каждых 60 кг фенолсульфоновой кислоты—около 10 час. После этого нитрационные горшки обогрываются паром в течение, примерно, 8 час. и медленно охлаждаются до 20—30° (иногда в течение 20 час.).

Согласно Маркейролю (Marqueyrol) и Лориетту (Loriette)⁶, пониженный выход, неправильно объяснявшийся ранее окислением, в действительности зависит от растворимости динитросульфокислоты в маточных растворах. Для уменьшения потерь следует нагревать нитрованный продукт до 110—112°.

До самого последнего времени для нитрования фенолсульфоновой кислоты требовалось обширное и дорогое стоящее фабричное оборудование для удобного поддержания в порядке глиняной аппаратуры. Поэтому следует считать существенным успехом то, что поддержанием определенной концентрации кислот в течение процесса нитрования получили возможность вести нитрование фенолсульфоновой кислоты в железных нитрационных котлах (см. ниже, тринитротолуол стр. 227), причем за один раз оказалось возможным нитровать 1 000—2 000 кг.

По этому способу⁷ к 94 частям фенола прибавляют при помешивании, поддерживая температуру ниже 90°, 400 частей 20% олеума и затем

¹ Ср., между прочим, «Grundzüge für die Einrichtung und den Betrieb von Nitrier-vorrichtungen zur Herstellung von Aromat. «Nitroverbindungen» от 21 окт. 1911, Min.-Bl. d. Hand- u. Gew. V.-rw., 11, 404 (1911) и «Vorschriften über Anlagen zur Herstellung von Nitroverbindungen» от 3 ноября 1914, Min.-Bl. d. Hand- u. Gew. V.-rw., 14, 530 (1914).

² Литература: Robert, «Étude etc.», Монпелье, 1889; Schotten. в «Fehlings Handwörterbuch der Chemie» 5, 34 (1899); Jacobi, Z. d. Ver. deutsch. Ing., 46, 168 (1902) (фабрикация и применение).

³ Ср. также Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 15, (1910); Graessner a. Githerley, англ. п. 14367 (1915). О фабрикации нитрофенолов вообще ср. Grandmougin, La technique moderne, 6, 217 (1913).

⁴ О техническом получении чистого фенола, ср. Raschig, Z. f. ang. Ch., 28, I, 409 (1915); об изменении сульфирования ср. Bradshaw, ам. п., 1168266 (1916).

⁵ Об изготовлении глиняных горшков во Франции, ср. Granger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 136 (1917).

⁶ Bull. soc. chim. [4], 25, 376 (1919). Об опытах нитрации в три приема через натриевую соль парафенолсульфокислоты ср. его же, там же, стр. 370 и затем непосредственным получением динитрофенола, стр. 375.

⁷ Г. п. 2-8021 (1915) Способ нитрации в железных котлах практиковался уже в 1900 г. на химическом заводе Griessheim.

для образования фенолсульфоновой кислоты нагревают смесь в течение 5 час. до 90—100°. Образовавшуюся кислоту разбавляют затем 200 частями серной кислоты (1,84) при температуре ниже 50°, после чего прибавляют сначала 80 частей (1 моль) азотной кислоты (1,46), затем еще 80 частей при температуре 60—80° и наконец 100 частей азотной кислоты при температуре выше 80°. Пикриновая кислота выделяется в виде желтых кристаллов. Если во взятой пробе при прибавлении азотной кислоты последует дальнейшее выделение пикриновой кислоты, то нитрование продолжается. При этом способе нитрования получаются также большие выходы, чем по старому способу (205% и более).

Отмывка производится многократной сменой холодной воды (3—4 часа) в каменных ящиках, деревянных чанах или в выложенных камнем железных котлах, которые должны быть снабжены деревянными мешалками; отжатие или отсасывание—через нучи; промывание—в центрофугах.

Промывка с хлористым натрием опасна; поэтому она применяется лишь для пикриновой кислоты, выделяемой в загрязненном виде при отстаивании отработанных кислот после повторного осаждения ее серной кислотой.

Высушенная на стелажках в сушильных и каменных камерах на подвижных тележках или, наконец (при не слишком большой продукции), в вакуум-сушильных аппаратах (Vakuumschränken) пикриновая кислота для удаления механических включений просеивается на барабанных ситах или ситах с потряском.

Из 100 частей фенола получается 186 частей пикриновой кислоты, т. е. 76,4%, от теоретического выхода, составляющего 243,5 кг. По способу Маркейроля и Лорietta должно получаться от 200 до 205%.

Обычный способ производства нитрации натурального фенола в настоящее время, когда погребление падает, может удовлетворить всю потребность. Некоторое время вследствие значительного спроса, именно—в начале 90-х годов прошлого столетия и в новейшее время—в годы европейской войны, пикриновая кислота приготавливалась также из синтетического фенола, который получался¹ сплавлением сульфобензоловой кислоты с едким натром². Во время бурской войны, в 1900 г., когда Англия воспретила вывоз фенола, его пробовали получать по новым способам, один из которых состоял в переводе бензола в хлорбензол³, нитровании в *o-o*- и *o-p*-динитрохлорбензол, кипячении с содой или каустиком и в дальнейшем нитровании⁴ полученного динитрофенола; второй состоял в переводе анилина дымящей серной кислотой в сульфаниловую кислоту, диазотировании и нитровании диазобензолсульфокислоты⁵. По другому, более новому способу⁶, пикриновую кислоту воз-

¹ Degener, J. f. pr. Ch. [N. F.], 17, 394 (1878); ср. также Willson и Meyer, Ber., 47, 3160 (1914); для Соединенных Штатов, ср. Pringsheim, Ch. Ztg., 40, 134 (1916).

² Ср. Raschig, Z. f. ang. Ch., 25, 1942 (1912); Ney, Met. a. chem. eng., 13, 686 (1915).

³ О получении фенола из хлорбензола, ср. Meyer и Bergius, Ber., 47, 3155 (1914).

⁴ Способ химического завода Griessheim-Elektron, по Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 5, 11 (1898).

⁵ Г. п. 125096 (1901).

⁶ Wolfenstein u. Böters, Ber., 46, 586 (1913); г. п. 194883 (1906).

можно с успехом получить непосредственным нитрованием бензола в присутствии катализаторов (ртуть). Однако оба последних способа не были введены в технику, способ же получения через динитрохлорбензол ¹ с применением железных нитрационных котлов широко практикуется.

О фабрикации во Франции, где частично применяется еще в настоящее время способ Кёлера (Köhler) ² нитрации с чилийской селитрой и серной кислотой вместо азотной кислоты, и относительно применяемого там гигиенического оборудования см. данные у Куртуа-Сюффи (Courtois-Suffit) ³.

Фабрикация пикриновой кислоты до последнего времени подвергалась лишь в Англии некоторой законодательной регламентации. В Германии такая регламентация была введена лишь вследствие происшедших ⁴ в последнее время взрывов ⁵.

Продукция.

Выработка пикриновой кислоты в конце прошлого столетия достигла в Германии цифры в 2—3 млн. кг; с введением тринитротолуола она значительно упала, так что в

1912/13 г. было выработано около . . .	230 000 кг
1913/14 г. не более	180 000 кг

Во время европейской войны выработка пикриновой кислоты снова значительно поднялась, главным образом в САСШ ⁶. Поскольку об этом можно судить по производству фенола (см. выше), она поднялась в 1916 г. до 18600 т.

Потребление пикриновой кислоты перед войной в Германии выразилось:

в 1912/13 г. около	80 000 кг
» 1913/14 » »	130 000 »

а во время войны

в 1914 г.	567 350 кг
» 1915 »	5 057 000 »
» 1916 »	8 827 400 »
» 1917 »	20 630 450 »
» 1918 »	25 246 050 »

В Англии выработка пикриновой кислоты во время войны достигала 1000 т в неделю ⁷.

¹ Для Англии, ср. J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

² Г. п. 67074 (1891); ср. также Arche и Eisenmann, г. п. 51321 (1883); Hitch, ам. п. 1198129 (1915).

³ Mém. poudr. salp., 16, 97 и 110 (1911/12). Об одном предложении нитрации посредством эфира фосфорной кислоты для повышения выхода ср. г. п. 302501 (1917).

⁴ Ср. Anleitung zu Vorschriften für die Anlage und den Betrieb von Pikrinsäurefabriken in Preussen, Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 3, 349 (1933).

⁵ Cr. Kast, Z. f. Sch. u. Sprst., 6, 7 (1911).

⁶ Ср. Stone, Oil, paint a. drug reporter, 88, No. 6 (1915); 89, No. 28 (1916).

⁷ J. soc. ch. ind., 38, 367 R. (1919).

Свойства.

Растворимость и химические свойства. Пикриновая кислота растворяется в воде, а именно 100 частей воды растворяют

при 6°	0,63 частей
» 15°	1,16 »
» 20°	1,225 »
» 77°	3,89 »
» 100°	6,9 ¹ »

Легче она растворяется в

спирте при 25°	7,452 частей
эфире (безводном; уд. в. 0,721) при 13°	1,08 »
» (содержащем воду; уд. в. 0,726) при 13°	4,0 ² »
бензоле при 6°	3,5 »
» » 15°	5,9 »

труднее в бензине, лигроине, петролейном эфире и т. д. Вследствие происходящей в водном растворе диссоциации ³ она растворяется в содержащих воду растворителях с желтым окрашиванием. В безводных растворителях раствор бесцветен. В разведенных кислотах пикриновая кислота тоже трудно растворима:

В 100 см ³ 2,5% соляной кислоты	растворяется 0,23 частей
» 100 » 5,0% »	» 0,16 »
» 100 » 1,5% серной	» 0,12 »
» 100 » 3,0% »	» 0,05 »

В концентрированной азотной кислоте она растворяется без разложения, концентрированная серная кислота действует на нее при нагревании.

Пикриновая кислота образует с металлами, окислами ⁴ и солями металлов, особенно в присутствии воды, но также и в плавленном виде ⁵, соли (пикраты), которые вследствие своей легкой взрываемости от пламени, искры и трения, в противоположность свободной кислоте, очень опасны и образование которых затрудняет обращение с пикриновой кислотой. Прежде эти соли считали очень чувствительными к удару, но автор ⁶ доказал, что такой повышенной чувствительности не наблюдается, если исключено трение; к тому же эти соли в большинстве случаев содержат кристаллизационную воду. Степень чувствительности к удару

¹ Ср. также Marchand, и Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 620.

² Bougault, J. pharm. chim. [6], 18, 116 (1903).

³ Marckwald, Ber., 33, 1128 (1900); ср. однако Dehn и Ball, принимающих, по Hantsch, состояние равновесия между двумя изомерными формами, J. amer. ch. soc., 39, 1331 (1917).

⁴ Ср. о взрывчатости смесей из плавленной пикриновой кислоты и окислов металлов A. Dupré Ann. rep. insp. explos., 25, 23 (1900); Rep. insp. explos., 139, 13 (1900); Mém. poudr. salp., 11, 92 (1901).

⁵ Сапожников, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 183 (1911).

⁶ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 7 (1911); ср. также литературу, указанную там же.

самого чувствительного пикрата—пикрата свинца—по сравнению с другими взрывчатыми веществами указана в табл. 1 на стр. 29. В качестве взрывчатых веществ 1 пикраты были испытаны всесторонне, но в настоящее время находят себе применение лишь как примесь к фейерверочным изделиям.

Отношение к нагреванию. В чистом состоянии пикриновая кислота плавится при $122,5^{\circ}$, точка ее затвердевания $121,3^{\circ}$. При нагревании ее в пробирке до более высоких температур, при пробе на вспышку ², при 160° начинается слабое газообразование, увеличивающееся с возрастанием температуры; около $200-210^{\circ}$ наступает более сильное газообразование, при продолжительном (получасовом) нагревании до 260° —воспламенение. Действительная точка воспламенения, при которой пикриновая кислота существует еще как таковая и сгорает без вспышки, лежит около $300-310^{\circ}$ (ср. выводы стр. 149). Точно так же и при более значительных количествах, если она не заключена в оболочку при нагревании, не происходит вспышки или взрыва.

Зажечь пикриновую кислоту достаточно трудно, по крайней мере в твердом состоянии, вследствие расхода теплоты на плавление; зажженная же пикриновая кислота сгорает спокойно, подобно смоле, красновато-желтым пламенем с образованием черного дыма. При более значительных количествах (несколько кг) нагревание усиливается, пламя становится прозрачным и бездымным, однако и в этом случае, даже при количествах более 1000 кг ³, не происходит взрыва, если плавящаяся масса может распространяться по значительной поверхности ⁴ или если пикриновая кислота укупорена только в деревянные ящики. Однако, согласно Бертело ⁵, при очень быстром нагревании малые количества должны детонировать без остатка.

Исследования стойкости пикриновой кислоты и пикрата аммония в ультрафиолетовых лучах, о которых здесь упоминается, производились Бертело и Годешоном (Gaudechon) ⁶.

Физические и взрывчатые свойства. Удельный вес кристаллической пикриновой кислоты 1,813 ⁷, расплавленной 1,589 (при 124°), 1,513 (при 170°); гравиметрическая плотность порошкообразной около 0,9—1,0. Прессованием, особенно в подогретом состоянии, можно при давлении в 4500 кг/см^2 , достигнуть гравиметрической плотности 1,74 ⁸. Но в целях безопасности не применяют давлений, значительно превосходящих 2000 кг/см^2 ; в таком случае гравиметрическая плотность получается 1,63.

¹ Ср. v. Romoski, «Geschichte usw.», 2, стр. 70 и 104; Payen, Bull. soc. d'encour., 1868, стр. 714; Dingl. p. J., 192, 67 (1869); Brugère, C. r., 69, 716 (1860); Abel, Ch. news, 24, 127 (1871); Sarrau et Vieille, Mém. poudr. salp., 2, 126 (1885); C. r., 93, 6 (1881); Berthelot, «Sur la force etc.», 2, стр. 249 и 253; Lambert, Mém. poudr. salp., 2, 15 (1882); затем там же, стр. 480, 496, 587, 606 и 621.

² Ср. Kast, «Anleitung usw.», стр. 965.

³ Ср. Thomson, Ann. rep. insp. explos., 139, 11 (1900).

⁴ Ср. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 7 (1911).

⁵ C. r., 105, 1162 (1887); Bull. soc. chim. [2], 49, 956 (1888); Ann. chim. phys. [6], 16, 23 (1889); Mém. poudr. salp., 10, 281 (1899/1900).

⁶ C. r., 154, 514 (1912).

⁷ Ср. «Treatise etc.», стр. 110.

⁸ Ср. также Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 28 (1911/12).

Плавлением легче, чем прессованием, можно достигнуть высокой плотности. При спокойном охлаждении плотность застывшей массы, смотря по чистоте продукта, заключается в пределах 1,61—1,67. Для совершенно чистой пикриновой кислоты она бывает равна приблизительно 1,66. Если же расплавленную массу при помешивании возможно быстро охладить, то можно достигнуть плотности 1,70. Средняя, полученная при плавлении, плотность более значительных масс после охлаждения равна 1,68—1,69. Плотность повышается также добавлением незначительных количеств других нитросоединений (ди-, тринитротолуол-, крезол-, нафталин и т. д.), нарушающих правильную кристаллизацию пикриновой кислоты и таким образом содействующих плотности отливки.

Пикриновая кислота¹ по сравнению с другими взрывчатыми веществами относительно менее чувствительна к ударам (ср. табл. 1, стр. 29), в особенности в компактном (сильно спрессованном или сплавленном) виде, в каком она легче может переносить толчки. В неплавленном виде, в малых количествах она относительно легко взрывает, будучи помещена между твердыми материалами—железом, сталью, камнем. Вызвать взрыв ее между мягкими металлами (бронза, цинк, латунь, медь, свинец) не удастся. На стальной пластинке (Stahlunterlage) при ударе (Stempeln) названными металлами, за исключением меди и свинца, воспламенение, хотя и с трудом, происходит, но оно ни в каком случае не передается соседнему, не подвергающемуся удару, слою.

Добавлением веществ, богатых кислородом и легко воспламеняющихся (фосфор, сера и т. д.), чувствительность повышается.

Способность детонировать от капсюля-детонатора уменьшается с возрастанием плотности, но и неплавленная пикриновая кислота относительно трудно детонирует в малых количествах, так как в данном случае для успешности детонации недостает необходимого сопротивления. Слабо спрессованная под давлением до 1500 кг/см² (гравиметрическая плотность 1,58) пикриновая кислота детонирует от капсюля-детонатора с зарядом в 0,4 г; для спрессованной под давлением 2900 кг/см² (гравиметрическая плотность 1,68) требуется капсюль с 0,65 г; сплавленная пикриновая кислота для надежности детонации требует капсюль-детонатор с зарядом в 3 г. Однако при практическом употреблении предпочитают применять более слабый капсюль-детонатор (1 г), включая патрон из спрессованного взрывчатого вещества (промежуточный детонатор) между капсюлем-детонатором и взрывчатым веществом.

Во влажном состоянии² пикриновая кислота, содержащая 5% воды, спрессованная под давлением 1500 кг/см², детонирует с 1-граммовым капсюлем-детонатором. При 6% воды получаются уже отказы, а при 10% воды и запрессовке при 1200 кг или при 15% воды при набивке требуется уже для надежной детонации капсюль-детонатор с зарядом большим 2 г. При содержании 2% вазелина и запрессовке при 1500 кг необходим капсюль-детонатор в 1,5 г, при 3%—капсюль в 2 г и при 5%—капсюль в 3 г.

¹ О некоторых свойствах в отношении взрывчатого действия, ср. Deutsche, там же.

² Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 9, 8 (1903).

Применение.

Пикриновая кислота до последнего времени служила во всех государствах как разрывной заряд фугасных снарядов. Она для этой цели применялась в плавленном виде, причем или непосредственно заливалась в снаряды, которые внутри лакировались для предупреждения образования пикратов, или же по тем же соображениям заключалась в папковые футляры (футляры разрывных зарядов) для возможности раздельного хранения снарядов и разрывных зарядов. Применяемая для этих целей пикриновая кислота носит название в Германии Granatfüllung 88 (Grf. 88¹), в Австрии—«экразит»² (см. также стр. 218), во Франции—«мелинит»³, в Англии—«лиддит»⁴, в Италии—«пертит»⁵, в Испании—«цикринит»⁶ и в Японии—«шимовэ»⁷.

Применение мелинита во Франции претерпевало различные изменения. Первоначально применявшаяся смесь пикриновой кислоты и коллоидного хлопка была скоро оставлена вследствие саморазложения (см. стр. 206). Позже употреблялись мелинит D и мелинит O, из которых первый в спрессованном виде еще и в настоящее время находит применение для детонаторов, а последний (ordinaire), с примесью около 0,25% тринитрокрезола и точкой плавления 75—120°, прежде служивший как взрывчатое вещество, теперь, видимо, заменен крезилитом (Crésylite) (см. стр. 221), смешанным в различных сортах с большим или меньшим количеством пикриновой кислоты.

Пикриновая кислота применяется также в качестве инженерного подрывного средства (Sprengmunition 88)⁸. Кроме того пользуются спрессованными шашками (Sprengkörper 88) в виде четырехсторонних призм в 200 г весом, обернутых в бумагу, снаружи парафинированных и имеющих углубление для капсюля-детонатора. Несколько таких шашек составляют так называемые кавалерийские подрывные патроны, заключенные в жестяные коробки, запаянные сплавом Вуда. Спрессованные, цилиндрической формы, диаметром около 30 мм и весом 70 г, шашки называются «буровыми патронами» (Bohrpatronen). Такие же шашки применяются и в других странах, особенно во Франции⁹.

Для приготовления капсюлей-детонаторов (см. стр. 216), детонирующих шнуров (см. стр. 403) и детонаторов (инициирующих зарядов) пи-

¹ Ср. между прочим, Neumann, Schuss und Waffe, 2, 101 (1908).

² Ср. Coralis, «Les explosifs», Париж и Лимож, 1892, стр. 58.

³ Coralis, «Les explosifs», стр. 29 и 68; Serrant, «La chimie à l'art militaire», Париж, 1895, стр. 94; Auzénat, Le spectateur militaire, 33, 223 (1902); затем Mém. poudr. salp., 2, 658 (1884—1888); 5, 74 (1892); 6, 211 (1893) (безопасность перевозки) и там же, стр. 393; 9, 224 (1897); Hessen, Z. f. Sch.-u. Sprst., 6, 297 (1911); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 97 и 110 (1911/12); «Manuel à l'usage des sous-officiers etc.», стр. 58.

⁴ Cooper-Key, «A primer of explosives», Лондон, 1905, стр. 41; «Treatise etc.», стр. 111; Rep. insp. explos., 139, 5 (1900).

⁵ Ср. Cascino, «Il tiro, gli esplosivi e le armi della fanteria», Болонья, 1901.

⁶ Aranaz, Mém. de artill. anp. 1908.

⁷ Ср. Shanghai Times 1904, по Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen., 40, 399 (1904); Сапожников, Артиллерийский журнал, 1906, № 2, по Rev. d'art., 69, 264 (1906/07); Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 70 (1906).

⁸ Gr. Andersch, Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 421 (1909).

⁹ Ср. Vedette от 21 авг. 1901 г.

криновая кислота используется как в прессованном, так и порошкообразном виде (плотная набивка). Для последней цели (но не для первых двух) ей следует отдавать предпочтение перед тринитротолуолом.

Для снарядов больших калибров и бронебойных снарядов, разрывной заряд которых должен быть весьма нечувствительным к удару, пикриновая кислота оказывается слишком чувствительной, даже в плавленном виде, поэтому пытались понизить ее чувствительность добавлением примесей. Эти попытки привели в Англии¹ к взрывчатому веществу, также названному «лиддитом» и состоящему из

87% пикриновой кислоты,
10% динитробензола
3% вазелина.

Однако позже динитробензол (ядовитый), видимо, был заменен более значительным количеством вазелина (около 10%), так как такая смесь часто применялась в мировую войну. Эти смеси не дают однородного сплава. Такого же состава в САСШ², видимо, было взрывчатое вещество D (Dunnit) по фамилии изобретателя Динн (Dunn). Взрывчатое вещество максимит³ (от фамилии Maxim), также ранее употреблявшееся там же, было очень стойким к удару веществом и состояло в основном из пикриновой кислоты с некоторой примесью моонитронафталина⁴. Такая смесь, обладающая пластическими свойствами и поэтому легко допускающая набивку в фугасные снаряды, применялась также в Австро-Венгрии как экразит (см. также стр. 218)⁵.

По другим соображениям с целью понижения точки плавления (см. стр. 202) и облегчения тем самым обработки во Франции к пикриновой кислоте добавлялся тринитрокрезол и, таким образом, получалось взрывчатое вещество, названное крезилитом (Crésylite) (см. стр. 221).

Во время мировой войны во Франции применялись также примеси к пикриновой кислоте моно- и динитронафталина, а также тринитротолуола, динитрофенола и парафина; такие смеси состояли:

«MDN 60/40»	из 60 %	мелдинита D	и 40 %	динитронафталина
«MMN»	» 70 %	»	» 30 %	моонитронафталина
«MTTC»	» 55 %	»	» 35 %	тринитротолуола и
			10 %	тринитрокрезола
«MDPC»	» 55 %	»	» 35 %	динитрофенола и
			10 %	тринитрокрезола
«MP»	» 88 %	»	» 12 %	парафина.

В Италии⁶ употребляется смесь из пикриновой кислоты и динитрофенола, которая плавится при 68—77°.

¹ Engineering, 73, 565 (1902).

² Cp. Rep. chief of ordnance 1900, стр. 16; Engineering, 73, 150 (1902); затем Weaver, «Notes on military explosives», Нью-Йорк, 1912, стр. 161; Earle, Proc. U. S. nav. inst., 1914, стр. 1056.

³ Rep. chief of ordnance 1900, стр. 16; J. mil. serv. inst., 29, 317 (1901); Weaver, там же, 2-е изд., стр. 163, Нью-Йорк, 1-06.

⁴ Cp. Hawkins, Journ. U. S. art., 38, 160 (1912).

⁵ Cp. также Ritter von Herz, Z. f. Sch. u. Sprst., 15, 25 (1920).

⁶ Oddo, Ann. chim. appl., 11, 181 (1919).

Об отливке разрывных зарядов для фугасных снарядов и т. д. см. тринитротолуол.

Из солей пикриновой кислоты в САСШ перед войной применялся ¹ пикрат аммония для снаряжения фугасных снарядов, а во время войны он отчасти использовался и в Англии в малых количествах для детонаторов в снарядах.

Пикрат калия применялся русскими в смеси с пикриновой кислотой (80 : 20) в качестве разрывного заряда для ружейных гранат.

Тринитрокрезол $C_6H_3CH_3 \cdot OH \cdot (NO_2)_3$.

Как исходный материал для получения тринитрокрезола ², у которого нитрогруппы расположены симметрично (2, 4, 6) к CH_3 - или OH -группе, из трех изомеров крезоло имеет значение только мета-(1,3)-крезол, так как только он легко переводится в ди- и тринитрокрезол. Чистый *m*-крезол—густая жидкость, кипящая при 203°; в таком виде она поступает в торговлю, однако, лишь в весьма ограниченном размере. Обычные рыночные продукты являются всегда смесями трех изомерных крезолов, которые в виде жидкой карболовой кислоты содержат еще углеводороды (нафталин), а вместе с тем пиридий и особенно фенол, в то время как трикрезол и технический метакрезол почти свободны от этих примесей. Технический метакрезол в противоположность трикрезолу содержит лишь незначительное количество *o*-крезола, так как большая часть его бывает удалена фракционированием; обыкновенно он содержит 58—60% *m*-крезола и около 40% *p*-крезола. Обе эти составные части не поддаются фракционированной перегонке вследствие близко лежащих точек кипения (*p*-крезол 202°), другим же путем они разделяются лишь с большими затруднениями; поэтому в большинстве случаев находит применение *m*-крезол, содержащий *p*-крезол (см. также о фабрикации).

Самый чистый технический *m*-крезол—90% ³ и свободный от *o*-крезола. Он имеет точку кипения от 202 до 204°. В качестве исходного материала для получения тринитрокрезола он в наибольшей степени удовлетворяет условию относительно небольшого расходования азотной кислоты при нитрации.

Фабрикация. Нитрование метакрезоло происходит совершенно так же, как и фенола. Тринитрокрезол после отмывки горячей водой хранится в сплавленных твердых кусках, которые измельчаются на мельницах ⁴.

Выход тринитрокрезола, смотря по сырому продукту, различается по величине. При фабрикации из обыкновенного технического *m*-крезола выход должен быть не меньше 100% от взятого крезоло, что соответствует 60% *m*-крезола в смеси; 90%-ый *m*-крезол дает 150—160%, а чистый *m*-крезол 174—175% тринитрокрезола; теоретический выход тринитрокрезола 225%.

Маркейроль и Лориетт ⁵ в новейшее время разработали способ нитрования в три приема, подобно пикриновой кислоте (см. стр. 211), при-

¹ Cp. Pringsheim, Ch. Ztg., 40, 134 (1916).

² Cp. Nölting u. Salis, Ann. chim. phys. [6] 4, 120 (1885).

³ Введен в торговлю химической фабрикой Рашига, Людвигсгафен.

⁴ Cp. Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 97 и 111, (1911/12).

⁵ Bull. soc. chim. [4], 25, 370 (1919).

чем одновременно должно происходить разделение *o*- и *p*-крезолов посредством нитросульфокислой соли натрия.

Свойства. По своим свойствам (кислотный характер, возможность окраски, раздражающее действие на органы дыхания) тринитрокрезол сходен с пикриновой кислотой. Получить его кристаллизацией в совершенно чистом виде весьма трудно. Точка плавления его в связи с этим колеблется между 105—108°. Ансельмино (Anselmino) и Гильг (Gilg)¹ дают точку плавления чистого продукта 109,5°, а по опытам автора, точка затвердевания чистого продукта равна 105°; большая разница между обоими значениями заставляет предполагать, что в тринитрокрезоле имелись посторонние примеси (нитрованные фенолы и т. д.) или точка плавления в 109,5° слишком высока. Она в значительной мере приближается к указываемой Серраном (Serrant, см. ниже) точке плавления в 112°. Автор получил кипячением в воде и многократной кристаллизацией из бензола и алкоголя точку плавления для тринитрокрезола в 107—107,5°, которая соответствует вышеприведенной точке затвердевания в 105°.

Тринитрокрезол растворяется в воде значительно труднее, чем пикриновая кислота. 100 частей воды растворяют:

при 6°	0,15 частей
» 25°	0,2 »
» 100°	1,83 »

Поэтому охлажденный водный раствор менее интенсивно окрашен, чем раствор пикриновой кислоты. В не совсем чистом состоянии он плавится при кипячении в воде. В алкоголе, эфире, ацетоне он легко растворяется. В бензоле он растворяется легче, чем пикриновая кислота (9,2 частей при 6° и 13 частей при 15°). Таким образом его можно отделить от пикриновой кислоты, но лучше разделение производить из водного раствора посредством калиевой соли², так как тринитрокрезилат калия, в противоположность пикрату калия, очень легко растворяется в воде. Растворяются:

	при 6°	15°	100°
пикрат калия	0,3 частей	0,45 частей	14,55 частей,
тринитрокрезилат	1,4 »	3,4 »	большие количества.

Такую же разницу эти соли обнаруживают и по растворимости в алкоголе.

Тринитрокрезоловые соли органических оснований, в особенности соль пиридина, значительно труднее растворимы, чем пикраты³. Растворяются:

	при 20°	100°
пикрат пиридина	0,36 частей	12,6 частей,
тринитрокрезилат пиридина . . .	0,12 »	1,5 »

¹ Anselmino и Gilg, «Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, V» Берлин, 1911, стр. 441.

² О других солях тринитрокрезола и их свойствах, см. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 7 (1911).

³ О других отличительных признаках тринитрокрезола и пикриновой кислоты, см. Kast, Anleitung usw., стр. 973.

К нагреванию в пробирке при более высоких температурах тринитрокрезол относится, как пикриновая кислота; он разлагается при нагревании до 198° и воспламеняется около 275° .

О чувствительности тринитрокрезола и его солей ср. табл. 1 на стр. 29.

Удельный вес тринитрокрезола меньше, чем у пикриновой кислоты. Прессованием и плавлением достигается гравиметрическая плотность 1,64.

Тринитрокрезол несколько менее чувствителен к ударам и толчкам, а также и к детонации, чем пикриновая кислота. В неплавленном состоянии он требует по крайней мере 1-г капсюль-детонатор; для спрессованного под давлением 1500 кг/см^2 (гравиметрическая плотность 1,55) требуется капсюль-детонатор с 1,5-г, при 2900 кг/см^2 (1,63)—с 2-г зарядом. В плавленном виде он совсем не детонирует даже от капсюля-детонатора с 3 г. По фугасному действию он уступает пикриновой кислоте. Бризантность, соответственно меньшим скорости детонации и максимальной плотности, также ниже, чем у пикриновой кислоты.

Применение. Тринитрокрезол, как уже упомянуто, во Франции смешивается с пикриновой кислотой и применяется под названием крезилита как взрывчатое вещество в так называемых Р-гранатах ¹.

Причиной введения этого взрывчатого вещества вместо чистой пикриновой кислоты является прежде всего значительная дешевизна и удобство нитрации жидкого исходного продукта ² по сравнению с твердым фенолом, затем большая легкость переработки твердого тринитрокрезола вследствие его относительно низкой точки плавления, делающей излишним применение перегретого водяного пара при плавлении, и, наконец, малая чувствительность полученных сплавов к твердым масс. Применявшийся прежде французский крезилит № 1 содержал немного пикриновой кислоты, вероятно, как естественную и для получения плотной отливки (см. стр. 216) нежелательную примесь; крезилит № 2—настоящий технический тринитрокрезол является также смесью тринитрокрезола с незначительным количеством пикриновой кислоты и обладает точкой плавления в $70-105^{\circ}$; крезилит № 2, 60/40, представляет уже молекулярную смесь тринитрокрезола (60 частей) и пикриновой кислоты (40 частей) с точкой плавления $75-79^{\circ}$ (см. стр. 202).

Во время войны употреблялись также смеси и с другими соотношениями между пикриновой кислотой и тринитрокрезолом, особенно смеси с более высоким содержанием пикриновой кислоты.

Пользуясь плавленными смесями, можно достигнуть и беспористой отливки, значительно легче, чем с чистыми веществами. Они затвердевают весьма медленно и остаются долго вязкими и пластичными, так что в этом состоянии легко могут принять любую форму, но требуют также большего времени для обработки. Примесью 5—10% тринитрокрезола к пикриновой кислоте достигается плотность отливки около 1,70, при 15%

¹ Ср. Dingl. p. J., 282, 61 (1891); Coralis, там же, стр. 33; Mém. poudr. salp., 5, 74 (1892); 6, 211 (1893) (безопасность перевозок); 9, 224 (1897/98); Gody, там же, стр. 579; Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 456; Serrant, «La chimie etc.», стр. 102; бельгийск. п. 150626 (1900); Hessen, Z. f. Sch. u. Sprst., 6, 297 (1911); Gourtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 97 и 111 (1911/12); Raschig, Z. f. ang. Ch., 25, 1942 (1912).

² Ср. Serrant, там же.

достигается плотность отливки 1,697, а при 20% 1,693, в то время как молекулярная смесь дает 1,65.

Аммиачная соль тринитрокрезола довольно долгое время употреблялась в Австрии как взрывчатое вещество для фугасных снарядов¹. Во Франции она применялась в смеси с аммиачной селитрой или натриевой селитрой как горное взрывчатое вещество (см. стр. 109 и 300).

Динитробензол $C_6H_4(NO_2)_2$.

Динитробензол в форме мета-(1,3-)продукта вследствие своей большой ядовитости применялся лишь в весьма ограниченных количествах как примесь к взрывчатым веществам, пока условия военного времени не вызвали его применение в больших количествах как суррогата тринитротолуола в Германии, а также в небольших размерах (для подводных мин) в России. Приготовление² его в фабричных размерах совершенно сходно с приготовлением тринитротолуола³. Нитрация производится в два приема.

Точка плавления чистого продукта 91° , точка кипения 297° ⁴. Точка плавления технического динитробензола, содержащего незначительные количества *o*- и *p*-соединений 82° , точка затвердевания такого же продукта $80-81^\circ$.

Динитробензол детонирует в неплавленном перекристаллизованном виде от капсуля-детонатора с зарядом 1,5 г; для спрессованного под давлением 290 кг/см^2 (гравиметрическая плотность 1,29) необходим капсуль-детонатор с весом заряда в 3 г; при прессовании до 585 кг (1,44) он совсем не детонирует даже с этим капсулем. В этом случае требуется, так же как и для плавленного динитробензола, очень сильный детонатор. Сплавленный и измельченный (порошкообразный) динитробензол детонирует значительно труднее, чем выкристаллизованный из раствора мелкокристаллический.

Ядовитость динитробензола, объясняемая его летучестью с водяными парами и легкой возгоняемостью, затрудняет не только его применение, но также и фабрикацию и обработку, особенно в летнее время.

Связанные с этим опасности для рабочих удалось совершенно устранить как при самой фабрикации, так и в значительной мере при последующей обработке, соответствующими мероприятиями, например установкой вентиляционных приспособлений и т. д. При применении динитробензола как составной части горных взрывчатых веществ отравления также имеют место, так как при отказах, безусловно, неизбежны соприкосновения с кожей и вдыхание работающими ядовитых газов.

Способ применения динитробензола для военных целей и соответствующий способ снаряжения снарядов, а также получение отливки индифферентного, легко детонирующего, как тринитротолуол, взрывчатого вещества вошли в обиход по предложению автора.

¹ Guttman, Dingl. p. J., 282, 61 (1891) и его же, «Die Industrie usw.», стр. 456; ср., однако, Perlizh, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 27, 431 (1896).

² Об определении числа нитраций по кривым затвердевания. ср. Lehnstedt, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 118 (1918).

³ Ср. Grandmougin, La technique moderne, 6, 217 (1913). О фабрикации в Англии: Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 43 (1890); Kayser, Z. f. Farb.- u. Text.-Ch., 2, 16 (1903).

⁴ V. Meyer u. Stadler, Ber., 17, 2649 (1884).

Тринитробензол $C_6H_3(NO_2)_3$.

Симметрический ¹ (1, 3, 5-) тринитробензол, предложенный химической фабрикой Грисгейм ² как взрывчатое вещество, не нашел пока применения вследствие своей высокой цены, несмотря на то, что он не имеет кислотных свойств и при несколько большем фугасном действии ³ менее чувствителен к ударам и толчкам и значительно менее чувствителен к теплоте, чем пикриновая кислота. Он образует белые, почти нерастворимые в воде, листовидные кристаллы, плавятся при 124°, затвердевает при 122,5° и, как установил автор, перегоняется, не разлагаясь. Более высокая цена объясняется трудностью нитрации (Nitrierbarkeit) динитробензола. По опытам автора ⁴, непосредственным нитрованием самой крепкой азотной кислотой в смеси с серным ангидридом можно превратить в тринитропродукт около $\frac{2}{3}$ динитробензола.

Более старый способ получения ⁵ основывается на превращении в тринитробензол тринитробензойной кислоты, получаемой окислением тринитротолуола, нагреванием с содой и водой или алкоголем; более новый способ ⁶—на восстановлении нитрохлорбензола металлами (медь и т. д.), в нейтральных растворителях (алкоголь и др.).

Практически достижимая гравиметрическая плотность тринитробензола, по опытам автора ⁷, 1,65. Спрессованный под давлением 1 500 кг/см² (плотность 1,62) требует для детонации капсуль-детонатор с зарядом в 0,8 г, в еще более спрессованном виде (2 900 кг/см²—плотность 1,65)—с зарядом в 2 г, в плавленном состоянии—с зарядом в 3 г.

Нитрохлорсоединения.

Нитрохлорсоединения—ди- и тринитромоноклорбензол, тринитродихлорбензол, тринитротрихлорбензол—по своим химическим и взрывчатым свойствам совершенно сходны с ди- и тринитробензолом. Их стойкость к механическим и тепловым воздействиям и их удельный вес возрастают соответственно содержанию хлора.

Тринитрохлорбензол (пикрилхлорид) $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6) плавится при 83° и воспламеняется при постепенном нагревании при 395—397°. Хлор легко замещается гидроксильной группой (см. выше тринитробензол), поэтому с металлами легко образуются пикраты. Анилином он окрашивается в красно-желтый цвет, образуя при этом асимметрический тринитродифениламин. В алкоголе и бензоле он несколько растворим, но легче растворим в эфире. В кристаллическом виде тринитрохлорбензол имеет бледножелтую окраску, в плавленном—

¹ Об асимметрическом 1, 2, 4- (температура плавления 61°) и 1, 2, 3- (температура плавления 127,5°) тринитробензоле, ср. Koerner и Contardi, *Atti r. acad. Linc. Roma* [5], 23, I, 633 и II, 464 (1914); Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 64 (1915).

² Ср. г. п. 79477 (1893).

³ О некоторых свойствах в связи с взрывчатым действием, ср. Dutriche, *Mém. poudr. salp.*, 16, 27 (1911/12).

⁴ Ср. прежде всего Herp, *Lieb. Ann.*, 215, 344 (1882).

⁵ Г. п. 77353 (1894).

⁶ J. Meyer, г. п. 234726 (1909).

⁷ *Jahrb. d. Mil.-Vers.-Amts*, 13, 36 (1908); ср. также Dutriche, *Mém. poudr. salp.*, 16, 28 (1911/12).

грязную зеленовато-желтую. Тонкоизмельченная пыль производит жгучее действие на кожу, окрашивающуюся при этом в темножелтый цвет.

Прессованием достигается плотность 1,74—1,75, плавлением—1,76.

По чувствительности к механическим воздействиям он приблизительно сходен с тринитротолуолом. По фугасному действию он занимает место между этим последним и пикриновой кислотой, которую он, возможно, вследствие своего большого удельного веса, превосходит по брызганности. Скорость детонации тринитрохлорбензола в наиболее сильно спрессованном и сплавленном виде приблизительно такая же, как и у пикриновой кислоты. При детонации тринитрохлорбензол образует соляную кислоту.

Симметрический тринитротрихлорбензол $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)_3$ (1, 3, 5, 2, 4, 6), получающийся нитрованием трихлорбензола, представляет зеленовато-белый, кристаллический порошок, плавящийся при 190—193°, со слабым приятным запахом, растворяющийся в уксусном эфире, бензоле, толуоле и ацетоне. При продолжительном нагревании до 75° он несколько теряет в весе вследствие возгонки. При 360° он еще не воспламеняется.

Прессованием достигается плотность 1,85 (3 000 кг/см^2). К удару относится приблизительно, как тринитротолуол, но труднее детонирует, чем этот последний, и в этом отношении сходен с динитробензолом. По брызганности тринитротрихлорбензол располагается между пикриновой кислотой и тринитротолуолом.

Динитротолуол $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_3\cdot(\text{NO}_2)_2$.

Динитротолуол, фабрикация и продукция которого будут рассмотрены совместно с тринитротолуолом, самостоятельно, без примесей, в качестве взрывчатого вещества неприменим вследствие своей трудной детонируемости. Он детонирует еще труднее, чем динитробензол, в неплавленном состоянии лишь от капсюля-детонатора с зарядом в 2 г; применяется в больших количествах при изготовлении горных взрывчатых веществ, так как в этом случае требуется легко воспламеняющийся, слабо фугасный состав. Вследствие своей меньшей ядовитости он почти совсем вытеснил применявшийся прежде для этой цели динитробензол.

Технический динитротолуол представляет кристаллическую желтую массу, состоящую из смеси изомерных динитротолуолов с значительно преобладающим содержанием 2,4-динитротолуола.

Точка плавления варьирует. В самом чистом виде обыкновенный *o*- или 2,4-динитротолуол плавится при 71° и застывает при 69,7°. По Рентулю¹ точка плавления 69,9—70,2°. В воде он почти нерастворим, в органических растворителях растворяется несколько легче, чем тринитротолуол, в сероуглероде при 17° растворим в количестве около 2,19%². Точка плавления 64—68° считается достаточной для применения его в качестве примеси к взрывчатым веществам; во Франции при использовании его для шеддита установлена точка плавления не ниже 60°³. Еще более низкоплавкий продукт является, благодаря вы-

¹ J. soc. ch. ind., 34, 60 (1915).

² Cp. Beilstein u. Kuhlberg, Lieb. Ann., 155, 13 (1870).

³ Cp. Mém. poudr. salp., 13, 145 (1905/06).

теканью жидкого динитротолуола, причиной расслоения (Entmischung), наблюдающегося при хранении взрывчатых веществ, приготовленных с таким динитротолуолом.

Для смесей, содержащих пористые (древесная мука) или желатируемые нитросоединениями вещества (нитроклетчатка), для которых расслоение неопасно, в последнее время часто применяют низкоплавкие смеси различных динитротолуолов¹, получающиеся при приготовлении *о-р*-динитротолуола фабриками красок (Tropföl), а также остающиеся в маточном растворе вместе с другими нитрованными промежуточными продуктами (см. стр. 234) при кристаллизации тринитротолуола. Последние из названных продуктов, так же как и выделенный при получении тринитротолуола *т*-нитротолуол (см. стр. 229) донитровывают и в таком виде применяют как примесь к взрывчатым веществам². При этом получаются пластические, очень сильные по фугасному действию смеси (см. стр. 373 и 375), которые, однако, вследствие своей большой плотности, а также своей пластичности весьма трудно детонируют. Название «жидкий тринитротолуол» не соответствует химическому составу этих смесей, так как, если они действительно жидки, то содержат лишь весьма небольшое количество тринитротолуола и состоят главным образом из смесей изомерных динитротолуолов с небольшим количеством моонитротолуолов. Так, некоторые продукты английского происхождения, которые автор имел случай исследовать в 1910 г., содержали 15,50—15,65% азота и имели уд. в. 1,425—1,429. Они содержали самое большее 5% тринитротолуола и 10% моонитротолуола. Один так называемый «жидкий динитротолуол» того же происхождения отличался от этих продуктов лишь несколько меньшим содержанием азота (14,78%) и несколько большим содержанием моонитротолуола. При таком элементарном составе эти продукты очень близко подходят к динитротолуолу.

Тринитротолуол $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_3$

Возросшие требования, предъявляемые в настоящее время, вследствие увеличения калибров орудий и усиления оборонительных материалов, к военному взрывчатому веществу, и недостатки пикриновой кислоты (действие на органы дыхания, красящие свойства, растворимость в воде, образование опасных солей, относительно высокая точка плавления) побуждали различные военные ведомства в течение ряда лет искать подходящую замену пикриновой кислоте. Такой был признан, по соображениям, указанным на стр. 201 и следующих, предложенный в 1891 г. Гейссерманом (Häussermann) тринитротолуол, изготовлявшийся

¹ Ср. также Molinari и Quartieri, «Notices etc.», стр. 164 и приведенные там прежние опыты для определения химического состава продуктов.

² Г. п. 264503 (1910); ам. п. 971211 (1910); Vergé, швейцарск. п. 66131, 6^т 356, 67358, 67359 677 99 (1913); Maire и Vergé, ам. п. 1128471 и 1124496 (1915); канадск. п. 166035 (1915) (смеси с нитрованным *п*-нитротолуолом); Reuter, ам. п. 1116546 (1916). Ср. также Zahn, Z. f. ang. Ch., 26, 149 (1913). О применении для орудийных порохов, красок и т. д. ср. Copsisarow, Ch. news, 118, 13 (1919).

³ Литература: Wilbrand, Lieb. Ann., 128, 178 (1863); Herr, там же, 215, 364 (1882); Häussermann, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 5 8 (взрывчатые свойства); Molinari и Quartieri, «Notices etc.», стр. 157; Peloux, Rev. d'art., 83, 5 (1913); Giua, Il monitore tecnico, 1914, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 109 (1915).

в это время химической фабрикой Грисгейм¹. Свойства этого взрывчатого вещества были известны военным ведомствам уже давно, а прусское военное ведомство уже в 1887 г. вело опыты со смесями тринитротолуола и других веществ (богатых кислородом). Опыты были снова предприняты в широких размерах в 1892 г. и позже в 1902 г. с чистым тринитротолуолом, без примесей (см. стр. 17). После испытаний по предложению германского военного ведомства немецкие частные фабрики приступили к фабрикации чистого тринитротолуола, уже применявшегося с 1900 г. в неочищенном виде в малых количествах как примесь к горным взрывчатым веществам (донарит и др.).

Из возможных шести химических изомеров тринитротолуола известны все². Из них, однако, для фабричного производства имеет значение лишь симметрический α -тринитротолуол.

Исходный материал для получения α -тринитротолуола—толуол—легко получается в чистом виде. Он получается в больших количествах из сырого бензола (о продукции ср. стр. 209) при дистилляции смолы.

Фабрикация³.

Приготовление α -тринитротолуола непосредственно из толуола в больших размерах может быть проведено и при одной нитрации, но фабрики по экономическим соображениям и соображениям безопасности производят нитрацию иногда в два, но обыкновенно в три приема, смотря по использованию получающихся нитрационных (отработанных) кислот. Кроме толуола, исходным материалом может также служить получаемая на заводах красок в больших количествах смесь трех мононитротолуолов⁴, наконец, на тринитротолуол в больших количествах перерабатывается и так называемое «тротиловое масло» (Tropföl)—не применявшийся прежде отброс красочных заводов при получении 2,4-динитротолуола⁵, т. е. смесь 2,6-динитротолуола и небольшого количества динитропродукта, получаемого из мононитротолуола.

¹ Ср. Häussermann, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 661.

² О получении, свойствах и строении α -, β - и γ -тринитротолуола, ср. Will, Knöffler, Beetz, Ber., 47, 707 (1914). Относительно 3, 4, 5-(β -)тринитротолуола ср. Koerner e Contardi, Atti r. acad. Linc. Roma [5], 23, II, 464 (1914); Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 64 и 77 (1915). Относительно 2, 3, 5-(ϵ -)тринитротолуола, его же, там же (Atti), 24, I, 888 (1915). Относительно 2, 3, 6-(ι -)тринитротолуола, его же, там же, 25, II, 339 (1916) и Gazz. chim. ital., 47, I, 227 (1917).

³ Литература: Häussermann, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 661; Vasquez, Mém. de artill., сент. 1910; Langenscheidt, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 426 (1912). Giua, там же и Gazz. chim. ital., 45, II, 32 (1915); Copisarow, Ch. news, 112, 247 (1915) (опыты нитрации); Hoffmann, Chem. eng. a. manuf., 24, Nr. 5; Chem. a. met. eng., 14, 467 (1916); Ch. news, 115, 3 (1916); Humphrey, J. ind. eng. ch. 8, 998 (1916); Kidokoro, J. chem., Tokio, 20, 460 (1917). Об английском и американском способе нитрации, принимая во внимание экономичное использование кислот, ср. J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919). О правилах фабрикации, ср. «Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie», Берлин, 1916, стр. 28¹ (правила для заводов, изготовляющих тротил).

⁴ Ср. о составе смеси, Hollemann, van Arendt en Vermeulen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 28 408 (1909); K. acad. wetensch. Amsterdam, wisk. en natk. afd., 20, 891 (1912).

⁵ О получении тринитротолуола из различных кристаллических фракций динитротолуола, ср. англ. п. 19566 (1914).

Способ нитрации. Нитрование толуола¹, нитротолуола² и динитротолуола производится в больших чугунных³ или, лучше, в целях большей безопасности, в железных аппаратах⁴, емкостью обыкновенно около 1000, иногда до 3600 кг исходного материала, снабженных мешалкой, паровой рубашкой, охладителем, трубопроводом для нагнетания

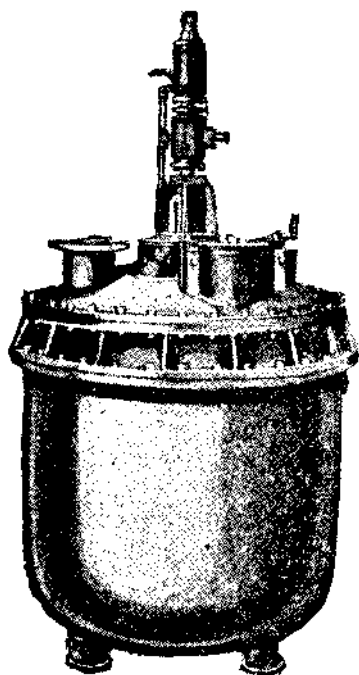


Рис. 48.
Нитратор
(внешний вид).

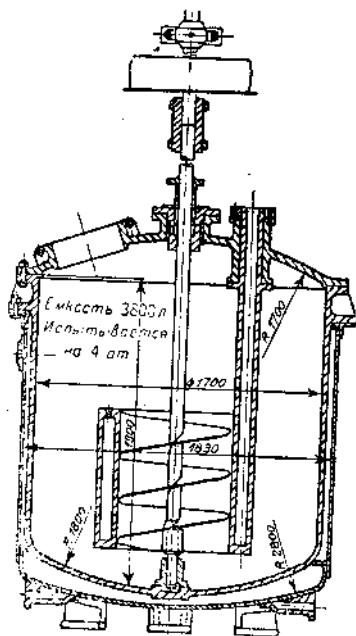


Рис. 49.
Нитратор
(разрез).

тания и удаления воздуха и глиняными трубами для отвода газов. Обыкновенный нитрационный аппарат представлен на рис. 48⁵—внешний вид, разрез (с ременным приводом для мешалки)—на рис. 49⁶;

¹ Ср. Rosenstiehl, C. r., 70, 260 (1870); Grandmougin, La technique moderne, 6, 217 (1913).

² Для Англия, ср. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 43 (1890); Kayser, Z. f. Farb. u. Text.-Ch., 2, 16 (1903).

³ О пригодности чугунной аппаратуры, ср., напр., Cumming, J. soc. ch. ind., 38, 31 (1919).

⁴ Об аппаратуре для нитрации, ср. также Stettbacher, Schliess- und Sprengstoffe usw., стр. 155, и его же, Seife, 3, 609 (1919). Во Франции по данным Granger [Z. f. Sch.-u. Sprst., 12, 136 (1917)] толуол нитруют в глиняной аппаратуре.

⁵ Ver. Eisenhütten- u. Maschinenbau A.-G., Бармен.

⁶ По чертежу фирмы Wilhelm Spiess, Бармен.

верхняя часть с полным изображением труб—на рис. 50¹. На рис. 51 представлена конструкция аппарата с установленным внутренним охлаждением, служащего мешалкой. Крышка лаза устроена так, что легко уступает внутреннему давлению. Согласно одному запатентованному способу², то же самое достигается эластичной прокладкой. На некоторых заводах крышка лаза—стеклянная: для наблюдения внутри аппарата.

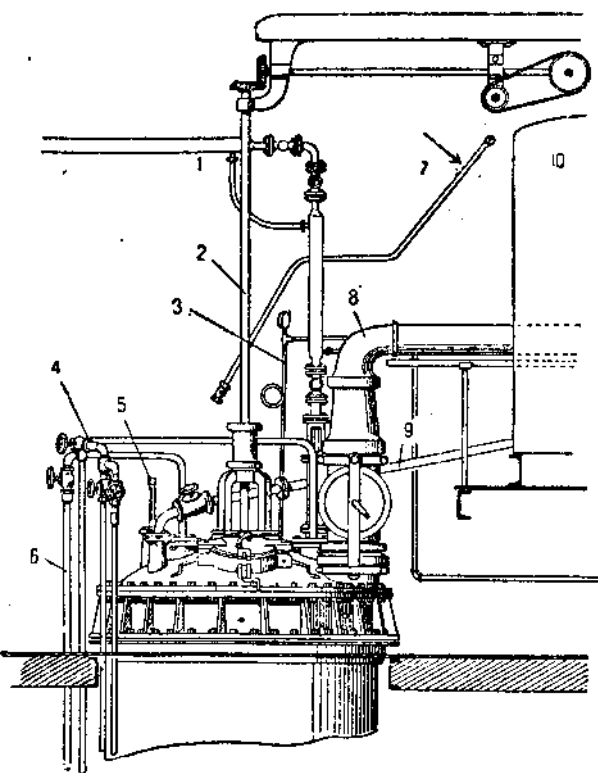


Рис. 50. Верхняя часть нитратора. 1—труба для загрузки и опораживания (обогревания паром), 2—мешалка, 3—подача воздуха (под давлением), 4—холодная вода для рубашки, 5—термометр, 6—холодная вода для мешалки, 7—запасная труба, 8—вывод окислов, 9—подача кислот, 10—кислотный резервуар.

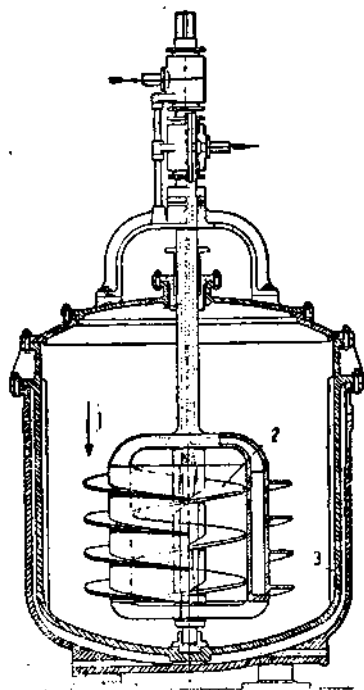


Рис. 51. Нитратор с внутренним охлаждением. 1—левая нарезка, 2—правая нарезка, 3—ребра для охлаждения.

Исходный продукт вводят в аппарат, добавив при необходимости концентрированной серной кислоты для растворения исходного материала, и приливают затем смесь кислот при размешивании и охлаждении. Часто применяют, по крайней мере для низших степеней нитрации, отработанные кислоты тринитротолуола, добавляя требуемое количество свежей азотной кислоты. В единичных случаях сперва наливают смесь кислот, а затем уже исходный материал (толуол). Преимущество такого порядка состоит в том, что постоянно имеется избыток азотной кислоты, чем устраняется перегрев.

¹ По фотографии фабрики Kruppamühle der Oberschlesischen Sprengstoff A.-G.

² Г. п. 288362 (1915).

После того как кислоты налиты, смесь при необходимости подогревается и остается некоторое время при требуемой температуре. Нитрование моно- в динитротолуол продолжается от 3½ до 4 часов, затем еще около часа тратится на размешивание. Прежде вслед за этим кислоты спускались и производилось дальнейшее нитрование добавлением новых кислот в тот же сосуд после предварительного разжижения нитропродукта нагреванием; но в настоящее время применяются большей частью специальные сепараторы, в которые перегоняется в нагретом состоянии нитрованный продукт с кислотами и в которых после добавления около 10%¹ воды или, лучше (с целью незначительного подогревания), разведенной (около 65%) серной кислоты отделяются ди- и тринитротолуол.

В качестве нитрационной кислоты для приготовления монопродукта служит смесь 40°-ной азотной кислоты (уд. в. 1,38) и 92%-ной серной кислоты с 16% воды; для динитропродукта—смесь 48°-ной азотной кислоты (уд. в. 1,50, с 94%-ной HNO₃) и концентрированной 98%-ной серной кислоты, применяя при этом также в соответственно возрастающих количествах отработанную при получении тринитротолуола кислоту; с одновременным добавлением незначительного количества воды для приготовления тринитро- из динитропродукта применяется смесь кислот из 48°-ной азотной кислоты и 20%-го олеума или соответственно увеличенного количества 98%-ной серной кислоты. Отношение азотной и серной кислот составляет при этом примерно 1:3. За весь процесс нитрации на 1 часть толуола расходуется от 3 до 4 частей азотной кислоты (около 30% которой регенерируется) и от 5 до 10 частей серной кислоты (от 5 до 10% которой регенерируется), смотря по крепости кислот.

Температура при нитрации нитротолуола, если желательно получить *o*- и *p*-нитротолуол и по возможности избежать получения *m*-нитротолуола², не должна превосходить 50—60°, а для динитро- и тринитротолуола может быть повышена от 90 до 100° и выше. Для динитротолуола, однако, лучше держать температуру ниже 80°, а для тринитротолуола ниже 95°. Прежде, когда олеум мало применялся, приходилось прибегать к температуре даже выше 140°³, и некоторые заводы сохранили эту температуру до самого последнего времени, но такой способ, как небезопасный, требует весьма внимательного контроля при работе. Несомненно, что при соответствующей добавке олеума температура может легко превзойти 95°.

Для приготовления чистого α -тринитротолуола с высокой точкой плавления, как это требуется для военных целей, необходимо исходить из возможно чистого толуола (свободного от бензола и ксилола) и, кроме того, промежуточные продукты перед дальнейшей нитрацией подвергать отмывке. Из таких побочных продуктов и примесей в *o*- и *p*-мононитротолуолах учитывается наряду с ненитрованными углеводородами в особенности *m*-нитротолуол, а в динитротолуоле—получающиеся окислением во время нитрации⁴ нитрокрезолы.

¹ Г. п. 254754 (1909). Cp. Hutchinson a. Wright, J. soc. ch. ind., 34, 781 (19'5).

² Об относительных количествах различных продуктов реакции, cp. Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 172 (1915).

³ Cp. Langenscheidt, там же.

⁴ Cp. Will, Knöfler, Beetz, там же, стр. 712.

Образующийся *m*-нитротолуол немедленно удаляется фракционированной перегонкой мононитротолуола в вакууме в больших колонных аппаратах; нитрокрезолы в динитропродукте¹—отмывкой весьма слабым раствором двууглекислой соды, но лучше многократным промыванием в чистой воде. Приготовление мононитротолуола должно производиться в этом случае весьма тщательно и при возможно низкой температуре в 30—50° с добавлением свежих кислот в качестве вспомогательного средства, так как дистилляция только тогда выполнима, когда мононитротолуол не содержит динитропродукта. Часто процесс нитрации ведут таким образом, что прежде, чем окончательно перевести толуол в мононитротолуол, он продувается водяным паром и нитруется снова.

Алифатические углеводороды, которые могут присутствовать в количестве до 2% и, повидимому, состоят в большей части из октана², для дальнейшей нитрации являются вредными примесями. Поэтому и их целесообразно удалить при фракционной перегонке или продуванием водяного пара.

Ранее конечный продукт весь, совместно с кислотами, перегонялся в деревянные чаны, выложенные свинцом, и там тринитротолуол, охлаждаясь и несколько дней отстаиваясь, затвердевал. В настоящее время этот способ совершенно оставлен; разделение производится в горячем виде в нитрационном котле или, более удобно, в специальном сепараторе (см. выше), а затем в железные отстойники (Charge-Kühlkästen) спускаются только отработанные кислоты, из которых выделяется остаток тринитротолуола (см. стр. 232). Некоторые фабрики выкристаллизовывают тринитротолуол при постоянном помешивании и охлаждении и наконец отделяют на нучах твердый продукт от кислот.

Значительное повышение выхода нитро- и динитротолуола получается в непрерывно работающих нитровальных аппаратах. Один такой «турбо»-аппарат сконструирован Нейманом и употребляется на фабриках Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Akt. Ges.³ и некоторых других. Он представлен на рис. 52 и состоит из двухстенного нитрационного сосуда *A* с вращающейся внутренней частью *B*. Внутренняя часть полая и по величине такова, что между нею и сосудом остается лишь небольшой зазор. Нитруемый продукт и нитрационные кислоты поступают по отдельным трубопроводам в нитрационный сосуд снизу, а после произведенной нитрации непрерывно вытекают из верхней части сосуда у *C*. Вращающаяся часть, перемещаемая во время нитрации, имеет для лучшего перемешивания содержимого сосуда на своей наружной поверхности выступы *a*, которые входят во впадины, образуемые такими же выступами *b* на внутренней поверхности нитрационного сосуда. Содержимое сосуда можно по желанию охлаждать или нагревать изнутри через пустотелую вращающуюся часть или снаружи. Дневная продукция аппарата составляет около 4500 кг нитротолуола или около 9000 кг динитротолуола, так как при приготовлении динитротолуола из нитротолуола можно поднять температуру почти вдвое (с 50 на 90—100°). Кроме того аппарат имеет и то преимущество, что он вме-

¹ Об очистке динитротолуола фракционированной перегонкой, ср. англ. и. 19566 (1914).

² Ahrens, Ber., 40, 848 (1917).

³ Г. п. 274854 (1912); затем Chem. Ind., 37, 338 (1914).

шает лишь около 180 л, так что перегрев становится менее опасным¹, чем в старых аппаратах.

Другой аппарат описан Weiler ter Meer², и, наконец, Кубершкий³ сконструировал целую непрерывно работающую нитровальную систему, которая служит одновременно для промывки продукта и должна исключать образование нежелательного *m*-нитротолуола.

Для приготовления чистого монопродукта, что необходимо при разделении дестилляцией изомерных нитротолуолов, непрерывно работающий нитровальный аппарат непригоден, так как вследствие затруднительности наблюдения за притоком кислот и толуола нельзя вполне избежать образования динитротолуола.

Процесс нитрации требует тщательного надзора не только при работе обыкновенных, но и при непрерывно действующих аппаратах. От надзора невозможно отказаться и при применении автоматических приспособлений (указатель перерыва охлаждения и размешивания, сигнальный термометр и т. д.), так как опасность воспламенения должна быть устранена⁴.

Промывка. Сырой тринитротолуол по получении промывается⁵, по крайней мере на малых производствах. С этой целью он спускается на сковороды с высокими закраинами, где он застывает в виде твердых лепешек. Затем он измельчается и для удаления кислот промывается в горячей, несколько раз меняемой, воде

в деревянных подогреваемых чанах, снабженных змеевиками, при размешивании. Отмывка водою с добавлением соды (или ацетона⁶) оставлена теперь почти всюду, так как при такой обработке или, вернее, благодаря образованию при этом взрывчатых соединений (вероятно, солей динитро- и тринитрокрезоло) имели место случаи воспламенения при фабрикации тринитротолуола. Удаление остатков производится поэтому совсем слабым раствором бикарбоната или только водою.

Для устранения механических примесей жидкая масса пропускается через фильтр-прессы, а затем для затвердевания или снова наливается на железные сковороды или же переводится в зернистое или пластин-

¹ Ср. взрыв в Руммельсбурге, Chem. Ind., 37, 149, 337 (1914); Uhlmann, Ch.-Ztg., 33, 339 (1914).

² Г. п. 228544 (1910); Chem. Ind., 37, 338 (1914).

³ Z. f. Sch.-Sprst., 10, 46 (1915); ср. также Bornmann, Z. f. ang. Ch., 28, I, 331 (1915); г. п. 287799 (1914).

⁴ О правилах см. сноску 3, стр. 226.

⁵ Ср. также Copisarow, Ch. news, 113, 37 (1916); Bull. soc. chim. [4], 20, 554 (1916).

⁶ Ср. также Vasquez, там же.

чатое состояние вливанием в холодную воду, размешиваемую воздухом, а также пропусканием через охлаждаемые изнутри валцы и соскабливанием получающихся тонких слоев¹.

Гранулированный в воде продукт должен быть высушен на решетках в нагретом токе воздуха.

В таком виде тринитротолуол применяется как примесь к горным взрывчатым веществам. Он содержит еще небольшие количества серной и азотной кислот и обладает слабо жгучим запахом, который, по исследованиям автора, произведенным в 1902 г., зависит от присутствия в нем тетранитрометана. Большую часть последнего можно удалить, пропуская водяной пар, что с наибольшим успехом производится перед сушкой.

Другой более целесообразный для большого производства способ обработки после нитрования состоит в том, что нитрованный сырой продукт промывают в специальных, выложенных кислотоупорным камнем, железных котлах, наподобие нитровальных кубов, т. е. снабженных нагревательными агрегатами и мешателем, или, что лучше, с приспособлением для воздушного перемешивания, и затем сушат нагреванием до 90—95° в вакууме.

Высушенный продукт сливается или в обогреваемые котлы-вагонетки или на вышеупомянутые противни для затвердевания.

Точка плавления сухого некристаллизованного продукта колеблется, смотря по чистоте взятого сырого материала, между 72—79,7°².

Использование отработанных кислот. Получающиеся при приготовлении моонитротолуола отработанные кислоты денитруются. Отработанные кислоты динитротолуола освобождаются от динитротолуола промывкой моонитротолуолом, а затем совместно с отработанными кислотами от тринитротолуола освежаются для использования их при получении моонитро- и динитротолуола или тоже денитруются. Отработанные кислоты от тринитротолуола после смешения с водою и затем повторного отделения, как уже упомянуто выше, спускаются в железные резервуары, где при отстаивании и охлаждении из них отделяются остальные количества тринитротолуола или они освобождаются от азотной кислоты и затем от тринитропродукта постепенным добавлением толуюла или моонитротолуола в охлаждаемых водою котлах, что предпочтительнее вследствие относительно меньшей опасности накопления значительных количеств кислот, насыщенных взрывчатым веществом, и затем освежаются для данной цели.

Трудность дальнейшего применения или сбыта образующегося отброса серной кислоты после окончательной денитрации составляет для заводов взрывчатых веществ большое неудобство. Поэтому большинство заводов выходит из положения таким образом, что эту кислоту в собственных установках снова концентрирует. Установки для концентрации весьма разнообразны³. Перед концентрацией удаляются содержащиеся после нитрации в незначительных количествах нитросоединения и азотистые кислоты для уменьшения износа установки. Это достигается или извлечением растворителями (дихлорбензол)⁴ или пере-

¹ Reuter, ам. п. 1036906 (1912).

² Ср. Rudeloff, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 4 (1937).

³ Ср. Lunge, «Handbuch der Schwefelsäurefabrikation», 2, 1142, Брауншвейг, 1915.

⁴ Ср. Leitch, англ. п. 15455 (1915).

гонкой, например с сернистой кислотой, чем и удаляются последние остатки окислов азота¹. Растворитель улавливается в ректификационных аппаратах.

К рациональному производству завода относится также конденсация получающихся при нитрации окислов азота в конденсационных установках азотной кислоты, т. е. так же, как и там, где отработанные кислоты денитрируются не поглощением, но нагреванием.

Кристаллизация. Для военных целей чистота полученного указанным образом продукта недостаточна, особенно если не производилась тщательная очистка промежуточного продукта ректификацией и т. д. В этом случае тринитротолуол должен еще очищаться кристаллизацией². В качестве растворителя употребляют 92—96%-ный спирт, к которому, смотря по обстоятельствам, прибавляют немного бензола. Растворение производят в двухстенном сосуде, закрытом крышкой и снаб-

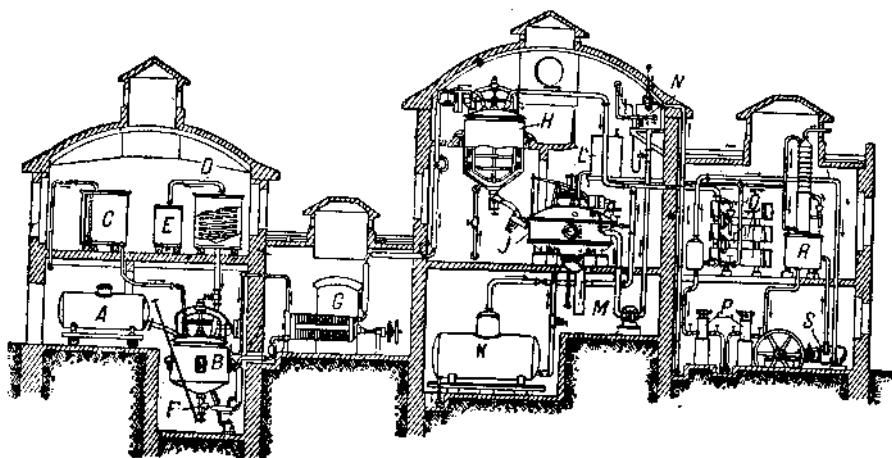


Рис. 53. Установка для кристаллизации тротила.

женным холодильником с противотоком, при нагревании паром и размешивании. Раствор фильтруется на фильтр-прессах и пр. (между прочим, это делается и с расплавленным тринитротолуолом, см. стр. 231) и помещается для кристаллизации в круглые, двухстенные снаружи охлаждаемые плоские сосуды. Кристаллическая масса отжимается от алкоголя в центрифугах или в закрытых вакуум-нучах.

Одна из установок вакуум-кристаллизации по системе Шримф-Пасбург представлена на рис. 53. В эту установку тринитротолуол подается в жидком состоянии трубопроводом или, лучше (в целях безопасности), в обогреваемых паром цистернах А. Из цистерны он стекает в котел для растворения В, снабженный холодильником D с противотоком, и затем растворяется спиртом, поступающим из мерника С. Раствор сжатым воздухом перегоняется через фильтр-пресс G в кристаллизатор (Kältrührer) H, который имеет двойные стенки и, смотря по надобности, может или обогреваться паром или охлаждаться водою. Из

¹ Schröder, r. n. 32322 (1884).

² Ср. также Copisarow, Ch. news, 113, 37 (1916).

кристаллизатора, кроме того, может быть выкачан воздух, чем достигается испарение спирта и более сильное охлаждение. Испарившийся спирт осаждается на поверхности конденсатора *O* и автоматическим отводом *P* перегоняется в ректификатор. Образовавшаяся в кристаллизаторе тестообразная кристаллическая масса спускается в вакуум-нуч, где кристаллы отделяются от маточного раствора и сушатся. Неосадившиеся на поверхности конденсатора пары спирта отсасываются воздушным насосом *S* и накачиваются во вторичный конденсатор *R*. Резервуар *N* служит для нагревания воды, которая подается посредством насоса *M* для обогрева кристаллизатора и нуча.

Спирт, отделившийся от кристаллической массы, содержит наряду с продуктами неполной нитрации еще около 2% тринитротолуола.

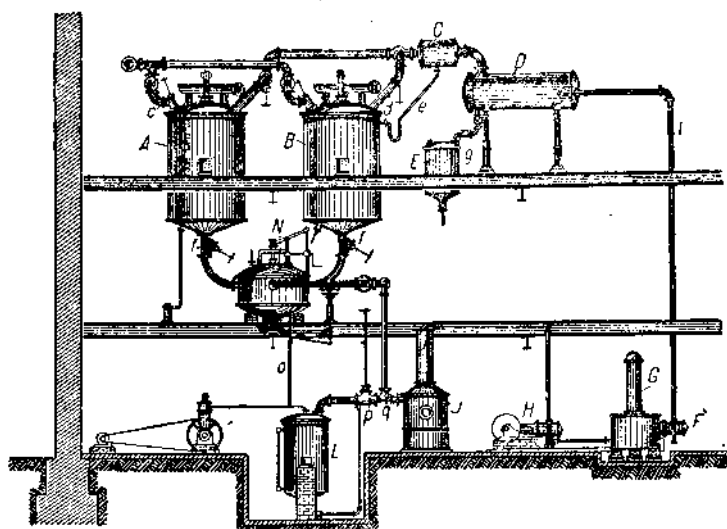


Рис. 54. Вакуум-сушильная установка.

Около $\frac{2}{3}$ его объема испаряют фракционированной перегонкой и снова охлаждают. При этом отделяются новые количества нечистого тринитротолуола с точкой затвердевания около 74° в количестве около 5% по расчету на чистый тринитротолуол, которые промываются спиртом на нучах и просушиваются. Из остающегося после этого маточного раствора весь спирт выпаривается. После этого остается более или менее жидкая масса¹, состоящая из слабо нитрованного толуола и нитрованных побочных продуктов, так называемый «жидкий тринитротолуол» (см. стр. 225).

Отгонка спирта с целью вторичного осаждения тринитротолуола для избежания явлений разложения с успехом производится под уменьшенным давлением в установке (рис. 54), построенной по такой же системе, как и вышеописанная установка для кристаллизации.

¹ Ср. Molinari e Giua, Rend., r. istit. Lombard. science e lett., 46, вып. XI (1913).

Система состоит из двух котлов *A* и *B*, из которых каждый вмещает около 5000 л маточного раствора. Оба котла снабжены кожухом, через который можно пропускать как пар, так и холодную воду. Наполнение производится через патрубки *c*, снабженные предохранительным клапаном.

После того как котел наполнен маточным раствором, пускается горячий пар и количество маточного раствора убывает на $\frac{1}{3}$. Испаряющийся спирт отводится по трубопроводу *d* в поверхностный конденсатор *D*, где он и осаждается холодной водой. Увлекаемый в небольшом количестве в виде пыли раствор задерживается в отделителе *C* и отводится обратно посредством трубопровода *e* в котел. Спиртовой конденсат из конденсатора *D* отводится по трубопроводу *g* к подъемнику *E* и может быть отсюда направлен к спиртовому сборнику. Несконденсированные газы отсасываются из конденсатора по трубопроводу *F* воздушным насосом *I* и нагнетаются по второй конденсатор *G*. Этот конденсатор чаще всего имеет специальное устройство, позволяющее произвести отделение спиртовых паров, содержащихся в выбрасываемых воздушным насосом газах.

После того как содержимое котла испарилось на $\frac{1}{3}$ своего первоначального объема и охлаждено, его выпускают через краны *f* в вакуум-нуч *W*. По трубопроводу *o* маточный раствор *II* из нуча направляется к подъемнику (Montejus) *L* под действием воздушного насоса *H* для нуч. Для этой цели открывается вентиль *p*, а вентиль *q* закрывается. Отделяющиеся при этом газы осаждаются в конденсатор *J*, и спирт собирается на дно конденсатора. Несконденсированные газы снова накачиваются в конденсатор *G* и здесь осаждаются. Когда вторая фракция в нуче по возможности будет освобождена от маточного раствора, она промывается чистым спиртом, и затем, после того как и этот спирт, насколько это окажется возможным, будет извлечен, вентиль *p* закрывается, а *q* открывается, так что теперь нуч можно сделать вакуум-сушильной. Освобождающиеся при этом пары спирта осаждаются в конденсаторе *J*, откуда воздушный насос *H* выкачивает воздух до потребного разрежения.

Нучи снабжены приспособлением для обогрева теплой водой; кроме того, принято во внимание и то, чтобы нельзя было перейти желаемую температуру.

О чертежах рис. 53 и 54 следует заметить, что они представляют лишь схематические изображения. Расположение аппаратов этажами один над другим нецелесообразно по соображениям безопасности, так как при этом легко может произойти передача огня (см. стр. 488). Точно так же кремальерный порядок в том виде, как он по настоящее время обычно принят и по которому в действительности построены обе системы, не представляет полной гарантии безопасности производства. Скорее необходимо всю аппаратуру, по возможности, тесно расставлять на ровной поверхности. Углубление части ее в землю не является препятствием.

Для уменьшения часто происходящих при кристаллизации из спирта пожаров применяют и другие труднелетучие растворители. Весьма подходящ для этой цели толуол, так как он после смешения с низконитрованными, легко растворимыми продуктами применяется как сырой материал для нитрования и так как тринитротолуол в растворенном виде может смешиваться с водой для лучшего удаления кислот. Для кри-

сталлизации были предложены и использованы также бензол¹, нитротолуол², керосин и пр., а также концентрированная серная кислота³.

В качестве привода для центрофуг в последнее время применяют часто, в целях безопасности, при легко воспламеняющихся жидкостях водяной привод и, по тем же соображениям, для торможения центрофуг — водяные тормоза.

Сушка. Отжатый продукт поступает наконец в продолговатые ящики, снабженные мешателями в виде змеевика или лопатками, расположенными по винтовой линии, в которых он сушится в токе теплого воздуха, освобождающегося из паров спирта в регенерационной установке. Вместо ящиков или мульд с мешателями в виде змеевика или с лопатками применяются и снабженные внутри ребрами вращающиеся трубы, лежащие на роликовых опорах, так что валы и подшипники, могущие стать причиной опасного трения, устранены. Эскиз такого рода аппарата, изготовленного Петри и Гекинг в Дортмунде, применяемого также и для сушки аммиачной селитры, представлен на рис. 64 и 65. В последнее время, однако, склоняются к тому, чтобы при сушке тринитротолуола отказаться от этих аппаратов, так как они вследствие своей недоступности требуют постоянного строгого наблюдения и чистки (трудно выполнимой вследствие образующейся внутри твердой корки) и так как при сушке в указанных аппаратах в отсутствии этих мер предосторожности случались пожары, а при чувствительных веществах (например гексанитродифенилсульфиде) — даже взрывы. На всякий случай рекомендуют при таких системах для сушки устанавливать вентилятор, при этом, так как работа вентилятора может легко вызвать трение и воспламенение тринитротолуоловой пыли, имеющейся в конце системы и перед вентилятором, за циклоном, включается вторая пыльная камера в виде полотняного фильтра внутри герметического ящика.

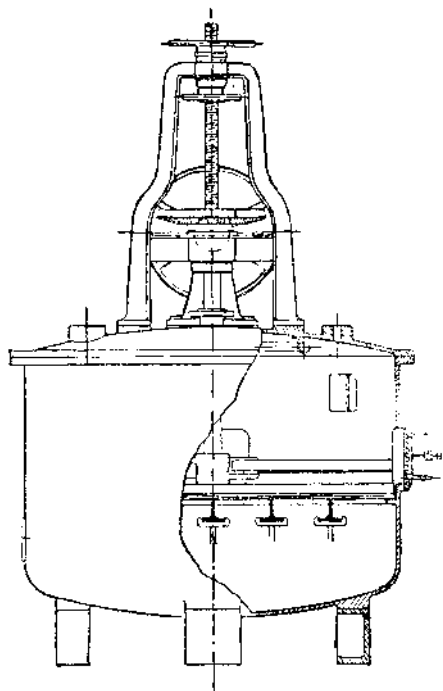


Рис. 55. Нуч.

На других заводах готовый продукт сушат непосредственно в нучах, представленных на рис. 55, которые для этой цели закрываются и из них или выкачивается воздух, или же через них пропускается ток сухого воздуха.

На других заводах готовый продукт сушат непосредственно в нучах, представленных на рис. 55, которые для этой цели закрываются и из них или выкачивается воздух, или же через них пропускается ток сухого воздуха.

¹ Ср. для довоенной Англии J. soc. ch. ind., 38, 366 R. (1919).

² Г. п. 277325 (1913).

³ Vender, г. п. 237/38 (1909); фр. п. 405812 (1909); англ. п. 18281 (1909).

Во время сушки продукт перемешивается на сетчатом дне нуча мешателем в виде граблей.

Расположение нуча в установках для перекристаллизации показано на рис. 53 и в установках для улавливания спирта—на рис. 54.

После того как из продукта полностью удалены последние следы спирта, понижающего точку затвердевания, он досушивается в сушильнях на решетках.

Высушенный продукт элеватором подается в барабаны для просеивания (рис. 56), в которых отсеиваются крупные частицы и пыль, и наконеч—в пакгауз.

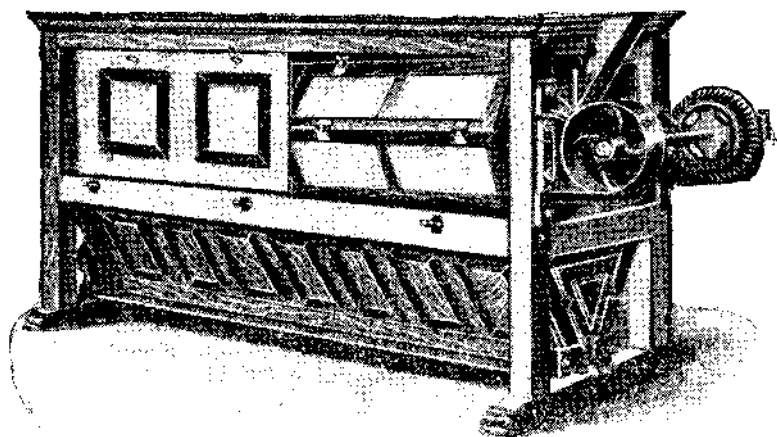


Рис. 56. Барабан для просеивания.

Выход. Заводской выход тринитротолуола составляет, смотря по применявшимся кислотам и по чистоте продукта, 170—175 кг, т. е. 69% теоретического, составляющего 246,7 кг на 100 кг толуола. Пересчитанный на диинитротолуол выход составляет, по Гейссерману, 105 кг.

Продукция. Производство триинитротолуола в течение последних лет возросло в такой степени, что перед войной одна Германия изготовляла около 4,5 млн. кг ежегодно. Продукция Германии возрастала следующим образом:

в 1905 г.	118 000 кг
» 1910 »	1 277 000 »
» 1912 »	2 530 000 »
» 1913 »	4 530 000 »

Во время войны она сильно увеличилась, а именно:

в 1914 г.	7 330 000 кг
» 1915 »	34 700 000 »
» 1916 »	64 800 000 »
» 1917 »	71 950 000 »
» 1918 »	49 500 000 »

Кроме того изготовлено для горных взрывчатых веществ динитротолуола:

в 1905 г.	48 000 кг
» 1910 »	288 000 »
» 1912 »	740 500 »
» 1913 »	881 000 »
» 1914 »	321 000 »

Продукция Англии составляла:

в 1916/17 г. ¹	21 500 000 кг и
к концу 1918 г. ²	60 000 000 кг

По другим источникам³ продукция составляла до 1000 т еженедельно, из которых 500 т кристаллизовалось.

Свойства⁴.

Тринитротолуол образует почти чисто белые тонкие ромбические кристаллы⁵. Кристаллизованный из спирта, он окрашен от слабожелтого до коричневого цвета. По исследованию автора, в самом чистом виде плавится при 81—81,5° (см. стр. 165) и затвердевает при 80,66°⁶. Комай⁷, а также Молинари и Квартieri (Quartieri)⁸ дают точку плавления 80,6°. Согласно Рентюлю⁹, она лежит при 80,80—80,85°¹⁰.

Растворимость. Тринитротолуол можно считать почти нерастворимым в воде. По Гейссерману, растворяется

при 15° в 100 частях воды	0,02 части
» 100° » 100 » »	0,15 »

В органических растворителях тринитротолуол растворяется, как и пикриновая кислота, однако значительно труднее, чем эта последняя:

в спирте: при 15° в 100 частях около 1,2 части

» 22° » 100 » » 1,6¹¹ »

» 58° » 100 » » 1,0¹¹ »

и легче » 80° » 100 » » 22,1 »

в бензоле: » 15° » 100 » » 35,15 »

» 30° » 100 » » 46 »

» 80° » неограниченно.

¹ Chem. trade journ. от 7 июля 1917, стр. 5—6.

² Pope, J. ch. soc., 115, 397 (1919).

³ J. soc. ch. ind., 38, 367 R. (1919).

⁴ О химических свойствах, см. Willbrand, Lieb. Ann., 128, 178 (1863); Biehringer in «Fehlings Handwörterbuch», 7, 1185 (1905); Will, Knöffler u. Beetz, Ber., 47, 704 (1914). О некоторых свойствах, принимая во внимание взрывчатое действие, см. также Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 27 (1911/12).

⁵ Friedländer, Jahresber. u. Fortschr. d. Chem., 32, 393 (1879); Artini, Atti r. acad. Linc. Roma [5], 24, II, 274 (1915).

⁶ См. также Häussermann, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 662.

⁷ J. ind. eng. ch., 2, 103 (1910) и Ch. news. 101, 277 (1910).

⁸ Molinarie Quartieri, «Notices etc.», стр. 170.

⁹ J. soc. ch. ind., 34, 60 (1915).

¹⁰ См. также Giua, Gazz. chim. ital., 46, II, 272 (1916).

¹¹ Molinarie Quartieri, «Notices etc.», стр. 166.

Еще легче он растворяется в ацетоне:

при 15° в 100 частях около 70 частей
» 30° » 100 » » 100 »

Тринитротолуол трудно растворяется в эфире:

при 15° в 100 частях около 1 части,

также в лигроине, петролейном эфире, бензине и особенно трудно в сероуглероде:

при 15° в 100 частях около 0,4 части
» 46° » 100 » » 2,7 »

В концентрированных кислотах он растворяется, как пикриновая кислота.

Химические свойства. Как пикриновая кислота и другие нитросоединения (тринитробензол и т. д.), тринитротолуол образует с анилином, ароматическими углеводородами и т. д. (нафталин и др.) продукты присоединения¹, которые были предложены как взрывчатые вещества².

Главным его преимуществом в химическом отношении, сравнительно с пикриновой кислотой, является нейтральность; поэтому с металлами он не образует никаких солей и, следовательно, может применяться в снарядах и пр. без предохранительной оболочки.

Второе его преимущество—низкая точка плавления, которая дает возможность производить плавление в паровой бане при атмосферном давлении.

На свету он принимает красновато-коричневую окраску. При более продолжительном действии солнечного света точка затвердевания, как удалось установить автору³, понижается (в 14 дней с 80,0 на 79,5°), при этом происходит весьма незначительное разложение, которое, однако, распространяется крайне медленно, так как образовавшийся на поверхности красновато-бурый слой задерживает дальнейшее действие света. Оддо (Odde)⁴ указывает, что тринитротолуол при лежании на свету приобретает кислую реакцию и действует на спирт окисляюще.

Щелочи средней концентрации⁵ разлагают его, особенно при нагревании. Он становится при этом почти красным и потом тем скорее грязновато-коричневым, чем более концентрированы растворы⁶. При повышенных температурах (160° и выше), согласно Дюпре (Dupré)⁷,

¹ Ср. Nepp, Lieb. Ann., 215, 365, 378 (1882); Giua, Gazz. chim. Ital., 46, II, 272 (1916).

² Ср. Chandelon, г. п. 46425 (1888) (для пикриновой кислоты), Bichel, г. п. 181574 (1906) (для тринитротолуола).

³ Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers. - Amts, 12, 17 (1907); ср. также Molinari u. Quartieri, «Notices etc.», стр. 167.

⁴ Ann. chim. appl., 11, 186 (1919).

⁵ Ср. также Copisarow, Ch. news, 112, 283 (1915); Ryan u. O'Riordan, Proc. roy. Irish. acad., 34, B., 175 (1919) (влияние щелочей, аминов, альдегидов, углеводов на α-, β-, γ-тринитротолуолы).

⁶ О получающихся продуктах, ср. Will, Knöffler и Beetz, там же, стр. 712.

⁷ Ann. ger. Insp. expl. 28, 26 (1903); Copisarow, там же.

едкое кали и его сильные растворы вызывают воспламенение и взрыв тринитротолуола. Водный раствор аммиака и концентрированная серная кислота не действуют на тринитротолуол даже при температуре, близкой к точке воспламенения, при сильном же нагревании с нитрационной кислотой он разлагается легче, чем пикриновая кислота, с образованием тринитробензойной кислоты¹, тетранитрометана² (стр. 206 и 232) и т. д.

Отношение к нагреванию. При нагревании в пробирке³ до более высоких температур он еще при 150° не обнаруживает приблизительно в течение 4 час. никаких признаков разложения (газообразование, понижение точки затвердевания); лишь при весьма продолжительном нагревании или при температурах, превосходящих 160°, становится заметным слабое газообразование, все более и более возрастающее с повышением температуры. При более продолжительном (получасовом) нагревании до 240° происходит воспламенение. Реакция разложения становится, однако, заметно экзотермической лишь при 270°. Действительная точка воспламенения, при которой тринитротолуол быстро сгорает без вспышки, лежит около 295—300°. Тринитротолуол, следовательно, вообще несколько более чувствителен к нагреванию, чем пикриновая кислота. Добавлением легко воспламеняющихся веществ (красный фосфор, сера, черный анилин)⁴ температура воспламенения может быть в отдельных случаях понижена более чем на 100°.

Пламенем его труднее воспламенить, чем пикриновую кислоту, и он сгорает значительно спокойнее, чем последняя. Взрыв при сгорании даже очень больших количеств (более 10 000 кг) происходит лишь в весьма редких случаях, если имеют место условия⁵, указанные на стр. 216.

Физические и взрывчато-технические свойства. Удельный вес кристаллического тринитротолуола 1,663, расплавленного при 82°—1,467. Плотность неспрессованного порошка около 0,9; то же спрессованной шашки, смотря по силе прессования (1 450—4 350 кг/см²) 1,54—1,62⁶. Плотность плавленной массы при спокойном остывании около 1,57; при быстром охлаждении при размешивании получается, смотря по чистоте, 1,59—1,61; такая же плотность достигается и при наличии примесей незначительных количеств других нитросоединений (см. стр. 216).

Тринитротолуол значительно менее чувствителен к удару, чем пикриновая кислота (см. табл. 1, стр. 29). Примеси влияют на чувствительность тринитротолуола таким же образом, как и на чувствительность пикриновой кислоты.

Способность детонировать от капсюля-детонатора также меньше, чем у пикриновой кислоты. Так, для детонации порошкообразного тринитротолуола требуется капсюль-детонатор с зарядом в 0,8—1,0 г.

¹ Cp. Giua, *Atti r. acad. Linc. Roma* [5], 23, II, 484 (1914); *Gazz. chim. Ital.* 45, I, 345 и 352 (1915) Langenscheidt, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 10, 23 (1915).

² Cp. Will, *Knöffler u. Beetz*, Ber., 47, 707 (1914).

³ Cp. Kast, *Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts*, 14, 18 (1909); ср. также особенно Verola, *Mém. poudr. salp.*, 16, 40 (1911/12).

⁴ Cp. A. Dupré, там же.

⁵ О взрыве малых количеств, ср. *Ber. d. techn. Aufsichtsbeamten*, 1911, по *Chem. Ind.* (1912); *Jahresber. d. Gewerberäte*, 1912, стр. 242.

⁶ Kast, *Jahresber. d. Mil.-Ver.-Amts*, 12, 24 (1907); ср. также Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 16, 28 (1911/12).

При спрессовании под давлением 1 500 кг (плотн. 1,52—1,54) необходим заряд в 2 г, при спрессовании под давлением 3 000 кг (плотн. 1,58—1,60) тринитротолуол уже детонирует не однообразно, а в плавленном виде он вовсе не детонирует даже от капсюля с зарядом в 3 г. Детонация удается в этом случае только при применении промежуточного детонатора из прессованного вещества.

Прессованный тринитротолуол не так легко поглощает воду, как пикриновая кислота, поэтому и детонационная способность его под водой не так легко нарушается. Добавление некоторых примесей, однако, редко сказывается на его способности детонировать. Так, например, после добавки 1% вазелина при спрессовании под давлением 1 500 кг для получения детонации уже требуется капсюль-детонатор с зарядом более 2 г, в то время как пикриновая кислота при тех же условиях допускает примесь 5% вазелина.

Применение. Тринитротолуол служит в настоящее время во многих странах в качестве заряда в разрывных снарядах, подводных минах, торпедах¹ и т. д., а равно и подрывным имуществом в инженерных частях. Он обозначается в Германии Füllpulver 02 (Fr 02). В Англии² перед войной это взрывчатое вещество не было еще введено для разрывных зарядов в снарядах. В САСШ, где он обозначается TNT, введение его для мин и торпед было предложено³. Во Франции⁴ тринитротолуол тоже мало употреблялся до 1914 г.; он носит там название «толит» (Tolite). Зато в России, Италии («тритоло» с 1907 г.)⁵, Испании⁶ (Trilit и Tolita) тринитротолуол употреблялся уже много лет назад. Немецкими фабрикантами ему присвоено торговое обозначение «тротил», «тутол» и «тринол».

Для так называемых бризантных шрапнелей—снарядов, которые могут действовать то как разрывные, то как шрапнели,—введение нейтрального взрывчатого вещества было необходимостью, так как только при этом условии являлась возможность размещения свинцовых пуль в массе взрывчатого вещества. В Германии удалось впервые ввести тринитротолуол для этого рода снарядов.

Во время войны он употреблялся во всех государствах в широких размерах как в кристаллизованном виде, так и в некристаллизованном.

Разрывные заряды⁷, устройство которых такое же, как и при пикриновой кислоте⁸, применяются частью прессованными, частью плавленными, причем снаряды снаряжаются взрывчатым веществом или непосредственно, или в футлярах, которые вкладываются в снаряды лишь незадолго перед употреблением. Вместе с тем для повышения фугасного действия, меньшего у тринитротолуола по сравнению с пикриновой

¹ Для Бразилии, ср. Hofman Filho, *Revista marit. brasileira* (1912), дек.; Journ. U. S. art., 40, II, 98 (1913).

² Soc. ch. ind., 33, 36 R¹ (1919). О заводском изготовлении разрывных зарядов в Англии, ср. Arms a. explos., 22, 68 (1914).

³ Ср. Earle Proc. U. S. nav. inst., 1914, стр. 1056.

⁴ Mitt. a. d. Geb. d. Seewes., 35, 543 (1904); Courtois—Suffit, *Mém. poudr. salp.*, 16, 99 и 111 (1911/12); Peloux, *Rev. d'art.*, 83, 6 (1913).

⁵ Kriegstechn. Zeitschr., 15, 425 (1912) из *Rev. milit. suisse*; Molinari et. Quartieri «Notices etc.», стр. 19, 249.

⁶ Ср. Arana, *Mem. de artill.*, февр. и апр. (1908), стр. 468 (1912).

⁷ Для Италии, ср. Molinari et. Quartieri, «Notices etc.», стр. 277.

⁸ Ср. Hofman Filho, там же, стр. 105.

кислотой, с начала применения его для разрывных зарядов стали стремиться достигнуть, по возможности, высокой плотности. Для прессуемых зарядов это достигается высоким давлением (до 3000 кг/см²), для плавленных—нарушением кристаллизации во время затвердевания. Это нарушение можно осуществить плавлением при возможно низкой температуре, размещиванием во время затвердевания, быстрым охлаждением и прибавкой других нитросоединений, понижающих точку затвердевания. Достижимая этим способом максимальная плотность больших болванок составляет приблизительно 1,59—1,60. Другие способы, успех которых в основном сводился к применению тех же средств, основывается на применении механического¹ или воздушного² давления, обогреваемых воронок³ и т. под.⁴

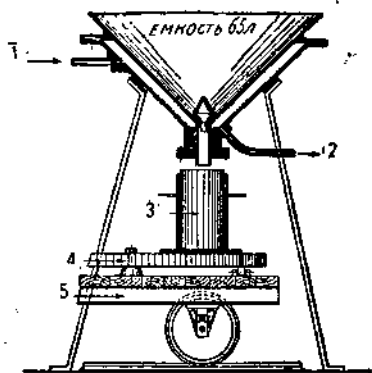


Рис. 57. Котел для плавки тротила. 1—впуск пара, 2—конденсат, 3—футиляр разрывного заряда, 4—поворотный круг, 5—вагонетка.

Для плавления тринитротолуола (тротила) применяют двустенный обогреваемый паром котел, имеющий форму воронки (см. рис. 57), загружаемой свежей кристаллической массой, а в самой нижней части имеющей отверстие, через которое может вытекать расплавленная масса⁵.

Жидкое взрывчатое вещество сильно усаживается при затвердевании, и на поверхности его сверху образуется при этом углубление, имеющее форму воронки, которое приходится дополнительно заливать, причем, однако, не всегда можно гарантировать, что пустоты действительно будут устранены. Устранения пустот можно добиться, если разрывные заряды, как это впервые предложил и применил автор⁶, отливать

с так называемой прибылью, удаляемой отпиловкой после затвердевания.

Помимо отливки и прессования, применяемых также и в комбинированном виде⁷, стремились получить взрывчатое вещество более сильного действия, применяя специальные средства. Сюда относится способ Бихеля⁸—приготовление зарядов взрывчатого вещества для снаряжения гибких трубок—и особенно способ Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff A.-G.⁹—приготовление зарядов взрывчатых веществ с сохранением пустот в дне. Такими зарядами в некоторых случаях достигается сильное местное действие, так как взаимно уплотняющиеся внутри пустот газообразные продукты взрыва, выбивающиеся оттуда в форме острого пламени, вызывают сверлящее действие на находящиеся под зарядом мате-

¹ Г. п. 244034 (1911); англ. п. 24900 (1911); ам. п. 1074263 (1913).

² Bichel, г. п. 185957 и 185958 (1906); 227635 (1910); фр. п. 369371 (1906).

³ Г. п. 213981 (1910); англ. п. 262 (1911) и 19565 (1914).

⁴ Ср. также г. п. 244034 (1911) (обогрев прибыли); г. п. 255026 (1911) (плавление изготовленной отливки); г. п. 279520 (1913) (уплотнение центрифугированием).

⁵ Ср. также г. п. 249978 (1911).

⁶ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 6, 14 (1899); ср. также г. п. 212169 (1909).

⁷ Г. п. 250122 (1911).

⁸ Г. п. 247447 (1911).

⁹ Г. п. 249630 (1910); ср. однако прежде Förster, «Versuche mit komprierter Schießbaumwolle», Берлин, 1883, стр. 5.

риалы. Общее действие заряда по предмету при наличии пустот однако уменьшается.

Для защиты разрывных снарядов от повреждений в Германии для больших калибров, кроме уже упоминавшихся папковых футляров, применялись также полотняные оболочки. Вместо них было предложено также обертывание зарядов в трикотажную ткань¹ и применение медных оболочек².

Другим видом применения кристаллизованного тринитротолуола является снаряжение им капсулей-детонаторов, детонирующих шнуров (см. стр. 391 и 405) и использование его для приготовления различных детонаторов (запальных, промежуточных, инициирующих). Для последней цели он спрессовывается в цилиндрики или же, как в Англии, применяется в виде порошка в парафинированных шелковых мешочках продолговатой формы.

Германские подрывные патроны образца «02» состоят также из тринитротолуола. Их внешний вид одинаков с подрывными патронами образца «88» (см. стр. 217).

Недостатки тринитротолуола (меньшие плотность и фугасное действие сравнительно с пикриновой кислотой) пытались уменьшить добавлением различных примесей. При этом учитывалось то обстоятельство, что нейтральный характер тринитротолуола в большей мере, чем для пикриновой кислоты, допускал добавление различных примесей. На этом основании были предложены и применялись в качестве примесей к тринитротолуолу как нитраты калия, аммония³, так и в особенности тяжелый свинцовый нитрат. Прибавлялись также склеивающие вещества, чтобы придать взрывчатому веществу пластическую, легко прессуемую форму.

Вследствие своих нейтральных свойств и значительной взрывчатой силы тринитротолуол находит в настоящее время все большее и большее применение как примесь к горным и в особенности аммиачно-селитренным взрывчатым веществам (см. эти последние). Он употребляется и как примесь к бездымным порохам, особенно охотничьим (пластоменит и др., стр. 162).

Тринитроанизол $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$.

Совершенно близким к тринитротолуолу взрывчатым веществом⁴ является тринитроанизол—метилвый эфир тринитрофенола⁵. Его торговое обозначение «нитролит» или «тринол». Он получается из динитрохлорбензола обработкой метиловым спиртом и щелочью⁶ и дальнейшим нитрованием полученного таким образом динитроанизола. Нитрация протекает гладко, с незначительной потерей азотной кислоты (см. табл. 11).

¹ Bichel, г. п. 181471 (1905).

² Bichel, англ. п. 6956 (1911).

³ Ср. Häussermann, Z. f. ang. Ch., 1891, стр. 510.

⁴ Ср. Maxim, ам. п. 951445 (1934) и 974900 (1905) для метательных средств; du Pont, ам. п. 976211 (1910) для взрывчатых веществ.

⁵ Broadbent и Sparre, VIII Intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 18 (1912). Ср. (об изомере тринитроанизола) Vermeulen. K. akad. wetensch. wisk. en natk. afd., 20, 807 (1912); Rec. trav. chim. Pays-Bas, 31, 111 (1912).

⁶ Holleman et Wilhelmy, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 21, 432 (1902).

Тринитроанизол представляет светложелтые кристаллы, плавящиеся при 67—69° и затвердевающие при 66,8°. Он очень трудно растворяется в воде, но легко расщепляется¹, особенно в присутствии щелочей, в метиловом спирте и в растворе пикриновой кислоты. Такой гидролиз происходит уже частью и под действием влажности воздуха в присутствии металлов. При этом происходит образование пикратов. Своим сильно ядовитым действием на кожу и возможностью образования пикратов он невыгодно отличается от тринитротолуола, к которому он очень близко подходит по плотности, нечувствительности и фугасному действию.

Практическому применению тринитроанизола, кроме неприятного действия на кожу, препятствует еще то обстоятельство, что в плавленном виде он вследствие недостаточной прочности несколько крошится; кроме того, точка плавления его так низка, что наличие в нем уже незначительных количеств других нитросоединений является причиной жидких выделений в летнее время. Он также несколько труднее детонирует, чем тринитротолуол.

Тетранитроанизол, четырехкратно нитрованный анизол, получен в виде двух изомеров и был предложен в качестве взрывчатого вещества².

Тринитроксилотолуол $C_6H_4(CH_3)(NO_2)_3$.

Ксилотолуол, ближайший к толуолу высший гомологический углеводород $C_8H_8(CH_3)_2$, добываемый из каменноугольной смолы в виде трех изомеров, больше всего в виде метасоединения, доставляет ряд моно-, ди- и тринитросоединений, в чистом виде приготавливаемых пока в небольшом количестве и исследуемых. Присутствием второй группы CH_3 взрывчатые свойства ослабляются по сравнению с нитротолуолами. Один из исследованных автором технических тринитроксилотолуолов, $C_8H_6(CH_3)_2(NO_2)_3$, по действию и способности детонировать оказался сходным с динитробензолом.

Швейцер (Schweizer)³ получил при нитровании технического ксилотолуола тринитроксилотолуол с точкой плавления 160—177° (ср. также стр. 250).

Тетранитрометиланилин $C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_4$.

Тетранитрометиланилин, или правильнее, тринитрометилнитрамин, $C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_3 \cdot (NO)_1$, 1, 2, 4, 6, полученный впервые Рамбургом⁴, является взрывчатым веществом, превосходящим по взрывчатой силе пикриновую кислоту и тринитробензол и легче приготавливаемым. Его взрывчатые свойства были исследованы впервые прусским военным ведом-

¹ SaTkowski, Lieb. Ann., 174, 259 (1874); Masland u. Sparre, VII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 77 (1912).

² Г. п. 234655 (1914) и 2 9446 (1914).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 24 (1919).

⁴ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 2, 108 (1883).

ством под руководством Ленце¹. По этим исследованиям, это взрывчатое вещество вследствие своей чувствительности было признано непригодным в качестве разрывного заряда для фугасных снарядов. Поэтому оно используется лишь в ограниченных размерах для детонаторов, капсулей-детонаторов, детонирующих шнуров и пр. (см. стр. 391), являясь вследствие своей большой бризантности и химической нейтральности в большей мере пригодным для этих целей, чем пикриновая кислота. В Испании, где оно применяется для этих целей, а также и в некоторых других странах (например России) это взрывчатое вещество известно под названием «тетралита» (Tetralita); немецкое торговое название—«тетрил».

Фабрикация². Тетрил можно получить проще всего растворением метил- и диметиланилина в концентрированной серной кислоте при охлаждении и медленном введении раствора в азотную кислоту в закрытых простых нитровальных аппаратах. На 1 часть диметиланилина берут 7—10 частей концентрированной (98%) серной кислоты и 4,5—5 частей азотной кислоты (1,48). Так как реакция протекает энергично, то сначала нужно держать температуру в пределах 30—40°, а под конец можно повысить до 55°. Вследствие опасности разложения можно сразу нитровать лишь небольшие количества (25 и не свыше 100 кг). Нитрация 100 кг по этому способу продолжается около 8—9 час. Выход на 100 кг исходного материала составляет около 210 кг (теоретический—237 кг).

Нитрованный продукт отсасывается на нучах или отжимается в центрифугах, затем промывается водою и после этого или «стабилизируется» горячей водою в отношении кислот в мешателях, или кристаллизуется из бензола.

Свойства. Тетранитрометиланилин в самом чистом виде представляет белые кристаллы, плавящиеся со слабым разложением при 131,5° и затвердевающие при 128,3°.

В воде он почти нерастворим, трудно растворим в холодном спирте, эфире и хлороформе, легче растворим в бензоле. Он является веществом нейтральной реакции и не действует на металлы. Кипячением с содой и едкими щелочами тетранитрометиланилин разлагается с образованием пикриновой кислоты.

При нагревании в пробирке при температуре около 130° происходит газообразование и слабое окрашивание вещества в желтый цвет, наступающее тем раньше, чем менее чист продукт. При 145—150° газообразование уже относительно велико и влечет за собой при более продолжительном нагревании самовоспламенение, обыкновенно наступающее при 185—195° при непрерывно возрастающем нагревании. Горящим бикфордовым шнуром он воспламеняется не всегда. Тетранитрометиланилин не допускает плавления вследствие легкой разлагаемости.

¹ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 2, 6 (1895); 3, 54 (1896); 4, 10 (1897); Lenze и Kast, там же, 6, 21 (1899) (чувствительность к удару); Ср. также Stettbacher, Schweiz. Z. f. Art.- u. Gen., 53, 57 (1917).

² Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 11, 35 (1906); Vasquez, Mem. de artill. (1910), sent.; Langenscheidt, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 445 (1912) (исчерпывающий технологический процесс и контроль); van Duin, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 37, 111 (1917).

Прессованием¹ тетранитрометиланилина достигается плотность 1,68. В этом виде он еще детонирует от капсюля-детонатора с зарядом в 0,54 г; таким образом он значительно чувствительнее, чем пикриновая кислота и особенно тринитротолуол, что подтверждается также испытаниями чувствительности его на копре (см. табл. 1, стр. 29)².

Согласно Джуа (Giua)³ тетрил мог бы употребляться в смеси с тринитротолуолом как плавленное взрывчатое вещество. По представленной им диаграмме эвтектический сплав имеет относительно низкую, затрудняющую применение, точку затвердевания.

Тетранитроанилин $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NO_2)_4$.

Тетранитроанилин $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot (NO_2)_4$ (1, 2, 3, 4, 6), открытый Флюршеймом⁴ (Flürscheim) и предложенный⁵ как взрывчатое вещество, по своим свойствам и своей взрывчатой силе совершенно сходен с тетранитрометиланилином. Его можно получить частичным восстановлением обыкновенного динитробензола раствором бисульфита натрия и нитрацией полученного нитранилина⁶ смесью кислот при 70—80°, но лучше, согласно ван-Дуину⁷ (van Duin), непосредственной нитрацией анилина смесью кислот с прибавкой калиевой селитры. Выход из 100 кг *m*-нитранилина составляет 130—140 кг (теоретический—204 кг).

Тетранитроанилин—желтый кристаллический порошок, плавящийся с разложением при 210—212°. Он нерастворим в холодной воде, мало растворим в спирте, бензоле, лигроине, хлороформе, этиловом эфире, больше—в ледяной уксусной кислоте, ксилоле (около 4 частей при темп. кипения), *o*-нитротолуоле (около 33 частей при 140°), ацетоне (17 частей при темп. кипения), нитрокислоле (33 части при 150°).

При кипячении с водой он переходит в тринитроаминофенол, с этиловым спиртом—в тринитроаминофенетол, с метиловым спиртом—в тринитроаминоанисол.

По Флюршейму, тетранитроанилин химически совершенно постоянное тело; однако даже многократной кристаллизацией автор не мог получить продукта, выдерживающего пробу Абеля. При продолжительном нагревании до 75° происходит уже прогрессирующая потеря веса, зависящая от отщепления четвертой нитрогруппы.

Согласно Флюршейму, скорость разложения при 120° соответствует таковой же у тетранитрометиланилина.

В пробирке, нагретой до высокой температуры, он при 231—233° (по Флюршейму 222°) взрывает с сильным звуком (треском).

Удельный вес его равен 1,867. Прессованием можно достигнуть плотности 1,68, как и для тетранитрометиланилина. По опытам автора, это

¹ Ср. относительно прессования, Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 6 (1919).

² О сравнительных опытах, ср. Taylor a. Core, Bur. of mines, Techn. pap., 145 (1916); Ch. news, 114, 203 (1916); J. soc. ch. ind., 35, 1181 (1916).

³ Il monitore tecnico, 1915, февр., по Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 111 (1915).

⁴ VHI Intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 31 (1912); Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 185 (1913); Flürscheim a. Simon, Proc. ch. soc., 26, 81 (1910).

⁵ Г. п. 241697 (1910); англ. п. 397, 4700, 5338, 10433 (1910); ам. п. 1045012 (1912).

⁶ Г. п. 243079 (1910); англ. п. 3224, 4701, 9477, 11478 (1910).

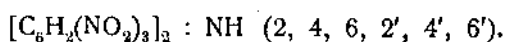
⁷ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 37, 111 (1917).

взрывчатое вещество по чувствительности к удару, скорости детонации, взрывчатому действию и отношению к бикфордову шнуру почти совершенно сходно с тетранитрометиланилином.

Поэтому тетранитроанилин не обладает никакими особыми преимуществами перед тетранитрометиланилином, между тем он легче поддается действию химических агентов, а приготовление его дороже.

Гексанитродифениламин¹ $[C_6H_4(NO_2)_3]_2:NH$.

Следующее взрывчатое вещество, сходное с пикриновой кислотой по действию и свойствам, есть гексанитродифениламин



Фабрикация. Приготовление «гексамина», как его сокращенно называют, не представляет никаких затруднений. Оно производится или² из дифениламина таким же образом, как готовится тетранитрометиланилин, применяя 98% серную кислоту и азотную уд. в. 1,50, или, более удобно, по способу химического завода Грисгейм (Chemische Fabrik Griesheim³). По первому способу из 100 частей дифениламина получается 170 частей нитропродукта; второй состоит в двойной нитрации несимметрического динитродифениламина, получаемого конденсацией из динитрохлорбензола с анилином; при этом исходный продукт загружается в чистую азотную кислоту сначала в глиняных, затем в эмалированных чугунных сосудах при 80—90°. Этот способ нитрации без применения серной кислоты предпочтителен по той причине, что сырой продукт весьма трудно кристаллизуется, а образуемые смесью кислот маслянистые продукты разложения, так же как и серную кислоту, вполне удалить весьма трудно.

Для первой ступени—симметрический тетранитродифениламин—берется 36-градусная (уд. в.=1,34), а для второй—48-градусная (уд. в.=1,50) азотная кислота. Сырой продукт отсасывается на иучах, а для удаления маслянистых примесей промывается в чанах сначала крепкой, затем разведенной азотной кислотой и водою и сушится.

Свойства. Гексанитродифениламин с очень большим трудом можно освободить от остающихся в нем кислот (азотной). Он представляет желтый мелкокристаллический порошок, почти нерастворимый в воде и очень трудно растворимый в большинстве органических растворителей. Он также нерастворим в концентрированной серной кислоте. Он несколько растворяется в ацетоне, лучше в ледяной уксусной кислоте, но всего лучше в жидких ароматических нитросоединениях (нитробензол, -толуол), из которых его можно перекристаллизовать, равно как в виде пиридиновой соли из ацетона.

¹ О получении и химических свойствах, ср. Austen, Ber., 7, 1248 (1874); Gnehm, там же, стр. 1399 и 9, 1245 (1876) (ядовитость); Mertens, там же, 11, 843 (1878); о взрывчатых свойствах Steitbacher, Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen., 53, 19 (1917); о патентной литературе ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 233 (1917); Steitbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 89 (1919).

² Г. п. 86.95 (1895); ср. также Carter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 205 и 251 (1913).

³ Ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 16 (1910).

Гексанитродифениламин не имеет ясно выраженной точки плавления, так как заметно разлагается уже при нагревании до 195° с красным или коричневым окрашиванием и воспламеняется при 250—255°.

На свету он окрашивается в коричневый цвет. Он обладает сильными красящими свойствами, особенно в виде своих солей, которые он, как сильно выраженная кислота, образует с металлами. Соли¹ обладают такой же чувствительностью, как и пикраты, но скорость их образования при обыкновенных условиях вследствие очень незначительной растворимости гексанитродифениламина в воде значительно меньше, чем скорость образования пикратов. Наименее чувствительная² аммиачная соль применяется как краска (ауранция).

На коже он вызывает интенсивное буро-красное окрашивание, а у некоторых лиц ожоги.

Как уже упомянуто, это взрывчатое вещество не плавится и очень трудно прессуется в прочные шашки однообразной плотности. Лишь с большим трудом при прессовании достигается плотность 1,63—1,64.

К удару и детонации гексанитродифениламин чувствительнее, чем пикриновая кислота, но менее чувствителен, чем тетранитрометиламин; по взрывчатому действию он близок к первой, а по отношению к воспламенению бикфордовым шнуром он близок ко второму.

На основании изложенного гексанитродифениламин и не применяется нигде как самостоятельное взрывчатое вещество³.

Нитронафталины.

Из других ароматических нитросоединений приобрели некоторое значение только нитронафталины, получаемые нитрованием нафталина.

Нитронафталины⁴ получают введением нафталина в более

* Чистый нафталин имеет т. пл. 80°.

или менее концентрированную смесь кислот (40% азотная и 95% серная) при возрастающих температурах.

Нитронафталины, особенно ди- и тринитронафталин, являются в смеси с аммиачной селитрой главной составной частью взрывчатых составов Фавье и шнейдеритов (см. стр. 299 и 336), которые нашли большое распространение во Франции и Бельгии. Затем нитронафталин входит в состав взрывчатого вещества «шеддит» (см. стр. 323).

В чистом виде α -нитронафталин⁵ $C_{10}H_7NO_2$ имеет точку плавления 61° и окрашен в желтый цвет, как сера; технический—имеет окраску от красновато-желтой, до красновато-коричневой; продукт с примесью β -нитронафталина (точка плавления 79°), плавится при 52—

¹ Ср. Kast и Langhans, там же, 14, 1 (1919).

² Ср. также Chem. Ind., 26, 130 (193).

³ О применении смесей с тринитротолуолом, ср. Frhr. v. Schrötter, ам. п. 93400 (1909); г. п. 315305 (1909) (прессованный) и 315306 (1912) (плавленный).

⁴ О химии нитронафталинов (и литературе), ср. Beilstein, «Handbuch der organischen Chemie», т. II; о приготовлении смесей, ср. Krug a. Blumen, J. am. ch. soc., 19, 532 (1897) и в особенности Patard, Mém. poudr. salp., 9, 38 (1897/98); 11, 147 (1901); затем Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 564; Gody, «Matières etc.», стр. 582.

⁵ Об электролитическом получении, ср. Tryller, r. n. 10417 (1897).

55°. Он нерастворим в воде, но растворим в обычных органических растворителях.

Технический динитронафталин¹ $C_{10}H_6(NO_2)_2$ является смесью плавящихся при 216° и 170° α - и β -соединений. Он имеет серо-желтую окраску, а в порошке—землистый вид; точка плавления его (соответственно и точка затвердевания) лежит между 138 и 155°. (О его приготовлении см. тринитронафталин.)

Динитронафталин очень мало растворим в спирте и эфире, но растворяется в бензоле, ксилоле, ледяной уксусной кислоте, терпентинном масле и ацетоне. При медленном нагревании до 318° он разлагается, выделяя пену.

Технический тринитронафталин² $C_{10}H_5(NO_2)_3$ состоит из трех изомеров (точки плавления 122, 218 и 154°) и плавится, смотря по составу, между 115 и 160°. Во Франции, где он впервые был применен, он готовился введением динитронафталина в серную кислоту (40 частей), смешанную с чилийской селитрой в отношении 6:18. В Германии во время войны он употреблялся в больших количествах и получался непосредственным нитрованием мононитронафталина, который можно было вводить в кислоты, в противоположность динитронафталину, в жидком виде вследствие его низкой точки плавления. Мононитронафталин сперва загружается в серную кислоту и затем нитруется добавкой смеси кислот. В качестве исходного материала для динитронафталина применяется сырой нафталин, для тринитронафталина—чистый нафталин с точкой плавления 69,6—69,8° (с целью уменьшения возможности окисления в нафтолы и крезолы при применении сильных нитрационных кислот). Отработанные кислоты от тринитропродукта больше неприменимы, так как содержат суспендированные смолообразные вещества и растворенные в небольшом количестве различные органические вещества.

Отмывка динитро- и тринитронафталина весьма затруднительна вследствие высокой точки плавления и удается только при продолжительном кипячении в воде. Применение их в порошкообразном виде затруднительно и вредно для здоровья, поэтому они после нитрации и перед окончательной промывкой гранулируются; в таком виде они легче прессуются и обрабатываются.

Тринитронафталин имеет такой же вид, как и динитронафталин, но, как правило, он окрашен несколько темнее. В спирте и эфире он весьма мало растворим, но растворяется в ледяной уксусной кислоте. Он воспламеняется при продолжительном нагревании до 348°.

В торговле тринитронафталин прежде назывался «нафтит» (Naphthit); новейшие названия ди- и тринитронафталина—«диналь» (Dinal) и «триналь» (Trinal).

Тетранитронафталин³ $C_6H_4(NO_2)_4$ —в виде своих обоих изомеров с точкой плавления 259 и 200° и общей 220°—приготавливается (весьма трудно) кипячением в течение многих часов динитронафталина в сильно концентрированных дымящих кислотах. Поэтому он и не применяется, несмотря на то, что по химическому составу и взрыв-

¹ Ср. также г. п. 96227 (1897).

² Ср. также г. п. 117338 (1899).

³ Ср. также Will, Ber., 28, 367 (1895).

чатым свойствам, впервые исследованным Ленце¹ в 1894 г., он очень близко подходит к тринитротолуолу. В смеси с тринитропродуктом, в таком виде он обыкновенно при нитрации и получается, он был рекомендован² французами как взрывчатое вещество.

Взрывчатые свойства ди- и тринитронафталина были изучены в Центральной лаборатории в Нейбабельсберге (Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Neubabelsberg)³. Оказалось, что эти вещества совершенно подобны динитротолуолу.

По детонируемости, фугасному действию и брызганности динитронафталин сходен с динитротолуолом, тринитронафталин — с динитробензолом и тетранитронафталин — с тринитротолуолом.

Другие ароматические нитросоединения.

а) Нитрованные углеводороды.

Для приготовления взрывчатых веществ кроме нитронафталинов применяются такие продукты, получаемые нитрованием высококипящих погонов каменноугольных и буроугольных смоляных масел, которые не находят другого технического применения. В этом случае отделить вещества с постоянными свойствами удается еще труднее, чем при нитронафталинах. Поэтому довольствуются применением полученных смесей, преимущество которых по сравнению с другими нитросоединениями состоит в их дешевизне, в качестве примесей к аммиачноселитренным взрывчатым веществам.

Соединения, получаемые из сольвент-нафты⁴, т. е. погонов легких масел каменноугольной смолы, кипящих выше 140°, состоят главным образом из нитроксиллов; соединения, полученные из еще более высококипящих погонов среднего и тяжелого масел⁵, состоят из еще менее характерных соединений ряда нафталина и антрацена. Точнее исследованы нитросоединения, специально изготовленные Шульцем⁶ (Schultz) из фракций буроугольной смолы, кипящих при 160—170°. Они состоят главным образом из тринитромезитилена и тринитропсевдокумола, совместно с динитропродуктами и другими твердыми и жидкими побочными составными частями низших степеней нитрации. Смесь⁷, полученная нитрованием крепкими кислотами, имеет красновато-желтый цвет, густа (breiartiger Beschaffenheit), легко отделяет при стоянии жидкие составные части, имеющие такие же свойства, как «Dinitrotoluoltropföl» и «жидкий тринитротолуол» (см. стр. 225 и 226). По взрыв-

¹ Jahresber. d. Mil. Vers.-Amts, 2, 7 (1895).

² Ср. Corallys, «Les explosifs», стр. 29; Serrant, «La chimie etc.», стр. 106; бельгийск. п. 150626 (1901). («Naphthalinit» или «Nafolit».)

³ Chem. Ind., 26, 133 (1903).

⁴ v Dahmen, г. п. 58682 (1890); Blechner, Lopez и Distler, г. п. 212906 (1905); 214887 (1907); Schultz, англ. п. 19565 (1907); г. п. 24731 (1909).

⁵ Silberrad, англ. п. 13861 (1911); 712, 799, 13860 (1912); ср. также Adde, англ. п. 13373 (1912); г. п. 313467 (1916).

⁶ Ber., 42, 367 (1909); Clusa, Atti r. acad. Linc. Roma [5], 16, II, 133 (1911); Gazz. chim. Ital., 41, I, 688 (1911).

⁷ Cp. Engler, Ber., 30, 2366 (1897); Schultz u. Würth, J. f. Gasbel., 48, 157 (1905).

чатым свойствам смесь сходна с динитротолуолом¹. Нитрованная смесь масел из буроугольной смолы является содержащей углерод взрывчатой составной частью аммиачноселитренного взрывчатого вещества, называвшегося прежде «вигорит», позднее «баварит» и теперь «монахит» (см. стр. 295).

Дифенил—углеводород с двойным бензольным ядром—дает при нитрации (2, 4, 6-) гексанитродифенил² $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H} \cdot (\text{NO}_2)_3 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_3 \end{matrix}$ —вещество со свойствами, близкими к гексанитродифениламину, и как взрывчатое вещество обладает выгодными качествами³, если не считаться с его высокой точкой плавления (около 230°). Точка вспышки гексанитродифенила должна лежать выше, чем точка вспышки пикриновой кислоты и гексанитродифениламина (выше 320°), и он должен быть несколько сильнее, чем этот последний; кроме того сравнительно с гексанитродифениламино он должен иметь то преимущество, что он не действует вредно на кожу. Более трудное приготовление препятствует его практическому применению.

б) Нитрованные фенолы и кислоты.

Тринитрорезорцин (стифниновая кислота) был признан уже Бетгером и Виллем⁴ за взрывчатое вещество и исследован в отношении его свойств⁵. Вследствие своего сильнокислотного характера и большой чувствительности своих солей⁶ он, однако, не нашел применения.

Перед пикриновой кислотой он не имеет преимущества ни в отношении технических и взрывчатых свойств⁷, ни в химическом отношении, стоимость же приготовления его выше. Более высокая точка плавления (177,5°) также служит препятствием к удобному применению.

Сильновзрывчатая свинцовая соль тринитрорезорцина—тринитрорезорцинат свинца—имеющая точку вспышки около 278° и уд. в. 3,01 может быть употребляема по Риттер фон-Герцу⁸ (Ritter v. Herz) как ударный состав. Она обладает, однако, слишком незначительной скоростью нарастания разложения (см. стр. 359), так что самое большее, о чем может идти речь, это о замене тетрилового детонатора, однако по действию и безопасности обращения он уступает тетрилу.

Фениловый эфир (дифенилоксид) $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$ служит источником получения ряда высоконитрованных соединений, из которых подробно

¹ О тех же продуктах из фракций древесной смолы, смесей лизоля и т. д., ср. Raupaud, фр. п. 44-758 (1912); Fleher, австрийск. п. 53185 (1912).

² Ullmann u. Bielicki, Бер., 34, 2174 (1911).

³ Г. п. 286736 (1913).

⁴ Lieb. Ann., 58, 273 (1846); Kahlbaum и Schaer, «Christian Friedrich Schönbein», т. II, стр. 133, Лейпциг, 1901.

⁵ О применении для бездымного пороха, ср. г. п. 76511 (1893) и 78103 (1894).

⁶ Bellstein, «Handbuch usw», т. II.

⁷ Ср. Liouville, Мém. poudr. salp., 9, 139 (1897/98).

⁸ Г. п. 285902 (1914).

были исследованы пентанитрофениловый эфир $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow (\text{NO}_2)_3 \\ \nearrow \text{O} \\ \searrow (\text{NO}_2)_2 \end{array}$,

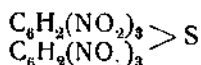
плавящийся около 204° и 2, 4, 6, 2', 4', 6'-гексанитрофениловый эфир $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{O}$ (точка плавления $=269^\circ$). Гексасоединение трудно растворимо в обыкновенных органических растворителях и легко — в нитробензоле. Кроме пента- и гексасоединений известны также окто- и нитропроизводные¹. Ни одно из них до сих пор не было предложено в качестве взрывчатого вещества.

Приготовление² их производится нитрацией соединений низших степеней нитрации, которые в свою очередь получают конденсацией нитрофенола с нитрохлорбензолами.

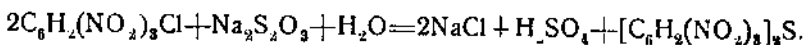
Получаемые³ окислением тринитротолуола тринитробензойные кислоты $\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}\cdot(\text{NO}_2)_3$, которые могут образоваться также при приготовлении тринитротолуола⁴, известны в том же числе изомеров (6), как и этот последний. Многие из них были приготовлены⁵. Обыкновенное 1, 2, 4, 6-соединение (точка плавления $214-216^\circ$, с разложением) вследствие простоты его получения изучалось и как взрывчатое вещество⁶; однако это вещество не имеет никакого преимущества по сравнению с пикриновой кислотой и притом слабее по силе взрыва, чем эта последняя.

Из сходных с гексанитродифениламином взрывчатых веществ фирмой Sprengstoff-A. G. Carbonit были предложены два: гексанитродифенилсульфид и гексанитродифенилсульфон.

2, 4, 6, 2', 4', 6'-гексанитродифенилсульфид



получается действием 1 молекулы серноватистокислого натрия на 2 молекулы 1-хлор-2,4,6-тринитробензола в спиртовом растворе в присутствии углекислого магния в виде красновато-желтого порошка⁷ по следующему уравнению:



Продукт был подробно исследован автором: он плавится при $230-232^\circ$, воспламеняется при нагревании до 320° . При 14-дневном нагревании до 75° не происходит никакой потери в весе. Он трудно растворим в холодном спирте, лучше растворяется в бензоле, толуоле, этиловом эфире и хлороформе, легко растворяется в уксусном эфире и

¹ Ср. Mailhe et. Murat, C. et 154, 715 (1912). О высших нитропроизводных дифениленоксида, ср. Mailhe, Bull. soc. chim. [4], II, 1011 (1912); C. r., 154, 1515 (1912).

² Г. п. 281053 (1913).

³ Г. п. 77559 (1933); 127325 (1901); 226225 (1909).

⁴ Ср. Will, Knöffler u. Beetz, Ber., 47, 707 (1914); Voigt, Z. f. Sch.-u. Sprst., 9, 225 (1914); Langenscheidt, там же, 10, 23 (1915).

⁵ Ср. Giua, Gazz. chim. ital., 45, I, 345 (1915); Atti r. acad. Linc. Roma [5], 23, II, 484 (1914).

⁶ Г. п. 79314 (1893).

⁷ Г. п. 275037 (1912).

ацетоне. Химически он нейтрален, окрашивает кожу в красноватый цвет—вероятно, вследствие посторонних включений, но недовит и обладает приблизительно такой же чувствительностью к механическим воздействиям, как и гексанитродифениламин. По фугасному действию уступает последнему, но превосходит его по брызгантности. Так что, если по взрывчатым свойствам он сходен с гексанитродифениламином, то в химическом отношении он имеет значительные преимущества, но приготовление его несколько дороже. Во время войны вследствие этих свойств, хотя и в ограниченном размере, он имел некоторое практическое применение¹.

Менее благоприятны свойства 2, 4, 6, 2', 4', 6'-гексанитродифенилсульфона (гексанитросульфобензид), $C_6H_4(NO_2)_3 > SO_2$, получаемого² окислением гексанитродифенилсульфида.

Гексанитродифенилсульфон был тоже исследован автором. Он имеет вид бледножелтого кристаллического порошка, который при нагревании до 254° раслагается со вспениванием. При нагревании до 75° он не обнаруживает никакого изменения. Он имеет слабокислотный характер и растворяется в ацетоне и уксусном эфире, менее в бензоле и толуоле. К механическим воздействиям (удар) он относительно чувствителен, именно заметнее чувствительнее, чем тетрил; при растирании в фарфоровой ступке он иногда взрывает. Эти свойства делают его непригодным в качестве взрывчатого вещества.

Нитросоединения углеводородов жирного ряда.

Из нитросоединений углеводородов жирного ряда, обладающих свойствами взрывчатых веществ, до сих пор ни одно не вошло в практику, несмотря на то, что некоторые из этих соединений вследствие своих взрывчатых свойств и своей легкой технической изготовляемости нашли бы применение. Применению их препятствуют в большинстве случаев их физические свойства, летучесть и частью чувствительность.

Тетранитрометан³ $C(NO_2)_4$. Из низших соединений углеводородов жирного ряда особенно просто готовится тетранитрометан из ангидрида уксусной кислоты и азотной кислоты⁴. Он образуется также при нитрации ароматических углеводородов сильными кислотами (см. стр. 206, 232, 240), особенно толуола.

Тетранитрометан представляет жидкость, затвердевающую при $+3^\circ$, растворимую в бензоле и спирте и нерастворимую в воде и глицерине, с запахом окислов азота. Он перегоняется с парами воды и спирта. Вследствие большого избытка кислорода сам по себе не детонирует; с органическими веществами, особенно жидкими, с которыми он легко смешивается, образует сильные, весьма чувствительные смеси.

¹ Г. п. 23654¹ (1912).

² Г. п. 269²26 (1912).

³ О свойствах ср. Kast, Jahresber. d. Mil-Vers.-Amts, 14, 42 (1909); Berger, C. r., 151, 813 (1910); Hodgkinson a Hoare, J. soc. ch. ind., 33, 522 (1914); Will Knöffler, Beetz, Ber., 47, 91 (1914).

⁴ Г. п. 14229 (1907); Schenck, г. п. 21118 и 211199 (1908); затем г. п. 224057 (1908); Chattaway, J. ch. soc., 97, 2499 (1910).

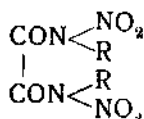
Летучесть и удушливый запах затрудняют его применение.

Гексанитроэтан $\begin{array}{c} \text{C}(\text{NO}_2)_3 \\ | \\ \text{C}(\text{NO}_2)_3 \end{array}$ был приготовлен¹ и исследован Вил-

лем, Кнефлером (Knöffler) и Бетцем (Beetz)² и рекомендовался как примесь к бездымному пороху³. Он обладает такими же свойствами, как и тетранитрометан, но, как твердое тело, менее летуч, но также и менее постоянен, чем этот последний.

Тринитрометилентетрамин $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$, строение которого еще не достаточно выяснено, принадлежит к этой же группе тел. Он должен иметь чувствительность тетрила (см. стр. 245) и фугасное действие гремучего студня. Получается он действием азотной кислоты на гексаметилентетрамин⁴, который, в свою очередь, получается относительно легко и дешево из формальдегида и аммиака. Нитросоединение было впервые приготовлено Ленце в 1897 г. в военной испытательной комиссии (Militärversuchsammt).

Из других взрывчатых веществ этого класса следует назвать динитроалкилоксамид⁵, который имеет следующее строение:



Далее следует нитрогуанидин⁶, получаемый действием концентрированной серной кислоты на нитрат гуанидина (см. стр. 305); вследствие незначительного содержания кислорода он не нашел применения как самостоятельное взрывчатое вещество и был предложен как примесь к взрывчатым веществам и порохам, особенно к нитроглицериновому пороху. Нитрогуанидин легче детонирует, чем нитрат гуанидина.

В заключение следует упомянуть также о нитромочевине, рекомендованной в качестве взрывчатого вещества Баденской анилиновой и содовой фабрикой⁷.

О других соединениях см. также стр. 382.

¹ Ber., 47, 961 (1914).

² Г. п. 281935 (1913).

³ Г. п. 277594 (1913).

⁴ Henning, г. п. 104280 (1898). Затем г. п. 298412, 299028 и 298539 (1916 (применимость для порохов)).

⁵ Г. п. 203190 (1907); 291830 (1915). О гексанитрооксанилиде, ср. фр. п. 391106 (1908).

⁶ Ср. Fleming, Z. f. ang. Ch., 1898, стр. 1053; Vieille, Mém. poudr. salp., II, 194 (1901); Patard, там же, 13, 153 (1905/06); Jacqué, Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 208 (1906); Oddo, Ann. chim. appl., II, 197 (1919). О химических свойствах, ср. Jousselin, Bull. soc. chim. [2], 30, 186 (1878); C. r., 88, 814, 1086 (1879) («нитрозогуанидин»); Pellizzari, Gazz. chim. Ital., 21, II, 406 (1891); Thiele, Liebig's Ann., 270, 1 (1892).

⁷ Г. п. 303929 (1915).

Общие замечания.

В фабрикации и применении динамитов, т. е. таких нитроглицериновых взрывчатых веществ, которые содержат нитроглицерин, как преобладающую составную часть и делятся² на:

- 1) смешанные динамиты, простые смеси нитроглицерина с
 - а) недействительным поглотителем (гурдинамит).
 - б) действительным поглотителем (динамиты с древесной мукой),
- 2) желатинированные динамиты (гремучий студень), переведенные в желатинированное состояние коллодионным хлопком, и
- 3) желатиндинамиты, смеси обоих сортов; ничего не изменилось со времени открытия их Нобелем (см. стр. 15) за исключением того, что гурдинамит утратил свое первоначальное значение.

Исходные материалы. Для желатинированных динамитов наряду с нитроглицерином важнейшим исходным материалом является коллодионный хлопок. Его приготовление требует особой тщательности, так как не каждый растворимый в спирто-эфирной смеси коллодионный хлопок растворяется и в нитроглицерине и не всякий растворимый в нитроглицерине хлопок дает требуемую желатину, которая прочно удерживала бы нитроглицерин при всяких климатических условиях. Испытаниями на растворимость, вязкость раствора, способность желатинизации коллодионного хлопка, а также готовой желатины на выпотевание (экссудацию нитроглицерина) при повышенных температурах и на влияние на нее влажности являются обязательными условиями при решении вопроса о применимости динамита. Коллодионный хлопок должен давать не слишком «короткую» (kurze), т. е. вязкую желатину, прочную и притом такую, которая не прилипает к рукам и сосудам.

Фабрикация³. Фабрикация динамитов, патронирование и упаковка готовых патронов уже подробно были описаны у Гутмана, «Die Industrie usw.», стр. 499. Приготовление желатины производится и по настоящее время в плоских ящиках из медных листов, которые могут быть нагреваемы теплою водою до 65°. В них—сначала на холоду—ведется перемешивание обеих составных частей деревянными пестами; при этом прибавляются и растворимые в нитроглицерине вещества (нитросоединения и т. д.), затем следует мешка вручную или пневматическими вращающимися мешателями и, наконец, после многочасового отстаивания массы и тепле—в мешателях Вернер-Пфлейдерера, снабженных нагревательным кожухом (см. стр. 170), которые в настоящее время почти

¹ Литература: Trauzl, «Explosive Nitrlverbindungen», Вена, 1870; v. Rhiza, «Das Dynamit, seine kulturhistorische u. technische Bedeutung», Вена, 1896 (Akt.-Ges. Dynamit Nobel); de Moenthal, J. soc. ch. ind., 18, 443 (1899); Z. f. ang. Ch., 1899, стр. 753, 782; Escales, «Nitroglycerin und Dynamit», Лейпциг, 1908. О франц. динамитном законе 1875/1905, см. Mém. poudr. salp., 13, *35; *58 (1905/06).

² О более точной классификации, см. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 207 о развитии динамитов, см. Georgi, «Mitteilungen über die theoret. Bewertung der Sprengstoffe», Фрейбург, 1887.

³ См. также Kedesdy, «Sprengstoffe», стр. 155, Ганновер, 1909. Относительно правил устройства динамитных заводов во Франции, см. Chalon, «Explosifs etc.», стр. 318; в Бельгии: Gody, «Matères etc.», стр. 748; в Германии: Heinzelin, «Die Gefahren der chemischen Industrie», 1, 443, Галле, 1847. Об устройствах по технике безопасности, см. Lesser, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 48 (1907).

полностью заменяют ручную работу; один из этих мешателей представлен на рис. 58, а внутреннее устройство второго видно на рис. 59. Колесо привода отделяется от мешателя безопасной стенкой или наружной стеной здания. Мешатели служат и для смешения желатины с другими составными частями и затем при приготовлении желатин-динамитов. Для уменьшения трения смеси о подшипники мешателя оси подвешиваются в подшипниках с некоторым зазором, так что часть

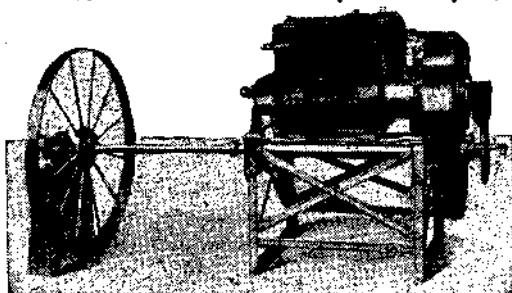


Рис. 58. Мешатель для чувствительных взрывчатых веществ (типа динамитов).

смешиваемого может постоянно выступать наружу; она собирается и время от времени снова прибавляется к основной массе. В САСШ¹ в настоящее время вместо ручной работы всегда применяются для пере-

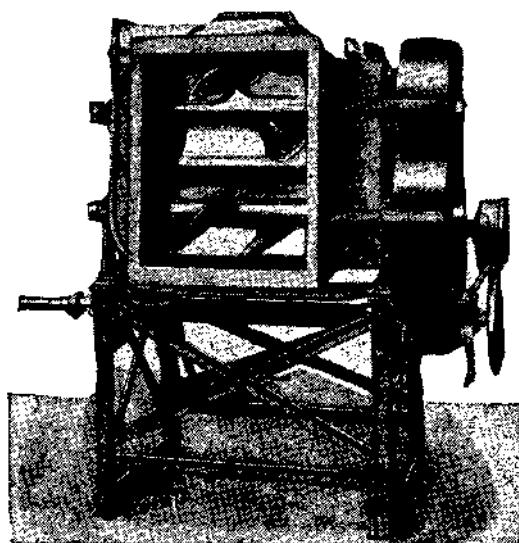


Рис. 59. Мешатель для чувствительных взрывчатых веществ (внутр. устройство).

мешивания составных частей динамита изготовленные из дерева бегуны; диаметр лежа их—около 3 м; диаметр бегуна—около 2½ м, катящиеся плоскости бегунов отделаны твердой резиной (Hartgummi).

¹ См. Symmes, Chem. eng., 5, 364 и 420 (1907); «The history of the E. J. du Pont de Nemours Powder Co.», стр. 154; Нью-Йорк, 1913.

Употребляемые в САСШ¹ для порошкообразных динамитов аппараты для патронирования существенно отличаются от европейских. Они конструированы из дерева, приводятся в действие пневматически и обслуживаются только двумя рабочими. Аппараты, из которых в 1912 г. были в действии 7 штук на заводах E. J. du Pont de Nemours Powder Co., состоят из вращающегося стержня с 4 крыльями, каждое из которых может принять 24 патрона. На крыло, стоящее горизонтально, укладываются пустые гильзы, затем крыло поворотом на четверть окружности ставится в наклонное положение, и динамит набивается в гильзу сверху через продольную воронку. При следующем повороте на четверть окружности набитые и закрытые гильзы принимают снова горизонтальное положение и могут быть сняты и упакованы в ящики. Пользуясь этими аппаратами, при условии обслуживания только двумя рабочими можно изготовить несравненно большее количество патронов, чем обычными в Европе машинами для патронирования.

Доставка смешанного взрывчатого вещества к зданию для патронирования производится носильщиками; они не должны входить в здание, а подавать внутрь наполненные ящики через окна во внешней стене².

Продукция³. Гурдинамит изготавливается в настоящее время в Германии в весьма малых количествах. Желатиндинамит попрежнему является важнейшим взрывчатым веществом этого класса.

В Англии потребление и ввоз гурдинамита в 1911 г. составляли около 56 000 кг, желатиндинамита—1 837 000 кг. В настоящее время стремятся к замене вообще всех сортов динамитов другими взрывчатыми веществами, и если даже количественно потребление их не уменьшилось, то все же в данное время очень много подрывных работ, выполнявшихся прежде исключительно динамитами, выполняется другими взрывчатыми веществами.

Наиболее развито производство динамитов в САСШ. Приготавливаются почти исключительно смешанные динамиты. Изготовлено в

1900 г.	39 000 000 кг
1904 »	59 000 000 » ⁴
1909 »	80 000 000 »

Вывоз⁵ составлял в

1914 г.	6 562 000 кг
1918 »	8 578 000 »

Второе место занимает Германия с ее производством в

1890 г.	4 938 000 кг
1909 »	8 000 000 »
1911 »	11 000 000 » ⁶
1913 »	10 000 000 »

¹ «The history etc.», стр. 156.

² Cp. Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 347 (1906).

³ Об экономическом развитии фабрикации динамитов в различных странах, cp. Escalles, «Nitroglycerin usw.», стр. 295.

⁴ Bericht des Zensusamts in Washington от 1910 г. по Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 37 (1912); cp. также Munroe, VIII Intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 25, 246 (1912).

⁵ Cp. Hopkins, J. ind. eng. chem., 10, 697 (1918).

⁶ Will, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeff., 1913, стр. 222.

Потребление динамитов в Великобритании (в рудниках и каменоломнях) составляло в

1909 г.	1 732 000 кг ¹
1911 »	1 825 000 »

если ввоз для этих годов принять соответственно 409 600 и 240 300 кг и вывоз, как по дымному пороху (стр. 104), половиной потребления², то вся продукция этой страны, не считая динамитов, израсходованных на постройке железных и шоссейных дорог, может быть определена в

1909 г.	2 991 600 кг
1911 »	2 965 300 »

Во Франции потребление динамита составляю в

1900 г.	1 556 000 кг
1905 »	1 589 000 »
1910 »	1 918 000 »
1912 »	2 405 000 »

Сюда необходимо прибавить вывоз, ежегодно от 600 000 до 700 000 кг.

В 1870 г. вся продукция 15 заводов Нобеля составляла только 424 000 кг³.

Свойства. Свойства динамитов тоже были подробно описаны у Гутмана в «Die Industrie usw.», стр. 488. Они определяются, естественно, свойствами нитроглицерина (см. стр. 147).

При производстве пробы на вспышку (Verpuffungsprobe) по обычному методу получают для

нитроглицерина	температуру	вспышки	в	200—205°
гурдинамита	»	»	»	195—200°
гремучего студия	»	»	»	202—208°
желатиндинамита	»	»	»	180—190°

Разница в температурах вспышки зависит главным образом от различной теплопроводности веществ.

Некоторая разница установлена также и при практическом испытании на чувствительность к удару (см. табл. 1, стр. 29) вследствие различных физических особенностей взрывчатых веществ (см. стр. 28 и 196—197).

Плотность гурдинамита обыкновенно равна 1,63—1,67; может быть достигнута и высшая плотность—до 1,8⁴; нормальная плотность гремучего студия—около 1,63, то же для желатиндинамита 1,50—1,56 (наивысшая 1,71), а для порошкообразных смешанных динамитов 1,2—1,3.

Главным преимуществом динамитов перед другими взрывчатыми веществами является их значительная энергия и бризантность, которые

¹ Ann. rep. insp. expl., 34, 79 (1909); 37, 82 (1911).

² Там же, 34, 11 (1909); 37, 10 (1911).

³ Nobel, J. soc. arts, 23, 613 (1874/75); Mon. scient. [3], 6, 248 (1876); Trauz «Die Dynamite und ihre Anwendung in der Landwirtschaft», стр. 6, Берлин, 1876.

⁴ Cp. Dautriche, C. r., 144, 1032 (1906).

могут быть выгодно использованы вследствие большой пластичности динамитов¹.

Главный недостаток динамитов состоит в их способности к замерзанию, следствием которой, с одной стороны, является затруднительная или неполная детонация, могущие стать причиной отказов и образования ядовитых газов (Nachschwaden), и, с другой стороны, эта замерзаемость может быть причиной опасных взрывов при некотором оттаивании и в обращении. Учитывая это неблагоприятное свойство динамита, замерзший динамит перед употреблением обязательно испытывается, так как хорошо известно², и подтверждено более новыми опытами³, что замерзший нитроглицерин как к удару, так и к детонаторам (капсюль-детонатор) менее чувствителен, чем незамерзающий. Так, пластический гурдинамит⁴ взрывает от капсюля-детонатора с зарядом в 0,6 г, в замерзшем же состоянии он требует капсюля-детонатора с зарядом 1 г. Гесс⁵ считает, что находящийся в переходном состоянии полузамерзший динамит, должен быть чувствительнее, так как он может выделить жидкий нитроглицерин. Автором повышенной чувствительность полузамерзшего динамита была объяснена тем (см. стр. 151)⁶, что при внезапном переходе неустойчивого (лабильного) состояния замерзшего нитроглицерина в устойчивое состояние освобождается большое количество тепла, которое вызывает нагревание массы. Третье предположение, на котором также нужно остановиться⁷, состоит в том, что затвердевшая масса обладает значительно меньшей эластичностью, чем пластическая, и поэтому обычный толчок по затвердевшей массе имеет следствием местное ограниченное скопление энергии, которое легко ведет к взрыву.

Для безопасного оттаивания замерзших динамитных патронов сконструированы различные аппараты.

Так называемый нобелевский горшок описан у Гутмана («Die Industrie usw.», стр. 489).

Другой, нагреваемый электричеством аппарат, Österreichischen Siemens-Schuckertwerke⁸ в Вене, показан в разных видах на рис. 60 и 61⁹.

Употребляемый в САСШ¹⁰ аппарат состоит из жестяного ящика, наполняемого теплой водой, в котором с широкой стороны горизон-

¹ Ср. также Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 405 (1918).

² Dingl. p. J., 178, 411 (1865); Mowbray, там же, 192, 172 (1869); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 7, 213 (1876); Majendie, Ann. rep. insp. expl., 4, 99 (1879); Turley, Tekn. tidskr. (1894), по Cronquist, Berg- u. hüttenw. Ztg., 53, 221 (1894), Rel.

³ Ср. Der Bergbau, 16, № 18 (1903); Will, V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 421 (1904); Bergwerksdirektion Saarbrücken, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 53, 21 (1905).

⁴ Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 222.

⁵ Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 7, 213 (1876).

⁶ Ср. позднее также Hibbert u. Fuller, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 273 (1914).

⁷ Ср. также Hess, Z. f. ang. Ch., 17, 547 (1914).

⁸ Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 39 (1909); 9, 135 (1914); Waffen, Sprengst. u. Mun., 9, 109 (1914).

⁹ О других аппаратах, ср. Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 49, 228 и 275 (1901); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 32, 732 (1901).

¹⁰ Cp. Munroe и Hall, «A primer on explosives», Bur. of mines, Bull., 17, 30 (1911); Hall u. Howell, «Magazines and thaw houses for explosives», Bur. of mines, Techn. pap., 18, 23 (1912).

тально вставлены трубы, куда укладываются замерзшие патроны. Ящик закрывается подвижной крышкой. Более значительные количества (более 100 кг) замерзшего динамита оттаиваются в сконструированных из цементных плит будках, обогреваемых теплым воздухом, таких размеров, чтобы они вмещали дневную потребность. Воздух подогревается в хорошо закрывающейся камере паром низкого давления. Неудобство пользования замерзшим динамитом было причиной многократных попыток устранить замерзание добавлением соответствующих примесей, особенно ароматических нитросоединений. Эти попытки были, однако, не очень успешны. Они и не могли быть успешными, так как, согласно исследованиям Наукгофа¹, только вещества, растворимые в нитроглице-

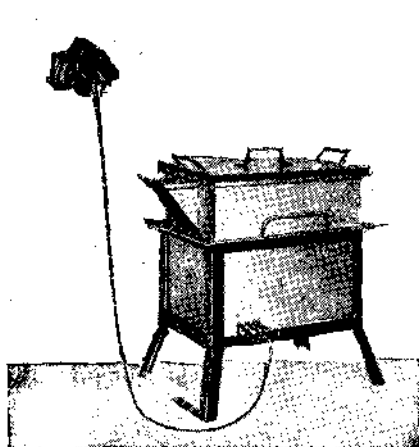


Рис. 6). Аппарат для оттаивания динамитов (электрич., в работе).

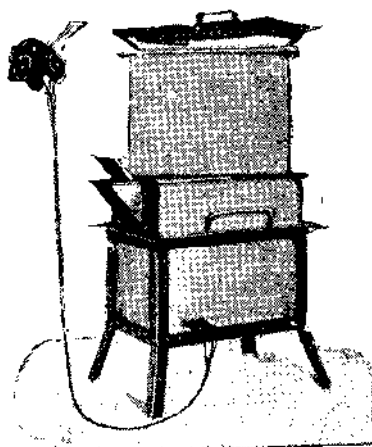


Рис. 61. Аппарат для оттаивания динамитов (электрич., не в работе)

рине, дают действительное понижение точки замерзания. Известно далее, что одни сорта глициринов замерзают труднее, чем другие (см. стр. 138), но все же и они замерзают при более продолжительном действии холода. Так же мало помогают и другие примеси. Лишь смешение нитроглицерины со значительными количествами динитрохлоргидрина привело к успеху, и динамиты, приготовленные из таких смесей, действительно возможно считать практически незамерзающими (см. стр. 156)². Примеси эти, как правило, применяются только для антигризутных взрывчатых веществ.

О значении динитроглицерины для приготовления незамерзающих взрывчатых веществ см. стр. 138 и 154³.

¹ Tekn. tidskr., 1904, стр. 77; Z. f. ang. Ch., 18, 11 и 53, (1905); ср. также старые предложения, там же и у Schürpphaus, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 405 (1909). О вычислении кривых замерзания смесей нитроглицерины с ароматическими нитросоединениями, ср. Peugger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 345 (1919).

² Ср. особенно Röwer, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 229 (1906); Hupfer, Der Bergbau, 20, № 43 (1907); Blochmann, там же, 18, № 48—50 (1905).

³ Ср. также Blochmann, там же, 18, № 48 (1905); Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 185 (1906/07).

Другим недостатком смешанных динамитов является их чувствительность к воде, которая вытесняет нитроглицерин из смеси, и для некоторых желатинированных динамитов—возможность эксудации¹ нитроглицерина из смеси под действием давления и теплоты. Уменьшение этого неблагоприятного свойства имело особенно большое значение в Англии вследствие значительного экспорта динамита из Англии в тропические страны; желатинированные динамиты для этих стран должны удовлетворять очень строгим условиям. Причина эксудации еще недостаточно выяснена, но во всяком случае она связана с качеством применяемого коллоидного хлопка², так как установлено, что коллоидный хлопок, дающий жидкую желатину, благоприятствует эксудации (см. стр. 255).

Для приготовления настоящих желатиндинамитов применяется, однако, и очень жидкая желатина, потому что здесь нитроглицерин прочно удерживается и другими примешиваемыми веществами. Увеличение количества коллоидного хлопка в гремучих студнях сверх обычного содержания в 7% имеет следствием другие неблагоприятные результаты (образование окиси углерода при взрыве, трудная детонируемость³, более высокая стоимость). Харгривс (Hargreaves) (там же) полагает, что гремучему студню можно сообщить специальные свойства, введя в нитроглицериновую желатину не раствор нитроцеллюлозы в нитроглицерине, но коллоидный раствор определенного количества нитроглицерина в нитроцеллюлозе, которая предварительно смешивается со свободным нежелатинированным нитроглицерином таким образом, что этот последний прочно удерживается желатиной в капиллярах.

Эксудацию пытались устранить также тем, что нитроглицерин связывали другими желатинирующими средствами, клеем и тому подобными веществами⁴. Но эти вещества нашли весьма ограниченное применение и не могли вполне заменить коллоидного хлопка, хотя они и представляли дешевую примесь. Лучше всего это подтвердилось на предложенной Бихелем⁵ глицерино-клеевой желатине (Glycerin-Leimge-latine; см. также стр. 273 и 274). Для удаления воды из коллоидного хлопка были предложены те же вещества⁶. Это делает возможным применение невысушенного коллоидного хлопка.

Третий недостаток пластических динамитов, как и вообще пластических взрывчатых веществ, состоит в том, что они уже сами по себе трудно передают детонацию⁷ и что, кроме того, их способность детонировать постепенно падает вследствие происходящего с течением времени изменения физических свойств. Так, у сравнительно долго хранящихся динамитов наблюдается часто уменьшенное фугасное

¹ Ср. Hargreaves, J. soc. ch. ind., 33, 337 (1914); Macdonald, там же, стр. 340.

² Ср. Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 29.

³ Ср. Hargreaves, J. soc. ch. ind., 33, 337 (1914); Weiskopf, там же, стр. 340.

⁴ Lewin, г. п. 15073 (1881) (декстрин и хлопок); г. п. 110621 (1898) (фактис).

⁵ Г. п. 180685 (1902); англ. п. 23846 (1902); ср. также Kedesdy, «Sprengstoff», стр. 157.

⁶ Schachtebeck, г. п. 172651 (1905); бельгийск. п. 163126 (1902).

⁷ Ср. Kautzsch, Z. f. Sch.- u. Spreng., 8, 15 (1913).

действие и даже отказы¹. Переработанные в теплоте взрывчатые вещества приобретают снова свои первоначальные качества. По Нэпри Гэку (Napier Hake)² переделанные гремучие студни значительно скорее приобретают повышенную чувствительность, чем свежизготовленные.

Некоторые³ видят причину трудной детонируемости в изменении с течением времени первоначальной плотности вследствие удаления воздуха, в то же время Харгривс⁴ пришел к выводу, что скорость детонации у динамита зависит от большего или меньшего содержания свободного нитроглицерина. Трудная детонируемость проще объясняется повышением плотности и изменением эластичности (см. стр. 37).

Состав⁵.

Номенклатура различных сортов динамитов весьма изменчива не только по отдельным странам, но даже и по отдельным заводам. В особенности нет никакого однообразия во французской и бельгийской номенклатурах⁶. Динамиты, изготавливаемые в Германии, Австрии и Англии, имеют следующий состав:

а) Гурдинамит⁷.

	Динамит I, %	Динамит II, %	Австрийский гурдинамит, %
Нитроглицерин	75	72	73
Кизельгур и тальк	25	28	27

Вместо талька применяется также тяжелый шпат (1%).
В САСШ гурдинамит I называют Giant Powder.

б) Гремучий студень⁸.

	Германский, %	Австрийский, %	Английский № 1 %	Итальянский %
Нитроглицерин	91,5	93	93—95	92—93
Коллоидный хлопок	8	7	7—5	8—7
Сода или мел	0,5	—	—	—

¹ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 172 (1913); ср. также Mann, J. soc. ch. ind., 30 1281 (1911); Arms a. explos., 19, 149 (1911); Saddy, там же, 20, 22 (1912).

² Ср. Hargreaves, там же, стр. 338.

³ Ср., между прочим, Aubert, Ch.-Ztg., 37, 212 (1913).

⁴ Arms a. explos., 19, 150 (1911) и там же.

⁵ Для Германии, ср. Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 51; для Франции: Auzepat, Le spectateur militaire, 43, 274 (1901); Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 328; для Бельгии: Gody, «Matières explosives», стр. 374; для Соединенных Штатов: Weaver, «Notes etc.», стр. 155; для Австрии: Berg- u. hütten Jahrb., 63, 73 (1915).

⁶ Ср. Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 330.

⁷ Nobel, J. soc. arts, 23, 613 (1874/75); Brüll, Bull. soc. d'encour. [3], 4 659 (1877).

⁸ Англ. п. 4179 (1875); ам. п. 175735 (1876); далее Мунroe, Proc. U. S. nat. inst., 5, 23 (1878); Морси, Mém. soc. ing. civ. de France (1884), II, 552 и 623; Abel, Ch. news, 61, 149 (1890); Мунroe, J. amer. ch. soc., 6, 13 (1884) (саморазложение); Бокли, Горный журнал (1916), март (исследование русских гремучих студней, подвергшихся хранению).

В Австрии ранее применялся военный гремучий студень¹, содержащий для ослабления чувствительности примесь камфоры² (10% на 100 частей, 90% желатины); гремучий студень аналогичного состава—

90% нитроглицерина
7% коллодионного хлопка
3% камфоры

применялся³ также и в России во время войны 1914—1918 гг. для снаряжения аэробомб и для таких целей, где взрывчатое вещество не подвергалось значительному механическому воздействию. Такой гремучий студень не всегда детонирует от капсюля с зарядом в 1 г, вполне достаточного для обыкновенного гремучего студня.

В Италии обыкновенный гремучий студень во время войны употреблялся для снаряжения ручных гранат и минометных снарядов.

Гремучий студень в настоящее время имеет меньшее значение в качестве самостоятельного взрывчатого вещества, используясь главным образом как промежуточный фабрикат для приготовления желатиндинамитов и аммиачноселитренных взрывчатых веществ (донарит). (О приготовлении коллодионного хлопка, ср. стр. 117.)

в) Желатиндинамит⁴.

		Обыкновенный или 65%-ный (английский Gelignite), %	Английский желатиндинамит, %
Желатина	{ нитроглицерин	61,5—63,15	75,7
	{ коллодионный хлопок	3,5— 1,85	5,3
Примесь (Zumischpulver)	{ натриевая селитра	28,0—26,25	15,2
	{ древесная мука	6,8— 8,4	3,7
	{ мел или сода	0,2— 0,35	0,1

Кроме того приготовляются желатиндинамиты, содержание желатины в которых изменяется от 40 до 90%; те из них, которые содержат от 54 до 64% нитроглицерина, во Франции, Англии и Бельгии называются Gelignite. Они содержат, между прочим, калиевую селитру вместо натриевой. Важнейшим взрывчатым веществом этой группы, как и вообще среди всех динамитов, является, несомненно, динамит, содержащий 65% желатины.

¹ Hess, Mitt. Art- u. Gen.-Wes., 9, 217 (1878); ср. также г. п. 4829 (1878), и о его пригодности, Guttmann, Z. f. Sch- u. Sprst., 7, 456 (1909).

² Г. п. 5528 (1878).

³ О военных гремучих студнях в Италии, ср. Z. f. Sch- u. Sprst., 9, 414 (1914).

⁴ См. патенты Нобеля, относящиеся к гремучим студням.

Австрийское название желатиндинамита—новый динамит (Neudynamit); это же название носят и смешанные динамиты (см. ниже). Состав следующий:

		Новый или желатин- динамит	
		I, %	II, %
Желатина		66,00	45,00
Примесь (Zutmischpulver)	селитра	24,82	40,15
	мука	—	14,30
	древесная мука	8,84	—
	сода	0,34	0,55

В Бельгии желатиндинамит называют форситом (Forcite), во Франции низкопроцентные динамиты—Dynamites gelatinées, высокопроцентные—Dynamites gomme.

Американские желатиндинамиты содержат от 35 до 80% нитроглицерина, в состав их входит также сера и другие примеси.

Примерами ¹ низкопроцентных американских динамитов могут быть два следующих состава (в процентах):

	35%-ный желатин- динамит	40%-ный желатин- динамит
Нитроглицерин	29,03	30,70
Нитроклетчатка	0,88	0,88
Натриевая селитра	48,62	54,27
Древесная мука и пр.	2,15	8,58
Углекислый кальций	1,13	—
Окись цинка	—	1,02
Сера	4,83	3,08
Крахмал	11,47	—
Влажность	1,89	1,47

г) Смешанные динамиты (порошкообразные):

		Динамит (Phönix)	
		40%-ный	50%-ный
Нитроглицерин		40,0	50,0
Кизельгур		—	7,0
Примесь (Zutmischpulver)	натриевая селитра	42,0	—
	калиевая селитра	—	33,1
	древесная мука	16,8	9,7
	мел	1,2	0,2

¹ Hall a. Howell, Bur. of mines, Bull. 59 (1913); Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 250 (1917).

	Углединамит (Kohledynamit)			
	I, %	II, %	III, %	IV, %
Нитроглицерин . . .	40	38	35	30
Натриевая селитра . .	32	26	30	30
Древесная мука . . .	8	—	—	—
Ржаная мука . . .	—	32	35	40
Тяжелый шпат . . .	18	—	—	—
Кизельгур	2	3	—	—
Сода	—	1	—	—

В Австрии смешанные динамиты называют новыми динамитами (см. также стр. 264) и рекситами (Rhexit) ¹. Первые по своему составу фактически принадлежат к смесям черного пороха с нитроглицерином. Название «рексит» было предложено Диллером. В настоящее время изготавливаются:

		Новый динамит		Рексит		
		IIb, %	III, %	II, %	III, %	V, %
Нитроглицерин		25,0	15,0	47,0	34,0	18,0
Поглотитель	селитра	54,75	62,05	38,0	45,0	55,9
	сера	10,5	11,9	—	—	—
	древесный уголь	9,0	10,2	—	—	—
	древесная мука	—	—	12,0	5,0	6,2
	древесная труха	—	—	3,0	11,0	13,7
	мел (обыкновенный) . .	—	—	—	5,0	6,2
сода		0,75	0,85	—	—	—

Предшественником 50%-ного динамита является дуалин Дитмара (Dittmar) ².

Во Франции ³ к гремучему студню (Gélatine explosive, gomme или Dynamite-gomme) прибавлялось незначительное количество селитры (4—10%) и целлюлозы (2—4%), так что получались смеси гремучего студня и желатиндинамита. Динамитом № 0 ⁴ обозначается взрывчатое вещество, содержащее желатинированный нитроглицерин совместно с целлюлозой (70:30). Затем там применяется смешанный динамит № 3 ⁵, который состоит из

22% нитроглицерина,
66% калиевой селитры,
12% угля.

¹ Ср. также Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 58.

² Dingl. p. J., 196, 89 (1870); Trauzl, «Explosive Nitrilverbindungen», по Dingl. p. J., 197, 291 (1870); Niederstadt, там же, 233, 77 (1879).

³ Ср. Vieille, Mém. poudr. salp., 8, 61 (1895/96); Biju-Duval, там же, 9, 124, 128 (1897/98); Lheure, там же, 12, 115 (1903/04).

⁴ Ср. Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 46 (1903/04); Dautriche, там же, 13, 272 (1905/06).

⁵ Ср. Biju-Duval, Mém. poudr. salp., 9, 124 (1897/98); Dautriche, там же, 17, 158 (1911/14).

Американские Straight dynamites¹ являются смесями, состоящими из нитроглицерина, содержание которого колеблется в пределах от 15 до 60%, и состава, называемого Zumischpulver, из натриевой селитры, древесной муки и небольшого количества карбоната. Они могут, кроме того, содержать серу, уголь и смолу.

В качестве образца таких динамитов можно назвать Standard-straight dynamite испытательной станции в Питсбурге. Он состоит из

40% нитроглицерина,
44% натриевой селитры,
15% древесной муки,
1% углекислого кальция.

Согласно Штильману (Stillman)² при сооружении Панамского канала применялся Atlas powder B₊ и C₊ состава:

	Atlas powder B ₊ %	Atlas powder C ₊ %
Нитроглицерин .	61,1	45,7
Селитра	21,6	40,9
Древесная мука .	14,1	10,5
Магнезия	3,0	—
Известь	—	1,9
Влажность	0,2	1,0

Vulcan-powder содержит:

30,0% нитроглицерина,
52,5% натриевой селитры,
7,0% серы,
10,5% древесного угля,

в то время, как 20%-ный Nitroglycerindynamite³ состоит из

20% нитроглицерина,
63% натриевой селитры,
15% древесной муки,
2% углекислого кальция.

Хлораты и перхлораты также неоднократно предлагались⁴ и применялись в качестве примеси к динамитам (см. также стр. 280).

¹ О свойствах американских динамитов с древесной мукой ср. A. Dupré, Ann. rep. insp. expl., 12, 21 (1887). О динамитах на тихоокеанском побережье ср. Symmes, Chem. eng., 5, 354 и 420 (1907).

² Weaver, «Notes etc.», 1912, стр. 155.

³ Hall и Howell, Bur. of mines, Bull., 59 (1913); Z. . Sch.- u. Sprst., 12 250 (1917).

⁴ Brain, англ. п. 2984 (1873); Engels, Wagn. Jahresber., 23, 423 (1879); Nobel, г. п. 36872 (1885); англ. п. 5331 (1886); Bowen, англ. п. 21482 (1903); Hargreaves, между прочим, англ. п. 6353 (1904); Chamañt, фр. п. 427188 (1910).

д) Труднозамерзающие динамиты.

Труднозамерзающие динамиты в Германии мало употребительны, так как вещества, предложенные для устранения замерзаемости, взятые в количестве, необходимом для получения действительной незамерзаемости, ослабляют взрывчатую силу (см. также стр. 260 и 274). В Австрии же они готовились и назывались труднозамерзающими, имея следующий состав:

	Динамит I N (труднозамерзающий), %	Динамит II N (труднозамерзающий), %
Нитроглицерин	55,0	38,5
Колодионный хлопок	2,0	1,5
Нитротолуол	10,0	8,0
Натриевая селитра	24,0	43,7
Древесная мука	8,0	4,2
Ржаная мука	—	3,1
Сода	0,5	0,5
Мумия (caput mortuum)	0,5	—
Легкая сажа	—	0,5

Приготавлился еще динамит III N (труднозамерзающий).

Во Франции допущены некоторые так наз. труднозамерзающие динамиты, содержащие динитротолуол¹ и динитроглицоль²; их состав:

	Гомме		Желатинированный T, %	Динамитные нитроглицколи			
	AT, %	BT, %		extra forte, %	au po- tasse, %	I A, %	I B, %
Нитроглицерин	85	75	50,0	73,5	66,4	51,2	46,0
Динитроглицоль	—	—	—	18,5	16,6	12,8	11,5
Нитроклетчатка	8	5	3,0	8,0	5,0	3,0	2,5
Динитротолуол	7	8	7,0	—	—	—	—
Калиевая селитра	—	10	34,0	—	10,0	—	32,0
Натриевая селитра	—	—		—	—	24,0	—
Целлюлоза	—	2	5,8	—	2,0	8,0 (древесн.)	8,0
Охра	—	—	0,2	—	—	—	—
Магнезия	—	—	—	—	—	1,0	—

Там же изготавливались два динитроглицериновые взрывчатые вещества с калиевой селитрой, древесной и куркумовой мукой³.

Относящийся к той же группе труднозамерзающих динамитов швейцарский желатинителзит (Gelatinetelsit)⁴ содержит 10—15% динитротолуола или «жидкого тринитротолуола» с 22% нитроглицерина.

¹ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 190 (1906/07).

² Ср. Dautriche, там же, 14, 185 (1906/07).

³ Ср. Dautriche, там же, 16, 72, 214 (1911/12).

⁴ Ср. Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 406 (1918).

Антигризутные взрывчатые вещества¹

Теория антигризутных взрывчатых составов и условия, которым они должны удовлетворять, были уже изложены на стр. 79 и последующих. Из взрывчатых веществ для применения в качестве антигризутных всего легче могут удовлетворить требуемым условиям аммиачноселитренные взрывчатые вещества. Но и динамиты могут в большей или меньшей мере становиться антигризутными, если к ним примешиваются вещества, понижающие температуру взрыва и бризантность (аммиачная селитра, неорганические соли, органические соединения, богатые углеродом, как например мука обыкновенная и древесная, высшие углеводороды², соли жирных кислот³ и т. д.). Весьма действительны в этом отношении хлористые⁴ и щавелевокислые⁵ соли щелочных металлов. Особо значительное применение для указанной цели имели оксалаты, главным образом в Англии⁶. Карбонаты, сульфаты и другие соли, содержащие кристаллизационную воду, между прочим, и окислители⁷ также могут применяться для той же цели⁸.

Антигризутные взрывчатые вещества известны также под общим названием «безопасных взрывчатых веществ».

Но это название употребляется и для безопасных в обращении взрывчатых веществ и первоначально применялось главным образом по отношению к этим последним. Поэтому является целесообразным делать различие лишь между «безопасными в обращении» и «антигризутными» взрывчатыми веществами, а не следовать предложению, сде-

¹ Ср. литературу под сноской 2, стр. 80; затем об антигризутности и составе немецких взрывчатых веществ, Lohmann, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwes., 35 (1887); 37 (1889); 39 (1891); Glückauf, 29 (1893); 30 (1894); Winkhaus, Glückauf, 31 (1895); 32 (1896); Heise, там же, 33 (1897); 34 (1898); Beyling, там же, 39, (1903) и далее до 45 (1909); Blochmann, Der Bergbau, 18, № 46 (1905); французских: Auzenat, Le spectateur militaire, 43, 21 (1901) (только состав); английских: Explosives in coal mines orders от 20 дек. 1902, по Ch. Ind., 26, 532 (1903); от 17 дек. 1906 г. и от 1 сент. 1913, с дополнениями от 10 февр., 1 марта и 7 апр. 1914; бельгийских: Watteyne, Denoël, Breyre, Stassard et Bolle, Ann. mines Belg, 1896—1912, особенно, 5, 659 (1900); 10, 1039 (1905); 12, 337 (1907); 13, 1097 (1908) и 16, 579 (1911); затем Gody, «Matières etc.», стр. 701; американских: Hall, Bur. of mines, Miners circular, 6 (1912) (введение и расчеты, без состава). О развитии антигризутных взрыв. веществ, ср. Lewes, J. roy. soc. arts, 61, 521 (1913).

² Бельгийск. п. 16093 (1901).

³ Бельгийск. п. 160613 (1902).

⁴ Bichel, г. п. 175391 (1902); англ. п. 28245 (1902); 5791 (1903) (хлористый аммоний с нитритами). Затем англ. п. 13531 (1903) (хлористые натрий и калий).

⁵ Schöneweg, англ. п. 4713 (1887); 1591 (1888); Greaves u. Hann, англ. п. 24847 (1895); Wetter, англ. п. 14585 (1902) (щавелевок. амм.); г. п. 183799 (1902) (щавелевокислая медь); бельгийск. п. 164398 (1902) (оксалаты с солями жирных кислот). Escapes, «Ammonsalpetersprengstoffe», Лейпциг 1909, стр. 73.

⁶ P. Dupré, The analyst, 30, 266 (1905); 31, 213 (1906).

⁷ v. Dahmen, г. п. 8987 (1895) (хроматы и бихроматы для аммиачн. взрыв. веществ), Frank, г. п. 96797 (1895) (перманганат); затем г. п. 97852 (1896) (хроматы, бихроматы, перманганаты для карбонитов); г. п. 99450 (1895) (перекиси); Bielefeldt, англ. п. 20216 (1906) (перхлорат калия); Walker, г. п. 185363 (1906) (пламегасители).

⁸ О влиянии окислителей на детонируемость французских горных взрывчатых веществ, ср. Lheute, Mém. poudr. salp., 12, 14 (1903/04).

ланному на VI Международном конгрессе в Риме в 1906 г., по которому лишь безопасные в обращении взрывчатые вещества следовало бы называть антигризутными взрывчатыми веществами»¹. Последнее предложение неприемлемо еще с той точки зрения, что понятие «безопасность в обращении» слишком неопределенно.

Во Франции антигризутные взрывчатые вещества называются *explosifs de sûreté*, в Англии *permitted* для общего отличия их от разрешенных для фабрикации и ввоза—*authorised explosives*²; в Бельгии—*explosifs antigrisouteux*, а если они безопасны в отношении взрыва рудничного газа и угольной пыли—*explosifs SGP* (*sécurité-grisou-poussière*); для этих же взрывчатых веществ в САСШ употребительно название *permissible explosives*.

В зависимости от химической природы важнейших компонентов антигризутные взрывчатые вещества подразделяются³ на

1) антигризутные нитроглицериновые взрывчатые:

а) веттердинамиты,

б) карбониты,

в) желатиндинамиты (антигризутные);

2) антигризутные аммиачноселитренные взрывчатые вещества;

3) антигризутные хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества;

4) антигризутные взрывчатые вещества, содержащие черный порох.

В дальнейшем рассматриваются только антигризутные нитроглицериновые взрывчатые вещества, так как об остальных антигризутных взрывчатых веществах будет сказано в соответствующем месте—при аммиачноселитренных, хлоратных, перхлоратных и содержащих черный порох взрывчатых веществах.

Продукция. Спрос на антигризутные взрывчатые вещества за последние 20 лет увеличился чрезвычайно сильно. Если в 1890 г. производство антигризутных составов в Германии по данным Вилля⁴ было весьма незначительно, то уже

в 1909 г. оно равнялось 10 000 000 кг

в 1911 » » » 15 000 000 »

В Англии⁵ израсходовано *permitted explosives* (за исключением боббинита, см. стр. 105):

в 1909 г. 3 349 000 кг

» 1911 » 3 792 000 »

Во Франции израсходовано в 1905 г. 1 033 500 кг составов Фавье (тип N, см. стр. 299), а в 1909 г. то же количество и 600 000 кг гризутинов с аммиачной селитрой.

¹ Ср. также решение суда по Целле в «Donaritzprozess», Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 217 (1913); Waff., Sprengst. u. Mun., 8, 171 (1913).

² Ср., между прочим, Rubin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 21 (1909).

³ Ср., между прочим, Heise u. Herbst, «Bergbaukunde», Берлин, 1911. О более точной классификации антигризутных взрывчатых веществ и преимуществах и недостатках ср. «Report of the departmental committee on Bobbinite», Лондон, 1907.

⁴ Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeff., 1913, стр. 222.

⁵ Ср. Ann. rep. insp. expl., 34, 79 (1909); 37, 82 (1911).

В САСШ¹ до сравнительно недавнего прошлого вследствие незначительной глубины рудников и отсутствия в последних рудничного газа антигризутные составы вообще не применялись до 1901 г. В 1905 г. производство последних было еще весьма незначительно (467 800 кг); но в 1909 г. оно уже равнялось 3 967 080 кг, а в 1912 г.²—8 379 200 кг.

Антигризутные нитроглицериновые взрывчатые вещества³.

Нитроглицериновыми взрывчатыми веществами называют взрывчатые вещества, содержащие значительные количества нитроглицерина⁴. Значительными количествами следует считать такие, которые заметно влияют на фугасное и бризантное действия. К ним относятся взрывчатые вещества с содержанием нитроглицерина более чем 5%, причем перевозка таких веществ по железным дорогам в Германии производится по специальным правилам.

Фабрикация антигризутных нитроглицериновых взрывчатых веществ требует тех же мер предосторожности, как и фабрикация динамитов.

а) Веттердинамиты⁵.

Настоящими веттердинамитами прежде назывались смеси гурдинамита или динамита, заключающего древесную муку с солями, содержащими кристаллизационную воду (см. также стр. 19); они играют, как уже было упомянуто на стр. 83, в настоящее время в Германии весьма незначительную роль. В Бельгии, где они еще часто применяются, а также во Франции эти взрывчатые вещества называют гризутитами (Grisoutite) или также динамит-гризутинами (Dynamite-grisoutine).

Первый веттердинамит Мюллера⁶ и Ауфшлэгера (Aufschläger) состоял приблизительно из

42—52% нитроглицерина,
11—13% кизельгура,
47—35% соды или сульфата магния.

Применяемый еще и в настоящее время⁷ в Австрии угольный веттердинамит состоит из

52% нитроглицерина,
14% кизельгура,
34% кристаллической соды.

¹ Ber. d. Zensusamts in Washington 1910, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 37 (1912).

² Fay, Bur. of mines, Techn. pap., 69 (1914).

³ О составе французских взрывчатых веществ см. Mém. poudr. salp., 7, *98 (1894/95); 9, *54 и *247 (1897/98); 11, *28 (1901). Об общем составе см. Guttmann, J. soc. ch. ind., 18, 6 (1899). Номенклатура и общий состав динамитов, допущенных в Германии к перевозке по железным дорогам, см. Deutscher Eisenbahn-Gütertarif, ч. I, отд. А от 1 янв. 1912, добавл. VII, Берлин, 1915.

⁴ Ср. сноску 1, стр. 269.

⁵ Ср. также Mayer «Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 37, 61 (1889). Hohmann, Berg- u. Hüttenm. Ztg., 1893, стр. 97.

⁶ Англ. п. 12424 (1887); бельгийск. п. 78865 (1887).

⁷ Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch, 63, 73 (1915).

Бельгийские антигризутные взрывчатые вещества имеют следующий состав (в процентах):

	Г р и з у т и т		Антигризут- ный динамит V (форсит)
	I	II	
Нитроглицерин	44	44	44
Сернистый магний	44	—	—
Сернистый натрий	—	44	44
Целлюлоза	12	—	12
Древесная мука	—	12	—

Совершенно такой же состав (в процентах), как и гризутиты, имеют три французские взрывчатые вещества, называемые динамит-гризутитами (Dynamite-grisoutite)¹:

	Динамит-гризутит		Динамит № 2F
	D	E	
Нитроглицерин	42	42	52
Сернистый магний	46	46	—
Сернистый барий	—	—	33
Древесная мука	12	—	—
Кизельгур	—	12	15

В САСШ группу веттердинамитов называют hydrated explosives, а отдельные взрывчатые вещества Giant coal mine powder № 6, 7 и 8, Giant low-flame powder и Meteor AXHO.

б) Карбониты.

Введенные Бихелем карбониты представляют собой динамиты, состоящие из нитроглицерина, муки из корья, древесной муки, муки злаков и калиевой или натриевой селитры; первый карбонит состоял из:

25% нитроглицерина,
30,5% калиевой селитры,
4,0% бариевой селитры,
40,0% древесной муки,
0,5% соды.

Содержание кислорода в карбонитах недостаточно для полного сгорания, поэтому карбониты дают ядовитые и горючие газы, но они в высокой степени антигризутны. Для обезвреживания газов (см. стр. 91 и 194) в настоящее время к ним примешивают большей частью небольшое количество (5%) двуххромовокислого калия. Это прибавление двуххромовокислого калия делается в грубоизмельченном виде; действие его, вероятно, состоит в том, что он участвует лишь во вторичном процессе взрыва (см. стр. 55). По фугасному действию карбониты уступают аммиачноселитренным взрывчатым веществам.

¹ Ср. Vieille, Mém. poudr. salp., 8, 61 (1895/96) и 9, *54 (1897/98).

Взрывчатые и антигизутные свойства карбонитов были подробно исследованы Бихелем¹. Центральная лаборатория в Ней-бабельсберге и Dynamit-Aktiengesellschaft vormals Nobel & Cie., Fabrik Schlebusch-Manfort² произвели испытание продуктов взрыва, образующихся в бомбе. Результаты исследований, по соображениям указанным на стр. 47, имеют лишь сравнительное значение.

Фабрикация карбонитов состоит в тесном смешении селитры и муки после тщательной сушки и размола их; затем к смеси достаточно прилить тонкой струей нитроглицерина в специальные мешатели.

Состав изготавливаемых в настоящее время в Германии карбонитов следующий (в процентах):

	Карбонит ³		Угледердит	Веттердинамит Нобеля		Углекарбонит ⁴	Карбонит Ia	Козилит
	I	II		I	II			
Нитроглицерин	25,0	30,0	25	30	25	25,0	25	30
Калиевая селитра	—	—	—	—	—	34,0	—	—
Натриевая селитра	30,5	24,5	35	31	32	—	30	22,3
Бариевая селитра	—	—	—	—	—	1,0	—	—
Мука пшеничная или ржаная	39,5	40,5	40	31	34	38,5	38	40,5
Древесная мука	—	—	—	6	3	—	—	—
Мука из корья	—	—	—	—	—	1,0	—	—
Бихромат калия	5,0	5,0	—	—	—	—	—	—
Сода, бикарбонат и др.	—	—	—	—	—	0,5	7	7,2
							повар. соль	повар. соль
Нафталин	—	—	—	2	—	—	—	—
Квасцы	—	—	—	1	5	—	—	—
Растительное масло	—	—	—	—	1	—	—	—

Виттенбергский веттердинамит (Das Wittenberger Wetterdynamit) имеет тот же состав, что и карбонит. Соединение карбонита с одним из сортов веттердинамита представляет углединамит (Kohlen-dynamit) следующего состава:

40% нитроглицерина,
24% натривой селитры,
8% древесной муки,
26% тяжелого шпата,
2% кизельгура.

Карбониты введены и в других странах. По английским спискам взрывчатых веществ соответствующие взрывчатые вещества имеют следующий состав (в процентах):

¹ Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 50, 669 (1902); Glückauf, 40, 1043 (1904).

² Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 4 (1906).

³ Об испытании и допущении в России ср. Бокий, Горный журнал, март 1916.

⁴ Об испытании и допущении в России ср. Бокий, Горный журнал, 1915, II, стр. 212.

	Бритонит № 2	Кам- брит	Кенаркит	Пигит № 2	Супер- колакс	Тутол № 2	Кентпау- дер
Нитроглицерин . .	23—25	22—24	24—26	23—25	24,5—26,5	24—26	23—25
Калиевая селитра	29—32	26—29	27—29	28—31	24,5—26,5	—	30,5—31,5
Натриевая селитра	—	—	—	—	—	28—30	—
Бариевая селитра	—	3—4,5	2—4	—	4—6	—	—
Дрежесная мука (высушенная при 100°)	33,5—36,5	32—35	33,5—36,5	33—36	26—28	31—34	28—31
Крахмал	—	—	—	—	6—8	—	—
Щав лев. кислый аммоний	7—9	7—9	4—6	7—9	6—8	—	9—11
Углекислый каль- ций	—	0,5	—	—	—	0,5 (бикарб. натрия).	—
Поваренная соль .	—	—	—	—	—	8,5—10,5	—
Влажность	1,5—5	3,5—6	2—5,5	2,5—5	2—4	2,5—5	3—6

По бельгийскому списку значатся углекарбонит, секурофор III, колинит антигризутный, форсит антигризутный № 3, минерит, состав которых в общем сходен с немецким углекарбонитом. Другой бельгийский карбонит—минит—состоит из

25% нитроглицерина,
35% калиевой селитры,
39,5% муки,
0,5% соды.

Во Франции карбониты вследствие их неполного сгорания (образование горючих газов, см. стр. 89) допускаются только для подрывных работ общего характера, но не для угольных копей. Поэтому соответствующие взрывчатые вещества содержат чаще всего больше нитроглицерина (30—40%) и селитры (40—52%) и меньше муки (13—20%), чем карбониты, и называются динамитами № 2, 6, 7¹. Углекарбониту соответствует карбонит В или карбит (d'Ablon)².

в) Антигризутные желатиндинамиты.

Заменяя в карбонитах жидкий нитроглицерин желатинированным коллоидным хлопком, получают желатинкарбониты, соответствующие желатиндинамитам, но не смешанным динамитам. Состав этих взрывчатых веществ весьма разнообразен не только по антигризутным примесям, но и по основным материалам, так как они часто содержат другие желатинирующие вещества (клей, декстрин, различного рода гумми) частью для замены коллоидного хлопка (см. стр. 295), но главным образом для получения пластичности³, а также вещества для

¹ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 12, 32 и 51 (1903/04); 15, 119 (1909/10) и 17, 158 (1913/14).

² Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 176 (1905/07; 15, 120 (1909/10).

³ Г. п. 182030 (1903).

устранения замерзаемости. Последние из названных веществ могут в этом случае применяться без выбора, так как на первое место ставятся не взрывчатые свойства, как у настоящих динамитов, а большая антигризутность. Особенно часто употребляется динитрохлоргидрин, так как этой добавкой достигается не только незамерзаемость, но и антигризутность. Динитрохлоргидрину необходимо для связывания образующейся при взрыве свободной соляной кислоты присутствие эквивалентных количеств натриевой и калиевой селитры, связывающих соляную кислоту в виде хлоридов. Поэтому же примесь других индифферентных солей не только бесполезна, но делает взрывчатые вещества особенно опасными в отношении рудничного газа вследствие тонкого раздробления образующихся таким образом солей. Такого же тонкого раздробления щелочного хлорида Бихель (см. стр. 268, прим. 4) пытался достигнуть тем, что он применял хлористый аммоний совместно с эквивалентными количествами натриевой и калиевой селитры. И здесь соляная кислота, образующаяся при взрыве из хлористого аммония, должна связываться.

Приготовление этих взрывчатых веществ производится так же, как желатинированных динамитов. Для приготовления клеевой желатины (студия) клей растворяют в глицерине при нагревании. По охлаждении клеевой студень (желатина) может поглотить почти пятикратное количество нитроглицерина, и именно мягкие желатины поглощают глицерин лучше, чем отвержденные. Но лучше всего сохраняются те желатины, которые после смешения с нитроглицерином можно легко перемешать еще шпателем. Прибавлением так наз. *Zumischpulver* (смесь) получают пластические взрывчатые вещества желаемой консистенции: прибавление производится в мешателях Вернер-Пфлейдереера при сильном перемешивании. Декстрин, крахмал, картофельная мука, мука растительных злаков и т. п. предварительно растворяются в воде или обращаются в клейстер прежде, чем примешиваются остальные составные части.

* Состав *Zumischpulver* непостоянен, часто применяется смесь 74% натриевой селитры, 25% муки и 1% соды; имеются и другие смеси*.

Простейшие взрывчатые вещества этого рода — немецкие экстракарбонит и желатинкарбонит № 1а (состав в процентах):

	Экстра-карбонит	Желатинкарбонит № 1а
Нитроглицерин	35	35
Коллоидный хлопок	0,3	1
Калиевая селитра	25,5	—
Натриевая селитра	—	17
Бариевая селитра	4	—
Клеевая желатина	—	6
Мука из коры	34,7	—
Мука (злаков)	—	36
Сода	0,5	—
Поваренная соль	—	5

По английскому списку значится еще большее количество этих взрывчатых веществ (состав в процентах):

	Ардит	Эске-паудер	Дуксит	Гейлит № 1	Супер-коликс № 2
Нитроглицерин	31—33	22—24	31—33	25—27	27,5—29,5
Коллоидный хлопок	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5
Калиевая селитра	26—28	33—35	—	19—21	15,5—17,5
Натриевая селитра	—	—	27—29	—	—
Бариевая селитра	—	—	—	19—21	4—6
Мука	—	32—35	—	—	7,5—9,5 крахмал
Древесная мука	8—10	—	8—10	12*—14	27,5—29,5
Щавелевокислый аммоний	29—31	—	29—31	10—12	8,5—10,5
Хлористый аммоний	—	5—7	—	—	—
Вазелин	—	—	—	6—8	—
Влажность	2	2—5	2,5	0,5—2,5	3—6

Разрешенный во Франции карбонит А по составу сходен с карбонитом В (см. выше), но содержит желатинированный нитроглицерин и не содержит бариевой селитры¹. Его нельзя употреблять в угольных копях.

Значительно более употребительны настоящие безопасные желатиндинамиты с примесью аммиачной селитры. Их можно рассматривать как желатинированные карбониты, в которых калиевая или натриевая селитра сполна или частично заменена аммиачной селитрой. Предшественники этих взрывчатых веществ суть экстрадинамит Нобеля², нитроглицериновый амидпорох Генса (Göns)³ и применявшийся прежде в Австрии динаммон. Экстрадинамит состоял из

25 и 75% желатинированного нитроглицерина,
63 » 23% аммиачной селитры,
12 » 2% дгля.

Нитроглицериновый амидпорох состоял из нитроглицерина, аммиачной селитры, калиевой селитры и древесного угля, в то время как динаммон имел прежде состав

44,6% нитроглицерина,
47,6% аммиачной селитры,
7,8% красного угля (Rotkohle).

Эти взрывчатые вещества назывались также «желатиникарбонитом».

Антигризутные желатиндинамиты, содержащие аммиачную селитру, как это можно видеть по их составу, весьма гигроскопичны, но по взрывчатым свойствам сильнее, чем карбониты. По антигризутности они несколько уступают этим последним.

¹ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 15, 120 (1909/10).

² Шведск. п. от 22 июля 1879.

³ Англ. п. 6258 (1886).

В настоящее время в Германии приготовляются (состав в %):

	Желатин-карбонит	Антигризутный желатиндинамит (нобелит)
Нитроглицерин	25,3	28,0
Коллодионный хлопок	0,7	0,7
Желатина из 1 части глицерина и 3,5 частей клея	6,9	—
Аммиачная селитра	41,5	39,7
Поваренная соль	25,5	17,6
Картофельная мука	—	10,0
Древесная мука	—	1,0
Декстрин	—	2,5
Растительное масло	—	0,5
Ультрамарин	0,1	—

Ультрамарин сообщает желатиндинамиту голубую окраску. Антигризутный желатиндинамит называется также нобелит и под этим названием допущен в России¹.

Пользуются распространением следующие немецкие взрывчатые вещества, имеющие такой состав (в процентах):

	Антигризутный желатиндинамит	Фердит
Нитроглицерин	32,26	28,00
Коллодионный хлопок	1,25	0,75
Желатина из { клея	1,03	1,00
глицерина	4,44	3,00
Натриевая селитра	10,79	—
Аммиачная селитра	22,66	38,25
Мука	18,00	7,00
Хлористый калий	5,50	18,00
Декстрин	1,03	1,00
Влажность	3,34	3,00

	Антигризутный желатиндинамит ²		
	I	Ia	II
Нитроглицерин	40,0	38,9	29,6
Коллодионный хлопок	1,0	1,0	0,4
Калиевая селитра	4,0	5,0	6,0
Аммиачная селитра	27,0	25,5	32,0
Ржаная мука	10,0	14,0	17,0
Древесная мука	2,0	—	2,0
Альба	12,5	10,0	10,0
Щавелевокислая соль	—	2,5	—
Жидкий углеводород	3,5	4,0	3,0

¹ Ср. Бокки, Горный журнал (1916).

² Бельгиск. п. 163093 (1901); 163613 (1901); 164398 (1902).

г) Трудно замерзающие антигризутные нитроглицериновые взрывчатые вещества (состав в процентах)

1) с ароматическими нитросоединениями.

	Антигризутный взрывчатый		Гезилит			Фердит		Салит
	III	V	I	II	III	IA	IC	
Нитроглицериновая желатина	28,7	32,0	30,75	30,75	32,5	27,0	25,5	12,31
Тринитротолуол	—	—	—	—	—	—	—	—
Динитротолуол	11,0	5,5	5,25	5,25	5,25	—	—	8,46
Нитротолуол	—	—	—	—	—	5,0	3,0	—
Аммиачная селитра	37,0	27,0	—	22,0	22,0	24,0	32,0	53,63
Натриевая селитра	—	—	18,0	—	—	—	—	—
Хлориды щелочных металлов	19,3	32,0	7,0	21,0	20,25	37,0 (калий)	30,0 (калий)	23,08
Мука	4,0	3,5	—	—	20,0 (горох.)	—	2,0	—
Декстрин	—	—	39,0	21,0	—	4,0	2,0	2,52
Глицерин	—	—	—	—	—	3,0	5,5	—

2) с динитрохлоргидрином.

	Незамерзающий желатиндинамит ¹	Незамерзающий нобелит ¹		
		—	A	C
Нитроглицерин	50,4	24,4	22,4	22,4
Динитрохлоргидрин	12,6	5,6	5,6	5,6
Коллоидный хлопок	2,0	0,7	1,5	1,0
Аммиачная селитра	—	38,9	37,1	41,3
Натриевая селитра	26,2	2,4	2,4	2,3
Нитронафталин	—	—	6,0	—
Древесная мука	8,8	—	—	—
Картофельная мука	—	—	—	5,0
Углеводы	—	13,5	—	—
Поваренная соль	—	16,0	23,5	18,4
Сурепное масло	—	0,5	—	—

3) с динитроглицерином.

	Тремонит			Желатиндаменит	
	S	SI	SII	A	B
Динитроглицериновая желатина	36,0	36,0	34,0	28,0	28,0
Тринитротолуол (с 3 4% динитротолуола)	—	—	2,5	4,5	3,5
Аммиачная селитра	40,9	41,9	26,5	32,0	32,0
Калиевая селитра	—	—	—	2,0	2,0
Натриевая селитра	—	—	—	5,5	4,5
Древесная мука	1,7	1,7	12,0 (гороховая солома)	—	—
Поваренная соль (щелочные хлориды)	9,4	8,0	25,0	2,5	30,0
Нашатырь	—	6,0	—	—	—
Щавелевокислый натрий	12,0	7,4	—	—	—
Нафталин	—	—	—	0,5	—

¹ Относительно свойств, ср. Nupfer, Der Bergbau, 20, 43 (1907).

д) Взрывчатые вещества, применяющиеся в других странах.

В Австрии изготовлялось желатинированное нитроглицериноаммиачселитренное взрывчатое вещество, называемое «динамит О».

Оно состоит из:

50,0% нитроглицерина,
2,4% коллодионного хлопка,
44,7% аммиачной селитры,
2,4% ржаной муки,
0,5% легкой сосновой сажи.

Это взрывчатое вещество, вероятно, недостаточно антигризотно. То же относится и к употребляемому там же желатинесаммиачной селитрой (Ammonogelatine)¹, состоящей из

52% динамитной желатины,
40% аммиачной селитры,
8% муки,

а также к двум вновь допущенным французскими веществами с динитронафталином² (в процентах):

	№ 1	№ 2
Нитроглицерин	9,5	19,6
Нитроклетчатка	0,2	0,4
Аммиачная селитра	79,0	70,0
Динитронафталин	11,3	10,0

В Австрии изготовлялось взрывчатое вещество под названием панонит³, имеющее следующий состав:

25,5% нитроглицерина,
1,5% коллодионного хлопка,
5,0% нитротолуола,
37,0% аммиачной селитры
24,0% хлористых щелочей (калия или натрия),
4,0% декстрина,
3,0% глицерина

и небольшое количество мумии (Caput mortuum) для подкраски смеси.

¹ Berg-u. hüttenm. Jahrb., 63, 74 (1915).

² Sp. D'autriche. Mém. poudr. salp., 17, 173 (1913/14).

³ Berg-u. hüttenm. Jahrb., 63, 74 (1915).

В САСШ¹ введены такие же взрывчатые вещества, имеющие следующий состав (в процентах):

	40-градус- ный аммиач- носелитрен- ный динамит	40-градусный аммиачносе- литренный ди- намит с нитро- соединениями
Нитроглицерин	21,60	16,28
Нитротолуол	—	4,97
Натриевая селитра	46,04	47,14
Аммиачная селитра	18,86	18,78
Древесная мука и др.	5,45	2,84
Углекислый кальций	1,44	—
Окись цинка	0,88	0,62
Сера	4,85	2,84
Крахмал	—	3,79
Вазелин	—	0,81
Влажность	0,88	1,93

В новых английских списках имеются весьма немногие из этих взрывчатых веществ. В прежних списках содержался большой выбор желатин-карбонитов, содержавших в большинстве случаев свыше 50% нитроглицерина, и поэтому, вероятно, согласно прежним английским инструкциям, а не новым, аналогичным континентальным, они считались антигризутными; с 1 марта 1913 г. допущены утвержденным списком только синдиты (Syndite), монаркиты (Monarkite) и монобель (Monobel) № 1. Позже (1916) вошли еще динобель 3 и 4 (Dynobel) и суперклиффит 1 и 2 (Super-Cliffite). Состав их (в процентах) следующий:

	Син- дит	Монар- кит	Моно- бель I	Динобель		Суперклиффит	
				№ 3	№ 4	№ 1	№ 2
Нитроглицерин	10—12	11—13	7,5—9,5	14—16	14—16	8,5—10,5	8,5—10,5
Каллондонный хлопок	0,1—0,3	0,5	—	от 0,25 до 0,75			
Тринитр толуол, динитро- толуол, динитро-ензол	—	—	—	0,5—2,5	2—4	—	—
Аммиачная селитра	45—47	48—51	66—70	51—54	44—47	57—59	57,5—63,5
Натриевая селитра	7—9	6,5—8,5	—	—	—	—	—
Древесная мука	—	—	7—9	4—6	4—6	4,5—6,5	4,5—6,5
Крахмал	2—5	3—5	—	—	—	—	—
Щавелево-окислый аммоний	—	—	—	—	—	9—11	4—6
Хлористый натрий	26—28	23—26	14—16	24—26	28—31	14—16	18,5—20,5
Углекислый магний	—	—	—	1	1	—	—
Вазелин	—	1,5—2,5	—	—	—	—	—
Глицерин	2—5	—	—	—	—	—	—
Влажность	2	2	2	2	2	0,5—2,5	0,5—2,5

¹ Hall and Howell, Bur. of mines, Bull. 59 (1913); Z. f. Sch. u. Sprst., 12, 50 (1917).

Сходны по составу с английскими желатинкарбонитами следующие взрывчатые вещества, допущенные в России (в процентах): ¹

	Новонобелит		Нобелит VIII	Галлерт-карбонит V
	В	С		
Желатинированный нитроглицерин	11,5	12,0	12,0	9,8
Аммиачная селитра	47,0	50,0	54,0	49,3
Натриевая селитра	4,0	3,0	—	9,8
Глицерин	3,5	4,0	4,0	6,8
Картофельная мука	6,5	6,0	6,0	4,9
Хлористый натрий	22,0	20,0	20,0	19,4
Тальк	6,0	5,0	4,0	—

Особый класс составляют английские нитроглицериновые взрывчатые вещества с перхлоратом калия (Nitroglycerin-Kaliumperchloratsprenstoffe), содержащие 20—35% нитроглицерина и 25—40% перхлората калия ² (состав в процентах):

	Аякс-пудер	Динабель	Неональ	Суаль-пудер (Swale power)
Нитроглицерин	21,5—25,5	31,5—33,5	20,0—22,0	18,0—20,0
Нитроклетчатка	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,5
Тринитротолуол	3,0—4,0	—	0,4	3,0—5,0
Динитротолуол				
Перхлорат калия	36,5—38,5	26,0—28,0	36,0—38,0	36,5—38,5
Древесная мука	9,5—11,5	8,5—10,5	14,0—16,0	8,0—10,0
Щавелевокислый аммоний	24,0—26,0	28,5—30,5	24,0—26,0	27,0—29,0
Влажность	1,5	1,5	2,0	2,0

Разрешенный в Бельгии антигризутный колинит В (Colinite antigrisouteuse В) содержит в небольшом количестве перхлорат калия:

- 36% нитроглицериновой желатины,
- 12% тринитротолуола,
- 20% аммиачной селитры,
- 19% муки или целлюлозы,
- 7% сернокислого магния,
- 6% перхлората калия.

Сходный по составу с антигризутным желатиндинамитом I секурофор II ³ с 1919 г. исключен из списков Explosifs SGP, вследствие недостаточной безопасности в отношении угольной пыли, но следует упомянуть еще как труднозамерзающие взрывчатые вещества: предо-

¹ Ср. Бокий и Скочинский, Горный журнал, 2, 212 (1915) (опыты по определению гигроскопичности при хранении).

² Sayers, Wilson и Thornburn, англ. п. 26239 (1910); ам. п. 993187, 995373 — 995376 (1911); ср. также Adde, р. п. 313467 (1916).

³ О составе, ср. Watteyne и Stassard, Ann. mines Belg., 14, 1273 (1909).

хранительный антижель (Antigel de sûreté), инжелит (Injelite) и тремонит I (Tremonite I), состоящие из

- 25% нитроглицерина,
- 15% динитротолуола,
- 20% натриевой селитры,
- 35% муки древесной или муки обыкновенной,
- 5% сульфата аммония.

Не имеет антигризутных свойств форсит экстра (Forcite extra), состоящий из

- 64,0% нитроглицерина,
- 3,5% коллодионного хлопка,
- 25,0% аммиачной селитры,
- 6,5% древесной муки,
- 1,0% магнезии.

К этому классу относятся и французские гризутины (Grisoutines)¹ (состав в процентах:)

	В (couche) ² или 12%-ный	F или 20%-ный	G (roche) ³ или 30%-ный
Нитроглицериновая желатина	12	20	30
Аммиачная селитра	88	80	70

30%-ный гризутин в Бельгии называют Grisoutine à l'ammoniaque. Эти взрывчатые вещества для повышения антигризутности изготовлялись с 5—10% калиевой селитры³, а также 3% кизельгура⁴.

В отличие от обыкновенных гризутинов следующие взрывчатые вещества имеют такой состав (в процентах):

	Гризутины ⁵		Безопасный динамит ⁶
	Н	I	
Нитроглицерин	30	12	9,9
Нитроклетчатка	3	1	0,1
Аммиачная селитра	67	87	70,2
Тринитрокрезилат аммония	—	—	19,8

¹ Ср. Bijou-Duval, Mém. poudr. salp., 9, 134 (1897/93); Lheure, там же, II, 51 (1911); 12, 121 (1903/04); Dautriche, там же, 15, 188 (1909/10). О воспламеняемости в присутствии угольной пыли и в случае отсутствия пыли, ср. Dautriche, Ann. des mines [10], 12, 155 (1907); Mém. poudr. salp., 14, 5 (1906/07). Ср. также примеч. 3, стр. 334.

² Во время мировой войны допущен также в России; ср. Боккий, Горный журнал 1915, II, стр. 212 и март 1916.

³ Ср. Vieille, Mém. poudr. salp., 7, 141 (1891); Lheure, там же, 10, 291 (1899/1900); II, 50 (1911); Dautriche, там же, 15, 175 (1909/10); 16, 217 (1911/12).

⁴ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 13, 271 (1905/06).

⁵ Ср. Bijou-Duval, там же, 9, 128 (1897/98).

⁶ Ср. Bijou-Duval, там же, 9, 127 (1897/98).

Допущенные в последнее время труднозамерзающие динитрогликолевые гризутины (Grisoutines au dinitroglycol) имеют состав (в процентах):

	Гризутины ¹		Гризутины с тетриллом ²	
	G	B	roche	couche
Нитроглицерин	23,28	9,41	12,0	6,0
Динитрогликоль	5,82	2,33	3,0	1,5
Нитроклетчатка	0,9	0,24	0,5	0,25
Аммиачная селитра	70,0	88,0	69,0	83,0
Калиевая селитра	—	—	5,0	4,5
Тетранитрометилянлин	—	—	10,0	4,25
Углекислый натрий	—	—	0,5	0,5

Французское динитроглицериновое новое взрывчатое вещество ³, по-видимому, антигризутное, состоит из

35,0% динитроглицерина,
 0,7% нитроклетчатки,
 38,4% азотнокислого аммония,
 2,5% тринитротолуола,
 2,0% клетчатки,
 12,0% шавелевокислого натрия,
 9,4% хлористого аммония.

Здесь могут быть упомянуты также антигризутные взрывчатые составы с нитрокрахмалом, изготавливаемые в САСШ, их называют organic nitrates и Trojan coal powder. Более точный их состав в литературе не приводится.

Аммиачноселитренные взрывчатые, вещества ⁴

Аммиачная (аммонийная) селитра (азотнокислый аммоний) NH_4NO_3 .

Способность к экзотермической реакции, полное превращение в газы, химическое постоянство при низких температурах, большая безопасность в обращении и антигризутность приготовленных из нее взрывчатых веществ делают аммиачную селитру весьма подходящим исходным материалом для взрывчатых веществ.

Как доказал Бертело ⁵, взрывчатое разложение аммиачной селитры происходит лишь при повышенных температурах (свыше 300°); при более низких температурах наблюдается, смотря по температуре, более или менее сильное разложение.

¹ Cp. Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 72 (1911/12).

² Cp. Dautriche, там же, 17, 175 (1913/14).

³ Cp. Dautriche, там же, 16, 183 (1911/12).

⁴ Литература: Blochmann, Der Bergbau, 18, № 47 (1905); Escales, «Ammonsal petersprengstoffe», Лейпциг, 1909.

⁵ Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 183; Ann. chim. phys. [5], 20, 264 (1880).

В мелкоизмельченном, сухом и рыхлом состоянии аммиачная селитра взрывается от сильного капсюля-детонатора¹. В бомбе Трауция аммиачная селитра дает расширение в 165 см³. Но передача детонации совершается с трудом; в слабо прессованном или влажном состоянии она совершенно не детонирует. Причину этого явления следует искать в низкой температуре взрыва и малой энергии (см. стр. 82, 83). От прибавления к аммиачной селитре незначительных количеств органических веществ, которые при взрыве сгорают за счет выделившегося излишнего кислорода, температура и детонационная способность повышаются. От прибавления угля² и иных легкогорючих веществ (мука бакаутowego дерева) улучшается воспламеняемость (см. стр. 285 и 304).

Недостатком применения аммиачной селитры является и большая гигроскопичность. Величина ее кристаллов³ имеет значение не только для гигроскопичности, но и для плотности и детонационной способности изготовленных из нее взрывчатых веществ. Слишком мелкая аммиачная селитра не только трудно перерабатывается, но кроме того она легко, особенно при сушке, слеживается, что вредно отражается на способности к детонации.

Фабрикация⁴ аммиачной селитры производится очень многими большими заводами взрывчатых веществ, так как это производство дает возможность достаточно полно использовать полученную при денитрации слабую азотную кислоту⁵. Азотную кислоту насыщают⁶ или аммиачной водой⁷ или газообразным аммиаком. Способ фабрикации с применением газообразного аммиака, получаемого из газовой воды или из растворов аммиачных солей и извести, описан Гутманом («Die Industrie usw.», стр. 40 и след.)⁸. При массовом производстве аммиачная селитра получается реакцией обменного разложения солей аммония и натриевой⁹ или известковой селитры, которая получается электролитическим путем или же изготавливается из натриевой селитры и хлористого кальция, или наконец, по способу, аналогичному с производством аммиачной соды¹⁰.

¹ Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 10, 127 (1891); Lheure, Ann. d. mines [10], 12, 177 (1917).

² Ср., напр., Dautriche, Ann. d. mines [10], 12, 155 и 161 (1907); Mém. poudr. salp., 14, 17 и 21, (1906/07).

³ О получении аммиачной селитры в виде зерен, ср. ам. п. 448361 (1891); 1131361 (1912); г. п. 304912 (1917).

⁴ О патентной литературе с 1888. ср. Oelker, Z. f. Sch.-u. Sprst., 9, 81 (1914). О способе приготовления и калькуляции, ср. Scott, Ch.-Ztg., 42, 74 (1918). Для Англии, ср. Journ. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

⁵ Ср. также Rudeloff, г. п. 156427 (1904) (конденсация газов, получаемых при денитрации).

⁶ О применении окислов азота, ср. г. п. 302034 (1915).

⁷ О фабрикации во Франции ср. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 4) (1890); Morin, там же, 7, 76 (1894); Loiseau, там же, 9, 58 (1897/98) (устройство и аппаратура).

⁸ О технических затруднениях при выпаривании аммиачной селитры (растворов ее), ср. Bosch, Z. f. Elektroch., 24, 368 (1918).

⁹ Ср. Fairley, J. soc. ch. ind., 16, 211 (1897); г. п. 271118 (1-11); Напман, г. п. 161746 (1913); Chem. a. met. eng., 20, 320 (1919); затем г. п. 294931 (1916) (получение из сульфата аммония).

¹⁰ Ср. также Le Châtelier, Bogitsch, C. r. 161, 475 (1913). О производстве кристаллизации в Соединенных Штатах, ср. Esten Bolling, Chem. a. met. eng., 20, 401 (1919).

Выпаривание растворов аммиачной селитры производится на открытых сковородах или в вакууме. Подобный вакуум-аппарат фирмы Эмиль Пассбург в Берлине показан на рис. 62. Способ выпаривания имеет большое влияние на форму кристаллов аммиачной селитры.

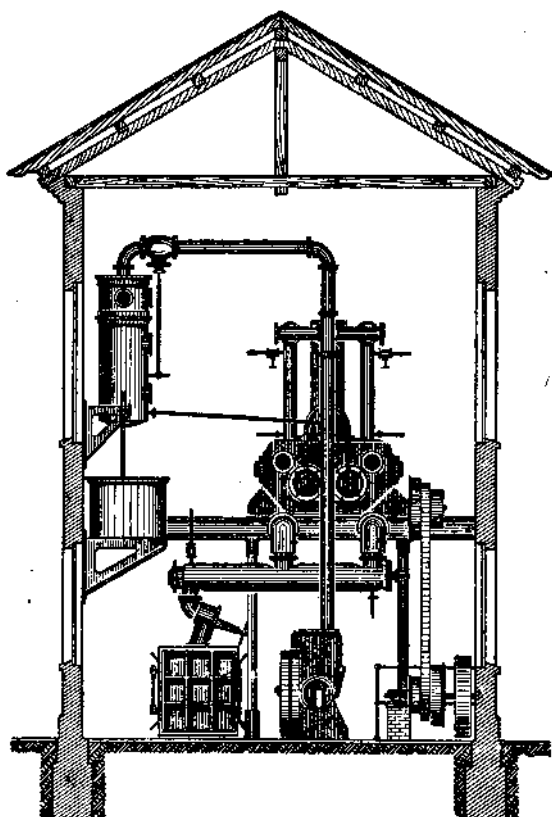


Рис. 62. Вакуум-установка для щелоков аммиачной селитры.

Так, выпаривание в вакууме дает очень мелкий, открытое выпаривание—более или менее грубый продукт.

Производство составляла в Германии

в 1906 г.	757 т
» 1910 »	3 632 »
» 1914 » около	10 000 »
» 1915 » »	35 000 »
» 1916 » »	69 830 »
» 1917 » »	125 000 »
» 1918 » »	140 000 »

В Великобритании в мировую войну продукция аммиачной селитры составляла 3 000 т в неделю.

Общие свойства.

Азотнокислый аммоний¹, первоначально предложенный взамен калиевой селитры (см. стр. 12¹), а также серы² в черном порохе, введен в технику взрывчатых веществ Норбином и Ольсоном (см. стр. 19). Однако только потребность в антигризутных взрывчатых веществах в середине 80-х годов прошлого столетия создала перевес аммиачной селитры (несмотря на ее большую гигроскопичность), который она сохраняет и в настоящее время в сравнении с другими продуктами, идущими для изготовления горючих взрывчатых веществ.

К этому присоединяется большая безопасность в обращении, что способствует неограниченному ее потреблению для аммиачноселитренных взрывчатых веществ. Аммиачноселитренные взрывчатые вещества в большинстве случаев воспламеняются только от соприкосновения с огнем. Без капсюля-детонатора не удастся произвести детонацию на открытом воздухе ни нагреванием, ни ударом. На этом основании аммиачноселитренные взрывчатые вещества легко теряют свою способность детонировать уже при незначительных изменениях плотности от отсыревания и последующего подсушивания, от слеживания вследствие физического изменения составных частей (ароматические нитросоединения) и т. д. Поэтому слежавшиеся патроны перед употреблением следует размягчать вручную катанием или разминанием рукой.

Для достижения надежной детонационной способности полезно при- менять невысокую плотность (не выше 0,9—1,1) и не слишком большой диаметр патронов (30 мм) и прибавлять незначительные количества более чувствительных веществ: нитроглицерин, коллодионный хлопок или вещества, богатые кислородом (другие сорта селитр, перхлорат калия, перманганат калия³ и т. д.); эти вещества действуют как возбудители и не только улучшают способность к детонации, но и создают повышенную антигризутность (см. стр. 84 и 85). В действительности уже примесь 5—10% калиевой селитры делает обычно небезопасные аммиачноселитренные взрывчатые вещества антигризутными. Примесь хлората калия однако недопустима вследствие образования саморазлагающегося хлората аммония⁴; из соображений безопасности перевозка таких взрывчатых веществ по германским железным дорогам воспрещена. Равным образом примесь перманганата калия вызывает сомнения, так как автору удалось установить, что уже от примеси 4% перманганата, под влиянием влажности, особенно в присутствии легко воспламеняющихся веществ (мука бакаутного дерева) и хлористого натрия, может произойти саморазложение и даже самовоспламенение. Вероятно, в самовозгорании—вследствие неравномерного распределения перманганата по массе взрывчатого

¹ Ср. также: Sprengel, J. ch. soc., 26, 796 (1873).

² Gaens, г. п. 37631 (188); англ. п. 14412 (1885), 6258 (1886); ср. также Abel, Ch. news, 61, 142 (1890).

³ Ср. Hess, Mitt. Art- u. Gen.-Wes., 30, 631 (1899); Aguilon, Ann. d. mines [9], 16, 565 (1899).

⁴ Kast, «Anleitung usw.», стр. 982; ср. также Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 15 (1903/04); Snelling, «Investigations etc.», стр. 58, Вашингтон, 1912; в противоположность этому см. Le Chatelier, C. r., 128, 1394 (1899), который считает это действие вероятным, что однако неправильно. О реакции, ср. Salvadori, Ann. chim. appl., 6, 115 (1916); о свойствах хлората аммония, ср. Wachter, J. f. pr. Ch., 30, 321 (1843); Gelhaar, Z. f. Sch- u. Sprst., 11, 106 (1916).

вещества—следует искать причину пожара, который привел к тяжелой по последствиям катастрофе на робуритной фабрике в Виттене в 1906 г.¹

Примешиванием веществ, богатых кислородом, во многих случаях не достигается желаемая антигризуность, как это установила французская комиссия по взрывчатым веществам (*Commission des substances explosives*)².

Примесь магнезия и цинка, особенно в тонкоизмельченном состоянии (в виде пыли), тоже опасна в аммиачноселитренных взрывчатых веществах, так как они в присутствии незначительных количеств влаги, гидролитически расщепляющей аммиачную селитру, благодаря чему последняя приобретает, с одной стороны, свойства кислоты и, с другой стороны, свойства щелочи (аммиака)³,—энергично реагируют с сильным повышением температуры. Нагреванием реакция сильно ускоряется.

Примеси, особенно нитроглицерин, повышают у аммиачноселитренных взрывчатых веществ чувствительность к механическим воздействиям. Это становится заметным как при испытании на чувствительность к удару на копре (см. табл. 1, стр. 29), так и при испытании стрельбою. Так, по опытам испытательной комиссии (*Militärversuchsanstalt*) порошкообразный (непатронированный) донарит, упакованный в ящики, взрывает от ружейной пули, в то время как спатронированный донарит и настоящие аммиачноселитренные взрывчатые вещества (например робурит) показали себя значительно лучше в этом отношении. Аммиачноселитренные взрывчатые вещества, содержащие нитроглицерин, по чувствительности к удару приближаются к хлоратным взрывчатым веществам (см. стр. 321), но в отношении нечувствительности к трению они значительно превосходят их.

Состав и свойства.

Аммиачноселитренными взрывчатыми веществами называются такие взрывчатые составы, которые содержат аммиачную селитру в качестве преобладающей составной части, т. е. более чем 50%. Вместе с тем они могут содержать горючие или взрывчатые вещества органического характера, как-то: уголь, пек, смола, клетчатка, мука, ароматические нитросоединения, нитроглицерин, нитроклетчатка⁴ и др., или также вещества неорганического характера, каковы нитраты, хлориды, сульфаты, металлы и т. д. Нитроглицерин, нитроклетчатка и пр., примесь которых повышает чувствительность, прибавляются однако в ограниченных количествах (как правило, не более 4—5%), если хотят, чтобы взрывчатые вещества удовлетворяли условиям безопасности обращения и безопасности транспортирования. Упомянутое определение аммиачноселитренных взрывчатых веществ принято как германским ж.-д. ведомством (*Deutsche Eisenbahnverwaltung*) для перевозки отдельными местами разрешенных аммиачноселитренных взрывчатых веществ, так и прусским министерством торговли

¹ Ср. также Klocke, «Concordia», 1907, стр. 337.

² Ср. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 12, 14 (1933/04).

³ Ср. также Emmet, *Amer. Journ. Science* (Sillim.), 18, 255; Hodgkinson a. Bellairs, *J. Soc. Ch. Ind.*, 14, 571 (1895); Smith, там же, стр. 629; Hodgkinson, там же, 32, 519 (1913).

⁴ О вычислении постоянных взрывчатого вещества (f и t°) таких бинарных смесей аммиачной селитры графическим методом, ср. Schmerber, *Bull. Soc. Ind. Min.* [5], 7, 197 (1915).

и промышленности (preussisches Ministerium für Handel und Gewerbe) при составлении «Правил о расположении и устройстве заводов для изготовления безопасных в обращении аммиачноселитренных взрывчатых веществ»¹.

Сравнительным эталоном безопасности в обращении, по германской ж.-д. инструкции, служит донарит обычного состава, но без коллоидного хлопка.

Аммиачноселитренные взрывчатые вещества только тогда антигризутны, когда они содержат не слишком большие количества легковзрывчатых составных частей, каковы тринитротолуол и др. К ним прибавляют большей частью уже неоднократно упоминавшиеся ранее вещества.

Как правило, аммиачноселитренные взрывчатые вещества порошкообразные. Однако употребляются и желатинированные взрывчатые вещества. Для желатинирования применяются жидкие нитросоединения, особенно динитрохлоргидрин. Если взрывчатое вещество должно быть безопасным в обращении—в смысле требований германских правил о безопасности при перевозках по железным дорогам,—то динитрохлоргидрин должен примешиваться в количествах не свыше 50% и содержать не более 10% тринитроглицерина, чтобы содержание последнего во взрывчатом веществе не превышало 5%.

О ядовитости некоторых примесей, как нитробензол, динитробензол и т. п., уже сказано на стр. 205. Взрывчатые вещества с ядовитыми составными примесями, как беллит (см. стр. 301), «секурит»² (Flameless powder) и некоторые сорта робурита (см. стр. 295) в Германии применялись, как исключение, непродолжительное время, а во Франции они запрещены³.

Для полноты описания в дальнейшем приведены и такие взрывчатые вещества, которые заведомо не антигризутны, как, например, донарит и астралит.

Фабрикация⁴

При устройстве заводов аммиачноселитренных взрывчатых веществ применяются вышеупомянутые правила, которые однако не имеют обязательной силы, но служат только исходным положением для местных властей при разрешении на устройство заводов⁵.

Фабрикация этих взрывчатых веществ в основном не отличается от фабкации других взрывчатых веществ. Они готовятся, соединяясь с качествами готовых продуктов (порох, желатина и т. д.) и в соответствии с родом составных частей.

Особой обработки требует аммиачная селитра, легко поглощающая влагу. Перед употреблением она высушивается в так называемых шнековых сушильных аппаратах (Muldentrocknern), т. е. корытообразных,

¹ Min.-Bl. d. Hand- u. Gew.-Verw., II, 316 (1911); Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 412 (1911); Waff., Sprengst. u. Mun., 6, 260 (1911).

² Англ. п. 6664 (1886); Ch. Ind., II, 24 (1888).

³ Ср. Auzenat, Le spectateur militaire, 43, 371 (1901).

⁴ Ср. также Schmerber, Le génie civil, 39, 100 (1896/97) (изготовление, патронирование, укупорка).

⁵ Ср. также «Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie», стр. 302, Берлин, 1916.

снабженных перемешивающими лопастями аппаратах, в которые аммиачная селитра подается элеваторами (см. рис. 63).

Вместо сушильных лотков применяют также сушильные барабаны с равномерным током воздуха. Нагретый в калорифере воздух прогоняется естественной тягой и вентилятором через аппарат. Высушенная аммиачная селитра перемещается при помощи расположенного внутри барабана передвигающего приспособления и выходит сухой на противоположном конце барабана. Рис. 64 и 65 изображают такой аппарат, изготавливаемый машиностроительным заводом Петри и Геккинг в Дорт-

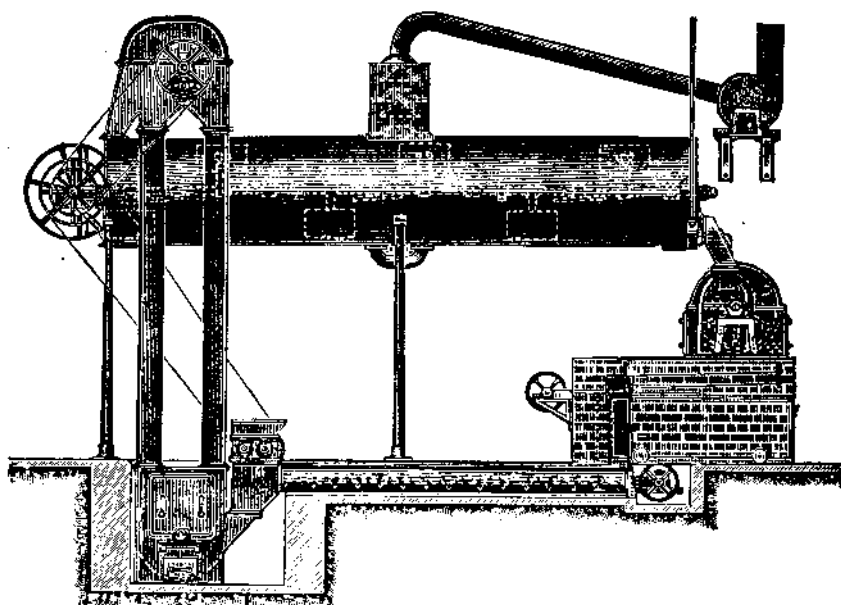


Рис. 63. Сушильный шнек для аммиачной селитры.

мунде. Он снабжается приспособлением, позволяющим регулировать температуру.

К сушильным аппаратам приспособлена автоматически работающая воронка для равномерной загрузки; кроме того эти аппараты снабжены боковой обшивкой (несгораемой) с целью использования тепла.

После сушки аммиачная селитра размалывается на особых вальцовых мельницах ввиду того, что она во время нахождения в барабане от нагревания сильно слеживается. Размалывание можно производить одновременно со смешиванием селитры с другими безопасными порошкообразными составными частями взрывчатого вещества (см. ниже).

Ароматические нитросоединения, если только они не жидкости, как правило, предварительно расплавляются, а затем к ним, также в нагретом состоянии, прибавляются остальные составные части. Это производится на так называемых тарелочных аппаратах, нагреваемых паром и имеющих форму тарелок диаметром около 2 м с жерновыми

наподобие бегунов или с вальцами (обыкновенно покрытыми медью) (ср. рис. 66 и 67).

Невзрывчатые и неплавящиеся вещества, богатые углеродом, требуют особенно тесного смешивания с аммиачной селитрой для достижения надежной детонационной способности взрывчатого вещества.

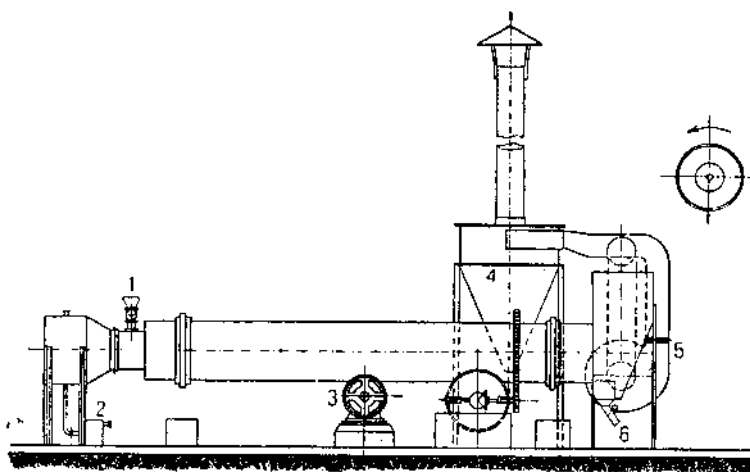


Рис. 64. Барабанная сушилка для аммиачной селитры (вид сбоку): 1—воронка, 2—конденсационный горшок, 3—мотор, 4—циклон, 5—вентилятор, 6—выход материала.

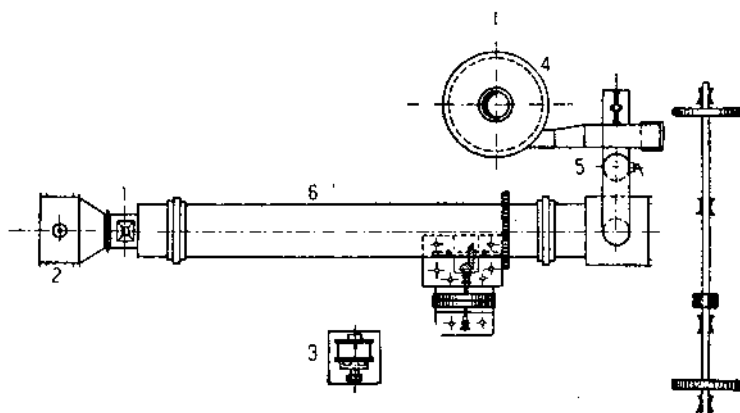


Рис. 65. Барабанная сушилка для аммиачной селитры, (вид сверху): 1—воронка, 2—калорифер, 3—мотор, 4—циклон, 5—вентилятор, 6—барабан.

Если они растворимы в органических растворителях, каковы например смолы, то в растворенном виде они могут быть смешиваемы на тарелочных аппаратах; в противном же случае смешивание производится сухим путем, именно длительной обработкой под бегунами, как, например, при употреблении красного угля (Rotkohle) в динамоне, или же влажным

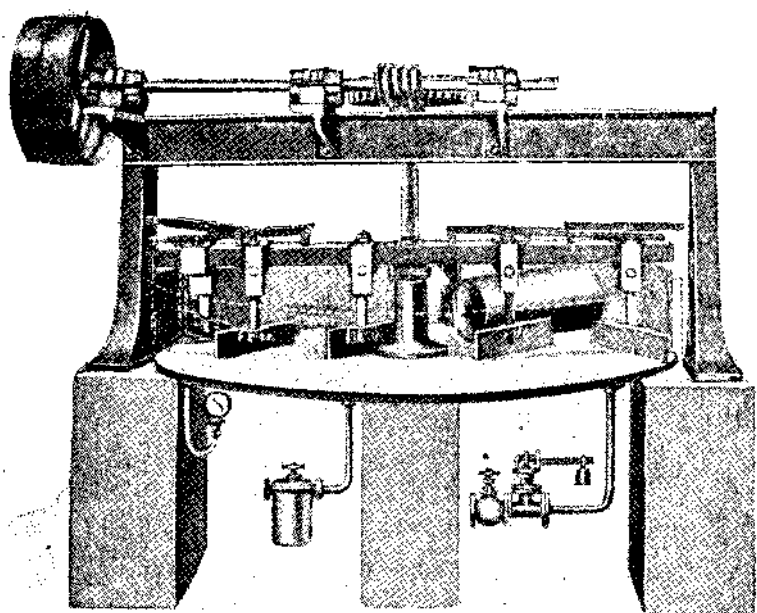


Рис. 66. Аппарат для смешения (тарелочный, внутреннее устройство).

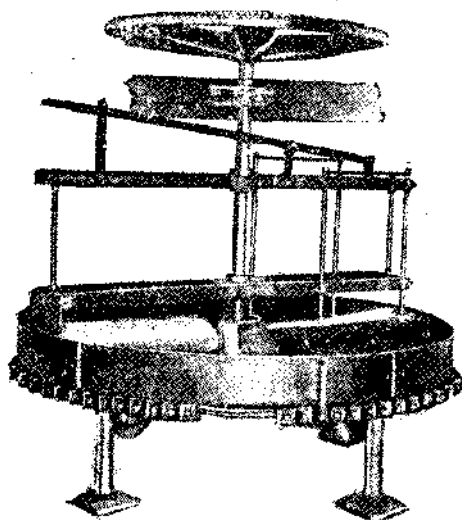


Рис. 67. Тот же аппарат другой конструкции (внешний вид).

футем, применяемым при приготовлении рашита (см. стр. 110) и аммиачного пороха (см. стр. 159); для этого аммиачная селитра в возможно концентрированном водном растворе смешивается с углем и т. д. в тестообразную массу, которую затем пропускают через вращающиеся валы или распыляют посредством насадок (форсунок) горячим воздухом.

Опасные вещества, вроде нитроглицерина, перхлората и т. д., обычно добавляются в конце производства, что делается в целях безопасности в особых зданиях, обнесенных валами, в мешателях Вернег-Пфлейдерера с наружным приводом (см. стр. 255). При прибавлении

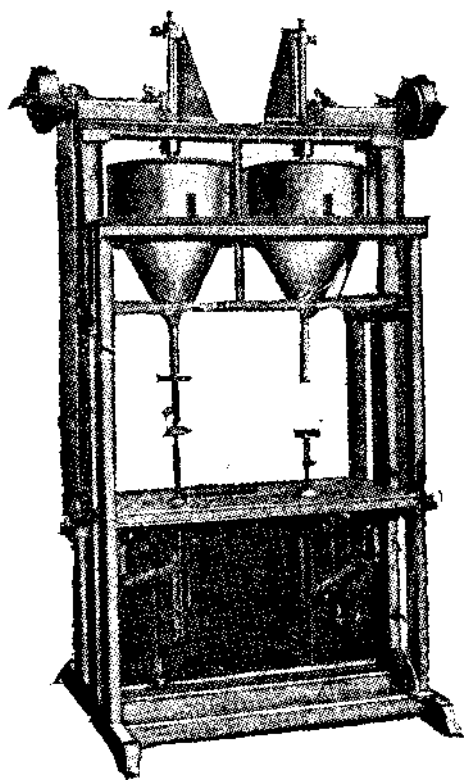


Рис. 68. Станок для патронировки аммиачно-селитренных взрывчатых веществ (дозировочная машина).

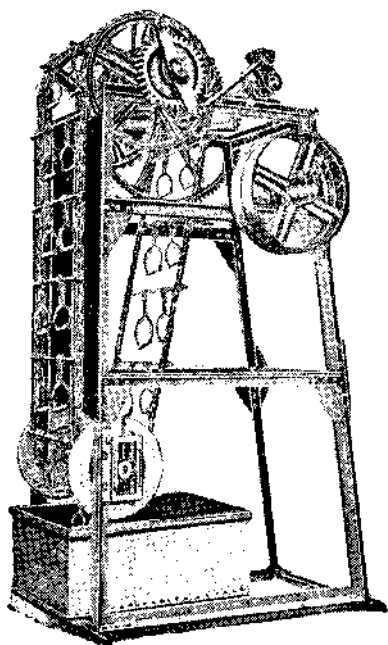


Рис. 69. Станок для парафинирования патронов.

небольших количеств (5--10%) перхлората эта предосторожность является излишней при условии прибавления этой соли до смешивания аммиачной селитры с органическими веществами.

При более значительных производствах смешивание сухих составных частей (древесная мука, калиевая селитра и т. д.) с главной составной частью производится в барабанах с шариками (ср. Гутман, «Die Industrie usw.», стр. 171), или в барабанах для смешения¹, снабженных мешающими лопастями, или на ситах.

¹ О целесообразной конструкции барабанов для смешения ср. Kärpers, Ch. Apparatur, 1918, вып. IX.

Патронирование аммиачноселитренных взрывчатых веществ производится на механически действующих машинах. Одна из таких машин для патронирования, в том виде, как они поставляются Карлом Зееманом (Бердин—Борзигвальде), изображена на рис. 68. Машина сконструирована для снаряжения патронов весом от 20 до 1000 г и отличается точностью работы и отсутствием пыли при работе. Она набивает взрывчатое вещество в бумажные патроны настолько плотно, насколько это желательно; плотность запрессовки легко регулируется изменением

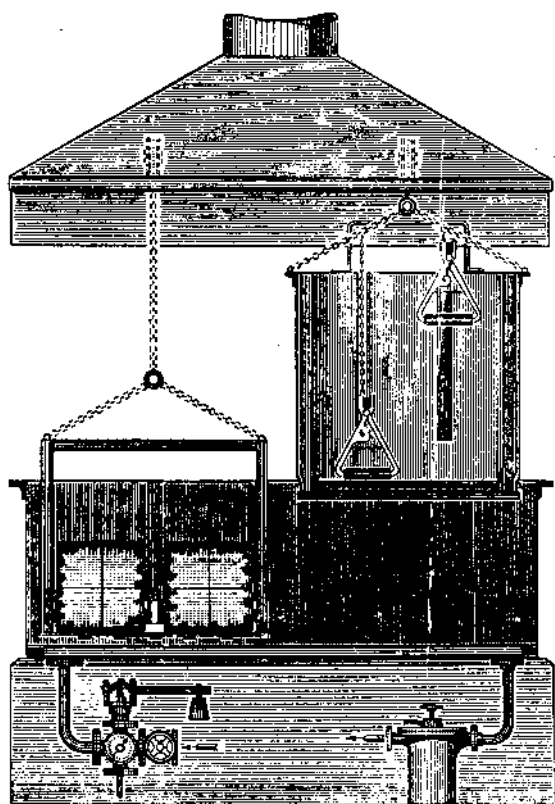


Рис. 70. Аппарат для парфенирования пакетов.

груза. Обслуживание машины весьма просто и заключается в том, что наполняемая бумажная гильза вкладывается в воронку и машина пускается в ход нажатием ногой на рычаг, после чего машина набивает взрывчатое вещество в гильзу и автоматически выключается, как только набито требуемое количество взрывчатого вещества. Наполненные патроны не требуется взвешивать, и они могут тотчас запечатываться. Отдельные части машины, которые изображены на рисунке открытыми, в действительности заключены в предохранительный кожух, но тем не менее они легко доступны для чистки.

Машина изготовляется с двумя отдельными воронками, имеющими отдельные приводы и работающими независимо одна от другой.

Готовые патроны упаковываются для предохранения от поглощения влаги во вторую бумажную оболочку, хорошо покрытую плавленной смесью парафина и канифоли; эту оболочку перед закладыванием патрона в шпур надо удалять. Затем патроны пачками весом до 2,5 кг завертывают в бумагу. Пакеты погружают в смесь парафина с канифолью и упаковывают в папковые коробки или деревянные ящики.

Два парафинирующих аппарата, один для патронов, другой для пакетов, представлены на рис. 69 и 70.

Потребление. Потребление аммиачноселитренных взрывчатых веществ в Германии в 1913 г. составляло до 20 000 т. Увеличение потребления во время войны видно из статистики, стр. 284.

Специальные составы.

Состав употребляющихся в настоящее время аммиачноселитренных взрывчатых веществ необыкновенно разнообразен и подвергается постоянным изменениям. Названия и обозначения аммиачноселитренных взрывчатых веществ часто меняются в зависимости от заводов, изготовляющих взрывчатое вещество. Не представляется возможным описывать аммиачноселитренные взрывчатые вещества каждое в отдельности¹.

а) Не антигризутные аммиачноселитренные взрывчатые вещества.

1. Взрывчатые вещества с ароматическими нитросоединениями и органическими нитратами (нитроглицерином и коллоидонным хлопком) (состав в процентах):

	Донарит ²		Астралит	Гештейнс		Фульменит
	—	I		вост.-лит I	зигенит	
Аммиачная селитра	80,0	67,0	80,0	85,0	77,0	85,0
Тринитротолуол	12,0	25,0	11,9	8,0	15,0	11,9
Динитротолуол	—	—	—	3,0	—	—
Нитроглицерин	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	—
Нитроклетчатка	—	—	—	—	—	0,5
Мука	4,0	4,0	2,5	—	4,0 (ржаная)	2,5
Древесная мука	—	—	0,5	—	—	—
Каменный уголь	—	—	1,0	—	—	—
Парафиновое масло	—	—	0,1	—	—	0,1

Донарит, в котором, как и в других взрывчатых веществах, мука, важная в продовольственном отношении, была заменена древесной мукой, употреблялся во время войны преимущественно для подрывных целей и для снаряжения фугасных снарядов; позже, по предложению автора, его место занял пердит (см. стр. 331)—аммиачноселитренное взрывчатое вещество, содержащее перхлорат.

¹ О номенклатуре и составе взрывчатых веществ, допущенных в Германии к перевозке по ж. д., ср. «Deutscher Eisenbahn-Gütertarif», ч. I, отдел A от 1 янв. 1912, добавление VII, Берлин, 1915.

² Г. п. 129481 (1899); ср. также австрийск. п. 6273 (1913) (изменение структуры при охлаждении).

2. Взрывчатые вещества с ароматическим, нитросоединенными и окислителями (состав в процентах):

	Альдорфит	Н-оастрагит ¹	Новый препарат	Гештейн-вест-фалит	Зигенит		Гештейнсдаменит			Пляшозит A I	Монахит ²
					—	III	—	S ₂	S ₈		
Аммиачная селитра	81,0	80,8	84,5	84,5	82,0	81,0	84,5	70,0	54,5	76,0	81,0
Перхлорат калия	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,0	—
Нитроглицерин	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—
Калиевая селитра	—	—	1,5	—	—	—	2,5 (бихромат)	—	—	—	5,0
Натриевая селитра	—	—	—	—	—	—	—	10,0	25,0	—	—
Бариевая селитра	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Тринитротолуол	17,0	16,0	—	—	—	—	—	17,0	17,0	15,0	13,0 (нитро-соединения, см. стр. 314)
Динитротолуол	—	—	—	12,0	14,0	14,0	1,0 (бензол)	—	—	—	—
Древесная мука	—	0,2	—	—	—	—	—	2,0	1,0	5,0	1,0
Ржаная мука	2,0	—	—	—	4,0 (растительная)	4,0	—	—	—	—	—
Картофельная мука	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Порошок алюминия	—	—	5,5	3,5	—	—	—	—	—	—	—
Уголь	—	—	8,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Нафталин	—	—	—	—	—	—	—	1,0	2,5	—	—

Первоначальный аммонкагцит имел такой же состав, как и альдорфит.

¹ В России допущен, ср. Бокий, Горный журнал (1914), III, 90.² Schultz, англ. п. 19565 (1907); ср. также у. Dahnep, г. п. 58682 (1890).

б) Антигризутные аммиачноселитренные взрывчатые вещества.

1. Взрывчатые вещества с органическими нитратами (состав в процентах):

	Аммонкар- бонат		Невиг ¹	Аммонно- б-лит	Аммонфер- дит	
	—	I			—	I
Аммиачная селитра	82,0	75,5	78,0	86,0	88,0	85,0
Калиевая селитра	10,0	9,5	5,0	—	—	—
Гремучий студень	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Мука	4,0	10,5	5,0	4,0	4,0	4,0
Хлористый натрий	—	—	8,0	2,0	—	4,0
Хлористый калий	—	—	—	—	1,0	—
Щавелевокислый аммоний	—	—	—	4,0	—	—
Глицерин	—	—	—	—	2,0	2,0
Сажа	—	0,5	—	—	—	—
Дифениламин	—	—	—	—	1,0	1,0

2. Взрывчатые вещества с ароматическими нитро-соединениями (аммониты с антигризутными примесями; состав в процентах):

	Новый д-амонит		Новый вестфалит	Ромперит	Дорфат ² I	Робурит ³ I C	Глюкауф		Дорфит III
	M 50	M 55					A I	A III	
Аммиачная селитра	55,8	68,0	70,3	55,5	65,5	72,5	70,4	82,7	66,0
Калиевая селитра	4,5	2,0	—	9,5	5,0	10,0	10,0	—	5,0
Перманганат калия	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—
Тринитротолуол	16,4	10,0	—	12,0	6,0	—	—	—	15,0
Динитротолуол	—	—	10,9	—	—	—	—	—	—
Динитробензол	—	—	—	—	—	12,0	1,0	1,0	—
Древесная мука	0,5	—	—	—	—	—	6,4	11,5	—
Мука	—	3,0	2,0 (семена хлопчатника)	6,0	4,0	—	7,2 (укроп)	—	4,0
Хлористый натрий	—	—	16,8	7,0	20,0	—	—	—	10,0
Хлористый калий	24,2	15,5	—	—	—	—	—	—	—
Хлористый аммоний	—	—	—	1,0	—	5,0 (сульфат)	—	—	—
Щавелевокислая медь	—	—	—	—	—	—	5,0	4,8	—
Магнезит	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—
Кокс	0,6	1,5	—	—	—	—	—	—	—

¹ В России допущен, ср. Бокий, Горный журнал (1914), III, 90.

² Опасен.

³ О прежнем составе различных сортов робурита, ср. Roth, г. п. 39511 (1886); Frank, г. п. 96797 (1895) (прибавка перманганата); Georgi, Cävilling, 1896, стр. 82; Klocke, Concordia, 1907, стр. 100; Glükauf, 43, 337 (1910); затем там же, 36, 434 (1903); Rem y, Ch.-Ztg., 31, 29 (1907).

К этому классу взрывчатых веществ относятся различные сорта аммонкагюцита.

3. Смешанные взрывчатые вещества (с органическими нитратами и ароматическими нитросоединениями) (состав в процентах):

	Веттер-астралит	Веттер-фульменит	Углевест-фалит	
			I	IV
Аммиачная селитра	74,5	76,5 или 76,0	83,0	73,0
Калиевая селитра	—	— » —	7,0	2,8
Бариевая селитра	—	— » —	2,0	—
Тринитротолуол	7,0	5,5 » 11,8	2,0	—
Динитротолуол	—	— » —	—	5,0
Нш роглицерин	4,0	— » —	4,0	} 4,2
Нитроклетчатка	—	4,0 » 0,5	—	
Мука	1,0	— » —	2,0	1,0
	(древесная)			
Хлористый натрий	1,0	10,0 » 10,0	—	14,0
Парафинное масло	2,5	2,5 » 0,2	—	—
Уголь	1,0	1,5 » 1,5	—	—

4. Взрывчатые вещества с невзрывчатыми примесями (состав в процентах):

	Веттер-ралит	Кёльн-Ротвейльский безопасный взрывчатый порох (для угольных копей)	Дамениг		Анагонский ² взрывчатый порох (для угля)	Аммонрашит ⁴ IV
			—	A		
аммиачная селитра	91,0	93,0	91,0	91,7	78,5	85,0
алиевая селитра	4,0	—	2,5	2,3	17,5	—
				(бихромат)		
Бариевая селитра	—	0,9	—	—	0,5	—
Смолы	5,0	—	—	—	—	—
Сера	—	1,2	—	—	—	—
Куркума	—	—	—	0,5	—	15,0
						(щелок бумажного производства)
Нафталин	—	—	6,5	6,5	—	—
Льняное масло	—	4,9	—	—	2,5	—
Алюминий	—	—	—	—	(осмоленное)	—
					1,0	

¹ Г. п. 82542 (1893); г. п. 112067 (1895) (применение калиевой селитры); г. п. 123614 (1896) (применение натриевой и бариевой селитры); герм. промыш. образец № 349,94 (1908) (патронирование в пакеты); ср. также Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 512; Lheure, Mém. poudr. salp., 10, 284 (1899/1900) (трудная детонируемость).

² Г. п. 86568 (1894); Z. f. ang. Ch., 1896, стр. 272.

³ Ср. Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 105.

⁴ Фр. п. 4.1419 (1912); англ. п. 11568 (1912); ам. п. 1056366 и 1072032 (1913).

5. Желатинированные динитрохлоргидриновые
взрывчатые вещества (состав в процент х):

	Желатин- астралит	Желатинветтерастралит		Желатин- вестфалит
		I	II	
Аммиачная селитра	54,55	40,0	40,0	45,0
Натриевая селитра	8,1	7,5	7,0	10,0
Динитрохлоргидрин	25,0	16,0	} 20,0 {	39,0
Нитроглицерин	4,0	4,0		—
Нитроклетчатка	0,65	0,5	0,5	1,0
Тринитротолуол	2,0	—	—	—
Динитротолуол	—	4,0	—	2,0
Нитротолуол	—	1,0	15,0	—
Древесная мука	0,2	0,5	—	1,0
Мука	5,5	8,0	8,5	3,0
	(картофельная)		(углеводы)	(ржаная)
Поваренная соль	—	14,0	16,5	—
Щавелевокислый аммоний	—	2,5	—	—
Сурепное масло	—	2,0	2,5	—
			(жидкие угле- водороды)	

Безопасное взрывчатое вещество Вальсроде по своему составу сходно с фульменитом, аммон- и гештейнсэльзагит и гештейнселингерит—с гештейнсингенитом, веттергелингерит, а также лигнозит и пфальцит—с дорфитом I. Два последних взрывчатых вещества содержат также коллодионный хлопок (1%), лигнозит, как индифферентную примесь—боксит; в пфальците калиевая селитра заменена натриевой селитрой.

Различные сорта титанита¹ содержат совместно с аммиачной селитрой тринитротолуол и куркумовый уголь².

Шлезиты соответствуют веттерастралиту и содержат частично перхлорат калия (2%).

Глюкауф I (Glückauf I) содержит натриевую селитру, щавелевокислый аммоний, поваренную соль и азотноаммиачную медь.

Тевтонит подобен гештейнстремониту, однако вместо динитроглицерина содержит динитрохлоргидрин.

Желатиндонарит и туннелит представляют желатинированные динитрохлоргидриновые взрывчатые вещества.

Детонит состоит из аммиачной селитры, древесной муки, угля, 4% нитроглицерина и некоторого количества моно- и динитросоединений.

¹ Ceiprek, англ. п. 7838 (1907); 9742 и 9743 (1911); фр. п. 428748 (1911); ам. п. 988241 (1911); ср. также Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 212 (1911/12). Об употреблении в Венгрии, ср. Waff., Sprengst. u. Mun., 7, 111 (1912).

² По первым данным [англ. п. 21627 (1900); бельгийск. п. 175901 (1903)] титанит содержал азотнокислый анилин и пикриновую кислоту, однако эти примеси были оставлены из-за недостаточной стойкости взрывчатого вещества.

в) Аммиачноселитренные взрывчатые вещества специального состава и таковые же, применяющиеся в других странах.

Заслуживают особого упоминания аммонрашиты от I до III (IV, см. стр. 296), состоящие из аммиачной селитры и монокрезолсульфокислого аммония (84 : 16) или крезолсульфокислого натрия (87 : 13), и кроме того они могут содержать до 30% сульфата натрия.

Так, например, аммонрашит III состоит из:

60% аммиачной селитры,
10% крезолсульфокислого натрия,
30% сульфата натрия.

В Австрии главным образом употребляются динаммон¹ и встерт динаммон. Состав их (в процентах):

	Динаммон	Веттер-динаммон	Динаммон ² I	Динаммон M
Аммиачная селитра	87—88	94,0	82,3	86,0
Красный уголь	13—12	4,0	2,9	4,0
Калиевая селитра	—	2,0	—	—
Тринитротолуол	—	—	14,8	10,0
				(в том числе 5% монокрезол- толуола)

«Красный» уголь готовится следующим образом:

Опилки (щепы ели) величиною 1—4 мм нагреваются в автоклавах при 350° перегретым паром с 5% серной кислоты в течение 12—20 час., смотря по желательному содержанию углерода. После промывки водою масса просушивается на сушильных лотках или в замурованных каналах на сушильных тележках. Содержание углерода обычно 64%.

Во Франции³, на основании опытов Малляра и ле-Шателье (см. стр. 81), немногие сорта простых по составу аммиачноселитренных взрывчатых веществ (poudres de sûreté) допущены в коях, опасных в отношении рудничного газа.

Взрывчатое вещество Р (Explosif P)⁴ которое было оставлено с 1901 г. и фабрикация⁵ и свойства которого были описаны у

¹ Österr. Minist.-Verordn. от 18 мая 1899; R. G.-B., № 96; Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 36 (1909); ср. также Heyda, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 48, 270 (1900); Ulzer, Mitt. d. technol. Gewerbes. in Wien, 1900, стр. 204. О свойствах станков для патронирования Ceirek ср. Lehmann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 247 (1907).

² В России допущен, ср. Бокий, Горные журналы (1914), III, 90; Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 179 (1911).

³ Ср. Aguilhon, Ann. d. mines [9], 16, 551 (1899); Schmerber, «L'emploi des explosifs», стр. 27, Париж, 1900; Auzénat, Le spectateur militaire, 43, 293 (1901). О взрывчатых свойствах, патронирования, опытах для улучшения детонируемости, ср. Мém. poudr. salp., 12, 7 (1903/04). О влиянии количества аммиачной селитры на температуру взрыва и удельное давление, ср. опыты Малляра и ле-Шателье, сноска 1 на стр. 82.

⁴ Мém. poudr. salp., 8, 100 (1895/96), о безопасности перевозки, ср. там же, 10, 17 (1899/1900).

⁵ Ср. Bruneau, Мém. poudr. salp., 3, 52 (1890); 4, 161 (1891).

Гутмана, «Die Industrie usw.», стр. 514, состояло из аммиачной селитры и коллодионного хлопка, а именно (в процентах):

	Взрывчатое вещество Р	
	№ 1	№ 2
Аммиачная селитра	80,0	90,5
Коллодионный хлопок	20,0	9,5

Действие обоих взрывчатых веществ соответствует действию упомянутых на стр. 281 гризутингов, но они трудно детонировали, особенно во влажном состоянии.

Второй тип образуют взрывчатые вещества Фавье (Grisounite-Favier или Explosifs N)¹, которые, кроме двух названных на стр. 109 сортов, содержащих натриевую селитру, изготовляются из четырех различных смесей (состав дан в процентах):

	Взрывчатое вещество N			
	№ 1a ² (Grisounite-couche)	№ 1b ² (Grisounite-roche)	№ 1c	№ 1d
Аммиачная селитра	95,5	91,5	87,4	82,4
Бариевая селитра	—	—	—	5,0
Тринитронафталин	4,5	—	—	—
Динитронафталин	—	8,5	12,6	12,6

«Тип 1с» соответствует первоначальному взрывчатому веществу Фавье, называемому в Бельгии Antigrisou Favier № 1, в Англии—Ammonite, в Испании и России—нитрамитом³ (см. также стр. 341).

Две другие разновидности «типа 1а» представляют собой сорта, рекомендованные в последние годы комиссией по взрывчатым веществам (Commission des substances explosives). Первый⁴ сорт носит название «N № 1a bis», второй⁵—название «N № 4». Они были введены в 1912 г. и почти

¹ Mém. poudr. salp., 8, 99 (1895/96).

² О перевозке и безопасности, ср. Bijou-Duval, Mém. poudr. salp., 7, 139 (1894). О допущении в России под названием «Состав Фавье № 4», ср. Боки И, Горный журнал (1915), II, стр. 212 и 1916, март.

³ Г. п. 31411 (1834); англ. п. 2139 (1885); ам. п. 393634 (1888); Mém. poudr. salp., 2, 641 (1884/89); Ch. Ind., II, 241 (1888); Favier, «Les matières explosives en 1884»; Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 53 и 58 (1890); затем Le génie civil, 18, 241 (1890/91); Dingl. p. j., 282 62 (1891) и особенно Schmerber, Le génie civil, 30, 100 (1896/97); de Beccchi, «Explosifs» в «Dictionnaire de chimie» Бюгта, 2-ой доп. т., стр. 754, Париж, 1897 (фабричная). Затем Mém. poudr. salp., 5, 71 (1892); 7, 139 (1894); Ritter, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw., 1893, стр. 105 (антигризутность).

⁴ Mém. poudr. salp., 15, 145 (1909/10); 16, 15 (1911/12).

⁵ О взрывчатых веществах, ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 14 и 69 (1911/12).

совсем вытеснили «тип 1a bis», они отличаются от последнего 5% содержанием калиевой селитры¹. Состав их (в процентах) таков:

	Взрывчатое вещество N	
	№ 1a bis	№ 4
Аммиачная селитра	95	90
Калиевая селитра	—	5
Тринитронафталин	5	5

Для отличия «тип № 1a bis» и «№ 4» подкрашиваются метиленовой зеленой В, «тип № 1b» — родамином 3 G². Наиболее чувствительное «взрывчатое вещество N» для детонации требует капсюль-детонатор с зарядом 0,75 г при гравиметрической плотности 1,0 и заряда 2 г гремучей ртути уже при гравиметрической плотности 1,25³. Содержание влаги в 1% влияет на способность к детонации.

Для приготовления этих взрывчатых веществ смесь растирается в порошок между жерновыми, обращается в зерна, просеивается и сушится. Способ патронирования сообразуется со смесью. «№ 1a» и «№ 1b» патронуются в машинах, сходных с машинами Лидбека, с применением одновременно нескольких движущихся винтов⁵. «№ 1c» и «№ 1d» изготавливаются из смеси зерен и порошка и применяются в прессованном виде, вследствие чего воспламенение производится каким-нибудь слабо прессованным взрывчатым веществом, вводимым в отверстие, имеющееся в патроне.

Третий сорт французских аммиачноселитренных взрывчатых веществ — «тип С». Он соответствует по своему составу вельтерину Ру⁶ (Veltérine), состоящему из аммиачной селитры и тринитрокрезилата аммония. До 1906 г. он изготовлялся трех сортов; один из них, с натриевой селитрой, упомянут на стр. 109. Состав веществ типа С (в процентах) таков:

	Взрывчатое вещество С		
	№ 1a ⁷	№ 1b ⁷	№ 1 bis ⁸
Аммиачная селитра	93	78	50
Тринитрокрезилат аммония	7	22	50

Тип 1a и до настоящего времени носит в Бельгии свое основное название «вельтерин № 1».

¹ О взрывчатых веществах, содержащих тринитротолуол, ср. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 143 (1909/10).

² Ср. *Mém. poudr. salp.*, 16, 209 (1911/12); 17, 158 (1913/14).

³ Ср. Schmerber, *Le génie civil*, 30, 101 (1896/97).

⁴ Ср. Auzénat, там же, стр. 278 и 370.

⁵ Ср. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 511.

⁶ Г. п. 90851 (1896); ср. также Boinet, австрийск. п. 90851 (1897).

⁷ *Mém. poudr. salp.*, 8, 100 (1895/96); Bijou-Duvai, там же, 9, 133 (1897/98).

⁸ Ср. Bijou-Duvai, там же, 10, 25 и 64 (1899/1900).

Взрывчатое вещество, изготовленное Ляммом (Lamm)¹ в 1891 г. по образцу беллита из

90% аммиачной селитры
10% динитробензола

оставлено, вследствие имевших место при его применении отравлений².

К этому классу принадлежат и два следующие взрывчатые вещества³, допущенные во Франции с 1901 г. Так как они содержат нитроглицерин, то они причисляются к динамитам (ср. однако стр. 270) и, как анти-гризутные желатиндинамиты, называются гризутинами и изготовляются частными заводами. По своему составу (в процентах) они весьма близки к немецким аммиачноселитренным взрывчатым веществам:

	Гризутин А	Гризутин В
Аммиачная селитра	90,45	94,00
Нитроглицерин	4,85	5,98
Нитроклетчатка	0,15	0,12
Смола	4,55	—

Следует упомянуть о взрывчатых веществах, имеющих в бельгийском реестре за 1909 г. Состав их (в процентах) таков:

Аммонкарбониты.

	Ф л я м м и в о р		Фракто- рит D
	I	III	
Аммиачная селитра	82,0	70,0	75,0
Натриевая селитра	10,0	—	10,0
Нитроглицерин	4,0	6,0	4,0
Мука	4,0	—	4,0
Декстрин	—	6,0	—
Щавелевокислый аммоний	—	—	7,0
Сульфат аммония	—	9,0	—
Сульфат бария	—	7,0	—

Фляммивор I (Flammivore) иногда называется также аммонкарбонитом.

¹ Шведск. п. от 14 сент. 1885.

² Ср. L h e u g e, Mém. poudr. salp., 10, 285 (1899/1900).

³ Там же, 11, 51 (1901).

Аммониты (состав в процентах).

	Фа вье		Минерит антигритут- ный	Денсит III	Белый порох коричневый I bis	Фракто- рит B	Сабулит ¹ антигритут- ный A	Альсмит
	II bis	III bis						
Аммиачная селитра . . .	76,6	60,0	72,0	74,0	77,0	75,0	54,0	62,0
Калиевая селитра . . .	—	11,0	—	—	1,0	—	22,0	—
Натриевая селитра . . .	—	—	23,0	22,0	—	—	—	—
Тринитротолуол . . .	—	8,5	3,0	4,0	—	—	6,0	11,0
Тринитрофенил . . .	—	—	2,0	—	—	—	—	—
Динитрофенил . . .	2,4	—	—	—	3,0	2,8	—	—
Перманганат калия . . .	—	0,5	—	—	—	—	—	—
Хромовосвинцовая соль . . .	—	—	—	—	1,0	—	—	—
Мука . . .	—	6,0	—	—	—	—	—	—
Хлористый аммоний . . .	20,0	4,0	—	—	18,0	20,0	13,0	—
Хлористый натрий . . .	—	—	—	—	—	—	—	22,0
Щавелевокислый аммо- ний . . .	—	—	—	—	—	2,2	—	—
Углекислый барий . . .	—	5,0	—	—	—	—	—	—
Сульфат алюминия . . .	—	5,0	—	—	—	—	—	—
Силицид кальция . . .	—	—	—	—	—	—	5,0	—
Ферросилиций-алюминий	—	—	—	—	—	—	—	5,0

Исключенные с 1909 г. из списка взрывчатых веществ SGP взрывчатые вещества денсит II и валонит III, небезопасные в отношении угольной пыли, сходны по составу с минеритом антигритутным².

К этой группе относится и упомянутый на стр. 108 денсит IV.

В новом, действующем с 1 сентября 1913 г. английском списке значатся следующие взрывчатые вещества (состав их дан в процентах):

Аммонкарбониты.

	Суперэкселит		Суперит
	—	№ 2	
Аммиачная селитра . . .	73,5—77,0	48—51	80,0—84,0
Калиевая селитра . . .	6,5—8,0	1—21	9,0—11,0
Натриевая селитра . . .	—	—	—
Нитроглицерин . . .	3,5—5,0	4—6	3,5—4,5
Древесная мука . . .	2,0—4,0	—	—
Крахмал . . .	—	—	2,0—5,0
Щавелевокислый аммоний . . .	9,0—11,0	14—16	—
Хлористый аммоний . . .	—	4—6	—
Влажность . . .	1,5	1,5	2

¹ См. также стр. 382. О перевозке по голландским железным дорогам, ср. Z f. Sch.- u. Sprst., 6, 35 (1911).

² Ср. относительно состава: Watteyne и Stassard, Ann. min. Belg., 14, 1272 (1909).

Аммониты.

	Абелит	Аммонит № 2	Беллит			Порох дред-неут
			№ 21	№ 3	№ 42	
Аммиачная селитра	66,0—70,0	71—75	59,5—62,5	67—70	64—68	73—77
Калиевая селитра	—	16—18	—	—	—	—
Натриевая селитра	—	—	—	—	—	14—17
Тринитротолуол	5,5—7,5	—	—	—	—	3—5
Тринитронафталин	—	—	—	—	—	—
Динитронафталин	—	2—3	—	—	—	—
Динитробензол	5,5—7,5	—	11,0—13,0	12—14	13—15	—
Крахмал	—	—	—	—	—	—
Красное масло (Oil red)	—	—	—	—	—	0,1
Хлористый натрий	16,5—18,5	7—8	25,5—28,5	17—19	19—21	—
Хлористый аммоний	—	—	—	—	—	4—6
Влажность	1	1	0,75	1,5	1	1

	Келтит	Порох стенфорд	Порох юлесс	Вест-фалит № 3	Су-ер-куртит	Порох фавершем № 2
Аммиачная селитра	37,5—35,5	68,0—72,0	62,0—65,0	58—61	37—40	45,5—48,5
Калиевая селитра	32,0—35,0	—	—	13—15	28—31	23,0—25,0
Натриевая селитра	—	21,0—23,0	12,5—14,5	—	—	—
Тринитротолуол	14,0—16,0	—	4,0—6,0	4—6	9—11	9,0—11,0
Тринитронафталин	—	3,0—4,0	—	—	—	—
Динитронафталин	—	—	—	—	—	—
Динитробензол	—	—	—	—	—	—
Крахмал	—	—	2,0—4,0	—	—	—
Красное масло (Oil red)	—	—	—	—	—	—
Хлористый натрий	—	—	—	—	—	—
Хлористый аммоний	16,0—18,0	3,5—4,5	13,0—15,0	20—22	21—23	17,5—19,5
Влажность	2	1	1,5	1	2	1

Смешанные взрывчатые вещества (с нитроглицерином и нитросоединениями).

	Порох меллинг
Аммиачная селитра	51—55
Калиевая селитра	—
Натриевая селитра	11—13
Нитроглицерин	4—6
Тринитротолуол	5—7
Древесная мука	3—5
Щавелевокислый аммоний	18—20
Влажность	2

¹ Из-за трудной детонируемости в России не допущен, Бокий, Горный журнал (1914), III, стр. 90.

² В России допущен, ср. Бокий, там же.

В американском реестре значится ряд аммиачных взрывчатых веществ, содержащих нитросоединения с примесью незначительных количеств нитроглицерина и без него.

К содержащим нитроглицерин взрывчатым веществам принадлежат:

Aetna coal powder AA,
Bental coal powder Nr. 2,
Bituminite Nr. 5 и Nr. 7,
Coalite Nr. 3,
Coal special Nr. 4,
Collier powder Nr. 5, Nr. 3, Nr. 5 special и Nr. 5 L. F. (low freezing),
Monobel Nr. 1, Nr. 2 и Nr. 3;

без нитроглицерина:

Detonite special,
Hecla Nr. 2,
Masurite M. L. F. (low freezing),
Titanite Nr. 3-P, 7-P, 8-P.
Kanite A.

Невзрывчатую составную часть, по образцу вестфалита, содержит

г) Плавленые аммиачноселитренные взрывчатые вещества.

Недостаток аммиачноселитренных взрывчатых веществ, заключающийся в том, что они не поддаются плавке и гигроскопичны, делает их трудноприменимыми в военном деле для снаряжения снарядов. Поэтому раньше пытались нагреванием в особых аппаратах придать им некоторую пластичность, вызывая плавление некоторых составных частей (ароматические нитротела). Так поступают, например, при изготовлении французского взрывчатого вещества шнейдерита, состоящего из аммиачной селитры (85%) и динитронафталина (15%) (см. также стр. 336).

Однако для некоторых взрывчатых веществ продолжительное нагревание до температур, лежащих выше 100° , невозможно, так как аммиачная селитра, даже самая чистая, начинает заметно разлагаться уже около 140° , т. е. значительно ниже своей точки плавления ($166-167^{\circ}$). Разложение сильно ускоряется каталитическим влиянием тонко раздробленных тел, каковы стеклянный порошок, древесный уголь, графит, органическая пыль и т. д., которые постоянно присутствуют; оно, естественно, еще больше ускоряется окисляющими веществами, которые могут реагировать с аммиачной селитрой, так что продолжительное нагревание больших количеств до температур выше 110° становится опасным.

Поэтому плавление аммиачноселитренных взрывчатых веществ возможно лишь тогда, когда температура плавления будет понижена по крайней мере до 110° . Этого можно было бы достигнуть весьма незначительным прибавлением воды (2—4%)¹; но этот способ вследствие очевидных недостатков едва ли применим.

Гораздо более приемлемо понизить точку плавления прибавлением некоторых неорганических или, что лучше (вследствие большей спо-

¹ Ср. также г. л. 305568 (1917).

способности к детонации), органических солей. Для этой цели Жирар¹ первый предложил прибавку азотнокислого гуанидина в эквимолекулярных количествах. Позже было сделано много других предложений в этом направлении, которые и были испытаны на практике, особенно вследствие благоприятных условий, созданных мировой войной.

Недостатки подобных смесей заключаются в том, что с понижением точки плавления возрастает гигроскопичность, и в большей способности к химическим реакциям аммиачной селитры в расплавленном состоянии (см. стр. 286).

Из всех смесей, о которых идет речь, лучшими оказались те, которые содержат 10—20% натриевой селитры вместе с 5% других примесей (хлориды², ацетаты, мочевины³, дициандиамид и т. д.). Так, во время войны немцы применяли для снаряжения следующие смеси, из которых первая введена по предложению фирмы Dynamit A.-G. vorm. Alfred Nobel, завод Шлебуш³, а вторая по предложению автора:

	I	II
Аммиачная селитра . . .	65—60%	67—6%
Натриевая селитра . . .	10%	10—12%
Дициандиамид	5%	—
Ацетат натрия	—	3%
Тринитротолуол	20—25%	20%

Точка плавления этих смесей 105—110°. Смешивание должно производиться таким образом, чтобы смесь возможно меньше подвергалась нагреванию. Поэтому сначала лучше всего плавить тринитротолуол, а затем прибавлять натриевую селитру, и столько аммиачной селитры, чтобы получить еще жидкую массу, а затем прибавить другие составные части и, наконец, быстро—остаток аммиачной селитры.

Ацетат натрия можно применять в кристаллизованном (содержащем воду) или кальцинированном (без воды) виде. С первой из названных солей можно получить ввиду присутствия воды большее понижение точки плавления, чем со второй.

Суррогаты аммиачной селитры.

Применением других солей вместо аммиачной селитры предполагали обойти упомянутые недостатки. Эти соли таковы: азотнокислый гуанидин, нитромочевина, азотнокислый гидразин и этилендиаминдинитрат.

Азотнокислый гуанидин⁴ (гуанидиновая селитра). Азотнокислый гуанидин $\text{NH}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_2 \end{cases}$ уже в 1890 г. был предложен Генсом⁵ в качестве взрывчатого вещества.

Позже для этой же цели были предложены и другие соли гуанидина, особенно пикрат⁶. Азотнокислый гуанидин образует белые большие труд-

¹ Фр. п. 350371 (1914).

² Г. п. 307041 (1917).

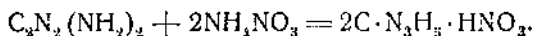
³ Г. п. 305567 (1917).

⁴ Patard, Mém. poudr. salp., 13, 153 (1905/06); ср. также указанную там литературу о приготовлении и химических свойствах.

⁵ Г. п. 54429 (1890).

⁶ da Silva, г. п. 163350 (1901).

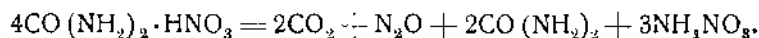
норастворимые в холодной воде (4,64 г на 100 частей) пластинки и получался прежде обменным разложением легкостворимого сульфацината¹ с аммиачной селитрой. В настоящее время он готовится проще всего сплавлением дициандиамида с аммиачной селитрой² по следующему уравнению:



Вследствие этого вышеуказанная соль не может заменить аммиачную селитру, так как она для своего собственного сгорания содержит слишком мало кислорода, а приготовление ее относительно дорого.

В отношении способности к детонации он приближается к аммиачной селитре. Но он обладает весьма ограниченной удельной энергией, обнаруживаемой на практике при испытании в свинцовом цилиндре. Расширение получается около 110 см³.

Нитромочевина. Нитромочевина $CO \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HNO_3$, техническое приготовление которой стало возможно³ благодаря достигнутой в последнее время фабрикации в больших размерах мочевины из углекислого аммония, была рекомендована Шуази (Choisy)⁴ как примесь к взрывчатым веществам. По своим свойствам она приближается к азотнокислому гуанидину, кристаллизуется в виде белой соли (ромбические кристаллы)⁵ и немного растворима в воде и спирте. При нагревании до 140° она частично выделяет двуокись углерода, закись азота, нитрат аммония вместо с небольшим количеством циануровой кислоты⁶:



При дальнейшем нагревании образовавшийся азотнокислый аммоний распадается на воду и закись азота, остальная оставшаяся мочевиная—на угольную кислоту и аммиак.

По опытам автора, она теряет в весе, при нагревании до 75° в течение 14 дней 0,2%. При продолжительном нагревании до 180° она обнаруживает сильные явления разложения, но не дает вспышки еще при 360°. Зажигательным шнуром она не воспламеняется. К удару и трению она нечувствительна.

Прессованием под давлением 1500 кг/см² получается плотность 1,59, расширение в нормальном свинцовом цилиндре 260 см³.

Нитромочевина несколько легче детонирует, чем аммиачная селитра и азотнокислый гуанидин, но содержит слишком мало кислорода, чтобы конкурировать с аммиачной селитрой.

¹ Jousselin, C. r., 88, 1 86 (1880); Patard, там же, Hérisson—Lagarre, Mém. poudr. salp., 13, 321 (1905/06).

² Г. п. 22252 (1908). ср. также Ul'iani, г. п. 209431 (1907) (окисление дициандиамида царской водкой и обработка азотной кислотой и аммиачной селитрой).

³ Г. п. 294793 и 295075 (1914); ср. также Bosch, Z. f. Elektroch., 24, 368 (1918).

⁴ Фр. п. 342805 (1903).

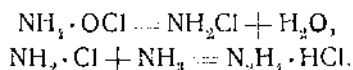
⁵ Marignac, «Recherches sur les formes cristallines etc.», Женева, 1855.

⁶ Pelouze, Lieb. Ann. 44, 106 (1842); Wiedemann, Dissertation, Берлин, 1847; J. f. pr. Ch., 43, 271 (1847).

Азотнокислый гидразин¹. Из двух солей гидразина заслуживает внимания как взрывчатое вещество только простая кислая соль, так как лишь эта последняя достаточно постоянна.

По опытам автора, при продолжительном нагревании до 75° не получается никакого уменьшения веса, но обращает внимание незначительное увеличение веса, составляющее в 3/4 года около 0,7%.

Соль имеет формулу $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \end{array}$. Она реагирует с лакмусовой бумажкой, как сильная кислота. Получение гидразина производится, по Рашигу², нагреванием хлорноокислых солей с аммиаком, причем образуется монохлорамин как промежуточный продукт:



Азотнокислый гидразин, по Зоммеру (Sommer) (см. там же), имеет две точки затвердевания; стабильная форма затвердевает при 70,7°, лабильная (метастабильная) форма при 62,09. Бесцветная соль в плавленном виде неограниченно растворима в воде, так же как и азотнокислый аммоний. В плавленном виде она реагирует с металлами (цинк, медь и т. д.). Значительно энергичнее (с явлениями пламени), чем азотнокислый аммоний, и подобным же образом она относится к окисям, сульфидам, нитридам и карбидам. Эти энергичные реакции по Годкинсону (Hodgkinson) (см. там же) основываются на образовании азидов.

Взрывчатые свойства азотнокислого гидразина испытывались автором: к удару и трению он относительно чувствителен, а именно заметно чувствительнее, чем тетранитрометиланилин. Зажигательным пинуром он не воспламеняется. При нагревании до 360° он еще не вспыхивает, но детонирует от огня с сильным гремучим эффектом.

При прессовании под давлением в 3 000 кг/см² достигается плотность 1,64. В свинцовом цилиндре он дает расширение в 320 см³.

Таким образом азотнокислый гидразин не может идти в сравнение с аммиачной селитрой вследствие своей легкой реакционной способности и превращения в азотистоводородные кислоты, своей высокой цены и своей легкой детонируемости.

Этилендиаминдинитрат. Четвертый органический нитрат, этилендиаминдинитрат, был предложен как взрывчатое вещество Штелером (Stähler)³. По его формуле $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3 \end{array}$ он не содержит, как и

азотнокислый гуанидин, достаточного количества кислорода для своего сгорания.

Этилендиаминдинитрат представляет собою белую соль с точкою плавления 186°, очень легко растворяющуюся в воде и весьма гигроскопич-

¹ Cp. Curtius u. Jay, J. f. pr. Ch., 39, 27 (1889); Сабанеев, Z. f. anorg. Ch., 20, 21 (1899); Hodgkinson, J. soc. ch. ind., 32, 519 (1913); Sommer, Z. f. anorg. Ch., 86, 71 (1914).

² Ch.-Ztg., 31, 926 (1907); Ber., 40, 4580 (1907); 43, 1927 (1910); г. п. 192783 и 198307 (1906).

³ Г. п. 288240 (1915).

ную. Прессованием под давлением 1500 кг/см^2 получается плотность 1,49. Он сполен детонирует в нормальном свинцовом цилиндре от 2 г капсюля-детонатора и дает расширение 345 см^3 . Таким образом он легче детонирует, чем аммиачная селитра и азотнокислый гуанидин, из чего следует также, что он относительно чувствителен к удару и трению. Зажигательным шнуром он не воспламеняется и не вспыхивает при нагревании до 350° . При продолжительном нагревании до 75° он теряет в весе через 14 дней 0,38%, так что практически он химически постоянен. По сравнению с аммиачной селитрой не имеет никаких преимуществ, недостаток его—повышенная чувствительность.

Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества¹.

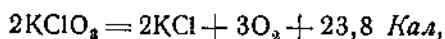
Хлор в соединениях кислорода с хлором играет ту же роль, как и азот в соединениях азота с кислородом. В противоположность азоту (см. стр. 99) хлор может быть использован в двух видах, а именно: как

остаток хлорноватой кислоты $—\text{O}—\text{Cl} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ и как остаток хлорной

кислоты $—\text{O}—\text{Cl} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$. Остаток хлорноватой кислоты соответствует по

строению остатку азотной кислоты.

Хлораты калия и натрия отличаются от соответствующих нитратов большим молекулярным весом и большей плотностью, меньшей теплотой образования и большей способностью к разложению. Но главное различие заключается в способности к экзотермическому разложению:



а следовательно, и в меньшей связанности атомов, для разъединения которых требуется меньший импульс, чем для азотных соединений. Поэтому хлораты в отличие от нитратов уже при одном только нагревании выделяют весь свой кислород.

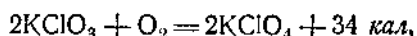
Разница особенно ярко выступает при сравнении солей аммония; в то время как хлорат аммония медленно разлагается уже при обыкновенной температуре, а при температуре $100—110^\circ$, так же как от удара и трения, разложение переходит во взрыв, азотнокислый аммоний, который разлагается тоже экзотермически, обнаруживает признаки медленного разложения только при температуре около 100° , а взрывчатого—лишь при температуре выше 300° ; разложения азотнокислого аммония, как следствия

¹ Литература: Blochmann, Der Bergbau, 18, № 47 (1905); Girard et Laroche, Mon. scient., 70, 217 (1909); Escalès, «Chloratsprengstoffe», Лейпциг, 1910; Witt, Sitzung-ber. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeil., 1910, стр. 61; Kedesdy, Sprengst. Waff. u. Mun., 7, 231 (1912); Le Sueur, J. ind. eng. ch., 6, 239 (1914); Spielmann, Z. f. d. Steinbr.-Berufsgen., 30, 35 (1915); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 83 (1916). Об английских взрывчатых веществах, ср. Arms a. explos., 9, 153 (1901); о французских взрывчатых веществах Corbin, «Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés», Париж, 1916.

механического воздействия, достичь весьма трудно. Поэтому хлорат аммония не только не может быть использован для технических целей, но даже его образование при применении хлоратов в качестве составных частей взрывчатых веществ должно быть исключено (см. стр. 285).

По тем же причинам чувствительность хлоратных взрывчатых веществ к механическому воздействию гораздо больше, чем у смесей азотнокислых солей, и задача производства хлоратных взрывчатых веществ наших дней заключается в том, чтобы найти вещество, которое превращалось бы само без остатка в газы и придавало бы взрывчатому веществу пластичные свойства, т. е. обволакивало бы частицы хлората таким образом, чтобы смесь стала бы менее чувствительна к ударам и трению.

Остаток хлорной кислоты более устойчив, чем остаток хлорноватой кислоты. Он представляет собою наиболее постоянную степень окисления хлора. Реакция



при одновременном обогащении кислородом молекул, экзотермична. При сравнении с хлоратом калия мы, следовательно, наблюдаем потерю энергии, которая в соответствующих взрывчатых веществах сказывается в том отношении, что последние менее чувствительны к химическому и тепловому воздействию, а также требуют для своей детонации более сильного импульса, чем хлоратные взрывчатые вещества.

Если снова сравнить соли аммония, то можно также констатировать, что перхлорат аммония не так легко разлагается, но зато и менее чувствителен к детонации, чем аммиачная селитра.

Основные материалы¹.

Хлорноватокалиевая соль (бертолетова соль) KClO_3 .

Хлорноватокалиевая соль, вследствие сильно взрывчатых свойств, которые она обнаруживает при смешении с органическими веществами, была предложена уже открывшим ее Бертолле (см. стр. 12) для замены калиевой селитры в черном порохе. Легкая взрываемость этих смесей от искры и пламени внешне придает им большое сходство с черным порохом. Большая чувствительность «хлоратного пороха» к теплоте и механическим воздействиям и вытекающая отсюда недостаточная безопасность в обращении, затем сильно разъедающее (образование ржавчины) действие твердых продуктов взрыва внутри канала орудия, препятствовали однако введению этого взрывчатого состава в качестве пороха², несмотря на многочисленные предложения. Даже в незначительных количествах, в каких хлорат калия применяется как примесь в средствах воспламенения, разъедающее действие сказывается заметным образом.

Лишь в новейшее время, после того, как была оставлена мысль о применимости хлоратного пороха, а также открытие капсюля-детонатора (см. стр. 21), который (для порохов) прежде должен был удовлетворять

¹ О свойствах хлоратов, ср. Wächter, J. f. pr. Ch., 30, 321 (1843). О фабрикации хлоратов ср. Lunge, «Handbuch der Sodaindustrie», т. III, стр. 564, Брауншвейг, 1909; затем Betts, Chem. a. met. eng., 15, 627 (1916).

² Ср. между прочим, Augendré, C. r., 30, 180 (1850); Abel, Ch. news., 14, 5 (1866); 24, 126 (1871); v. Römöckl, «Geschichte usw.», 2, 40 (1896); Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 117 (1903).

обязательному условию непосредственного воспламенения на открытом воздухе, и с введением электролитического способа приготовления, понизившего стоимость приготовления хлорноватокалиевой соли, хлоратные взрывчатые вещества нашли применение в подрывной технике в качестве взрывчатых веществ для горного дела.

Но стремление к полной замене селитры хлоркислородными соединениями и в настоящее время, даже при благоприятствующих условиях войны, не осуществлено. К этой же цели стремится основная химическая промышленность, так как таким путем для сельского хозяйства освобождается большое количество нитратов независимо от того, ввозятся ли они¹ или—в случае войны—производятся в стране². При производстве хлоратов электролитическим путем можно пользоваться неисчерпаемой по сравнению с углем силой воды.

Детонирующая способность от капсюля-детонатора взрывчатых веществ с хлоратом калия основывается на способности последнего к экзотермическому превращению аналогично аммиачной селитре³. В этой способности следует искать причину взрыва с тяжелыми последствиями, имевшего место 12 мая 1899 г. в Ливерпуле на заводе хлорноватокалиевой соли St. Helens United Alkali Co. В результате возникшего в одном из магазинов пожара сдетонировали большие количества (приблизительно 150 000 кг) хлората калия⁴, упакованного в бочки. Не исключено, что при этом пожаре часть хлората калия уже расплавилась прежде, чем последовала детонация. Происшедшее при этом выделение больших количеств теплоты разложения способствовало детонации.

Поэтому воспламенение хлоратных взрывчатых веществ зажигательным шнуром вместо капсюля-детонатора может иметь место лишь в случае крайней необходимости, и если такой способ практикуется еще в настоящее время⁵, то его применение оправдывается лишь малым расходом энергии (неполная детонация) или безопасностью обращения.

Хлорат натрия NaClO_3 .

Наряду с хлоратом калия в последнее время применяется в возрастающих количествах и хлорат натрия, обладающий такими же взрывчатыми свойствами, как и хлорат калия. Получение хлората натрия из поваренной соли, практикующееся во всех странах независимо от иностранного рынка, благоприятствует применению его. Хлорат натрия при разложении выделяет несколько больше тепла, чем хлорат калия: 13,1 Кал в сравнении с 11,9 Кал на моль KClO_3 . По Жирару и Лярошу (Laroche) он разлагается при нагревании со взрывом и пламенем. Поэтому приготовленные из него хлоратные смеси несколько чувствительнее и вследствие повышенного процентного содержания кислорода, составляющего более чем шестую часть превращающихся в газы составных частей,—

¹ Для Соединенных Штатов ср. Munroe, Proc. U. S. nav. inst. 35, 715 (1909).

² Ср. Wichelha *WZ. f. ang. Ch.*, 22, 47 (1909); Witt, там же.

³ Ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2 178, C. r., 129, 927 (1899); *Mém. poudr. salp.*, 10, 280 (1899/1900); Lobry de Bruyn, *Z. f. ang. Ch.*, 1899, стр. 633; A. Dupré, *J. soc. ch. ind.*, 21, 217 (1902); Guttmann, *Ch. Z.*, 1, 253 и 404 (1 01/02).

⁴ Ср. Rep. insp. expl., 135 (1899); *Mém. poudr. salp.*, 10, 271 (1899/1900).

⁵ Ср. Meller, «Das Penkerische Zündverfahren», *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 11, 272 (1916).

сильнее, чем взрывчатые вещества с хлоратом калия. Но хлорат натрия более гигроскопичен, поэтому приготовленные из него взрывчатые вещества должны тщательно патронироваться в парафинированные оболочки

Перхлорат калия KClO_4 .

Хлорат натрия имеет большое значение как сырьевой материал для приготовления перхлората натрия электролитическим путем и затем из него—реакцией обменного разложения—перхлората калия.

Наряду с этим перхлорат калия получается также нагреванием хлората калия ¹ и при очистке чилийской селитры, которая для сельскохозяйственных целей или как материал для приготовления калиевой селитры, употребляющейся в производстве черного пороха, должна по возможности быть свободна от перхлората калия ². Содержание KClO_4 в чилийской селитре доходит до 4%.

Разложение перхлората калия ³ на кислород и хлористый калий носит эндотермический характер: $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2 - 7,8 \text{ Кал}$; поэтому смеси перхлората калия с невзрывчатыми составными частями черного пороха похожи на взрывчатые вещества с калиевой селитрой. Смесь перхлората калия с парафиновым маслом (85:15) дает, например, в свинцовом цилиндре Трауця лишь весьма незначительное расширение (60 см^3). Она ведет себя, как черный порох, в то время как соответствующая смесь с хлоратом калия (90:10) дает расширение в 220 см^3 . Но относительно высокое содержание кислорода допускает приготовление таких взрывчатых веществ, которые дают большие количества газа, чем черный порох и даже чем хлоратные взрывчатые вещества. Поэтому взрывчатые вещества с перхлоратом калия имеют несколько большее (около 10—15%) фугасное действие, чем эти последние.

Экономия в весе от перхлората калия по сравнению с хлоратом калия, вследствие большого содержания кислорода, составляет вследствие его более высокого молекулярного веса только около 5%, так что этим не компенсируется его более высокая цена.

К повышенной цене присоединяется трудная детонационная способность; оба обстоятельства имеют следствием то, что перхлорат калия обыкновенно не применяется во взрывчатых веществах, особенно аммиачноселитренных, как основание, но лишь как примесь (см. стр. 268, прим. 7 и стр. 280).

Значительно благоприятствует его применимости незначительная по сравнению с хлоратом химическая реакционная способность. Это свойство сказывается не только при химических взаимодействиях (кислоты и восстанавливающие вещества), но и при тепловых и механических воздействиях. Взрывчатые вещества с перхлоратами воспламеняются при более высоких температурах и менее чувствительны к удару и трению, чем хлоратные взрывчатые вещества (см. также стр. 321 и 322).

Перхлорат калия вместо хлората калия рекомендовал впервые Ниссер (Nisser) ⁴, а в новейшее время патентовались простые смеси перхлората

¹ См. литературу под сноской 1, стр. 309; затем Meyer, г. п. 330713 (1915).

² Ср. Lenz u. Bergmann, V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин 1903, 2, 394 (1904).

³ Ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 321.

⁴ Англ. п. 1934 (1865); 1375 (1868).

калия с ферро- и феррициановыми солями, как непосредственно взрывающиеся взрывчатые вещества ¹.

Перхлорат аммония NH_4ClO_4 .

Перхлорат аммония ², получающийся таким же образом, как и перхлорат калия (обменным разложением перхлората натрия и аммиачной селитры) ³, сам по себе взрывчат, как и хлорат калия. Разложение его происходит тоже/экзотермично. При этом он весьма сходен с нитратом аммония и содержит больше связанного кислорода, чем этот последний (34 против 20%), но менее, чем азотнокислые калий и натрий, хлорат и перхлорат калия и натрия. Так как перхлорат аммония, подобно азотнокислому аммонiu, сполна обращается в газы, то он дает более сильные взрывчатые вещества ⁴, заключающие больше энергии и вследствие более высокой плотности более бризантные, чем аммиачноселитренные взрывчатые перхлоратные вещества; по действию в свинцовых цилиндрах Трауця взрывчатые вещества превосходят хлоратные приблизительно на 70%. К механическим воздействиям перхлоратные взрывчатые вещества так же чувствительны, как и эти последние, а к тепловым несколько менее чувствительны, но чувствительнее, чем смеси с перхлоратом калия. Следовательно, и в данном случае имеется эндотермический процесс разложения перхлората аммония. В прессованном виде взрывчатые вещества с перхлоратом аммония относительно труднее детонируют.

Нобель ⁵ первый упоминает о перхлорате аммония ⁶, как о примеси взрывчатого вещества. Но первые настоящие взрывчатые вещества с перхлоратом аммония даны были лишь в 1895 г. Альвизи (Alvisi) ⁷, рекомендовавшим перхлорат аммония взамен применявшихся до тех пор в различных взрывчатых веществах окислителей. Из такого рода взрывчатых веществ готовились манляниты (Manlianite)—взрывчатые вещества, сходные с черным порохом, Cannel-coal powder ⁸—смесь с кеннельским углем, кремонит (Cremonite)—смеси с пикриновой кислотой, тринитрокрезол и их солями, кратиты (Kratite)—смеси с нитроглицерином и нитроцеллюлозой. Почти одновременно с Альвизи, Карльсон (Carlson) ⁹ применил в карльсонитах (Carlsonite) перхлорат аммония совместно с углем, древесной мукой, сахаром и углеводородами.

Перхлорат аммония при взрыве образует соляную кислоту, которая в рудниках вредна для здоровья. Поэтому, чтобы связать кислоту, прибавляют щелочные соли ¹⁰, особенно нитраты ¹¹, чем достигается одновре-

¹ Г. п. 177687 (1905).

² Ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 113 и 187; L'heure, Mém. poudr. salp., 12, 16 (1903/04); Dautriche, там же, 14, 209 (1906/07).

³ Ср. также г. п. 309550 (1916).

⁴ Ср. Alvisi, Gazz. chim. ital., 31, I, 221 (1901); L'heure, Mém. poudr. salp., 12, 16 (1903/04); Carbonelli, L'industr. chimica, 10, 209, 225, 245 (1910).

⁵ Англ. п. 1471 (188).

⁶ О получении реакцией двойного обмена ср. г. п. 3 9550 (1916).

⁷ Gazz. chim. ital., 29, I, 121, 399 и II, 64, 478 (1899); V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 467 (1904); ср. также англ. п. 9190 и 25838 (1898).

⁸ Ср. также бельгийский п. 148184 (1900).

⁹ Г. п. 94516 (1896); англ. п. 10362 (1897); норвежск. п. 5403 (1896).

¹⁰ Marin, бельгийск. п. 140233 (1899).

¹¹ Фр. п. 370813 и 370899 (1906); швейцарск. п. 38593 (1906).

менно с обезвреживанием рудничного воздуха повышенная антигризучность вследствие образования щелочных хлоратов. Карбонелли (Carbonelli)¹ предложил для связывания соляной кислоты марганец и его соли. Но эти разжиженные или эндотермически разлагающиеся смеси уменьшают взрывчатую силу.

Органические хлораты и перхлораты.

Вполне естественная мысль ввести в технику в качестве взрывчатых веществ органические соли хлорноватой и хлорной кислот вместо смесей неорганических хлоратов и т. д. с органическими веществами послужила причиной многочисленных предложений и опытов в этом направлении. Такого рода соли должны быть вследствие своих молекулярных связей значительно бризантнее и сильнее, чем весьма несовершенные смеси. Поэтому органические соли хлорноватой и хлорной кислот частично испытывались в качестве ударных составов (см. стр. 333), но до сих пор не нашли применения. Кроме того эти соли в большинстве случаев легко распадаются и поэтому мало постоянны. Так как сверх того доступность основных исходных материалов,—имеются в виду главным образом амидосоединения,—играет некоторую роль, то выбор ограничен настолько, что в литературе до сих пор упоминались лишь немногие соли. Из них имеют некоторое значение прежде всего лишь соли этилендиамина², дициандиамида³ и особенно гуанидина⁴ вследствие относительно легкой доступности. Но лишь о перхлорате гуанидина⁵ можно говорить, как о практически применяемом взрывчатом веществе.

Эфиры хлорноватой и хлорной кислот⁶.

Эфиры хлорноватой и хлорной кислот, которые равным образом должны были быть очень сильными взрывчатыми веществами, очевидно, еще значительно менее стабильны, чем настоящие соли, так что эти соли представляют лишь теоретический интерес.

Были испытаны также металлоорганические соединения хлорноватой и хлорной кислот в качестве взрывчатых веществ, в особенности как ударные составы для капсюлей-детонаторов (см. стр. 335).

Общий состав и свойства.

Главный недостаток, как уже было сказано выше, всех хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ заключается в их чувствительности к тепловым и механическим воздействиям. Поэтому при производстве их внимание было в первую очередь направлено если не на полное, то на возможное ослабление этого недостатка. Это удастся лучше всего при дополнительном введении именно таких компонентов, которые

1) мало реакционно способны,

2) совершенно невзрывчаты или слабовзрывчаты,

¹ Фр. п. 409684 (1909).

² Stahler, г. п. 288114 и 290999 (1915).

³ Rintoul, Beckett и другие, англ. п. 14706 (1915).

⁴ Marckwald, г. п. 309297 (1916).

⁵ О свойствах других солей (анилина, нитроанилина, фенилендиамина), ср. Spallino, Ann. chim. appl., 1, 435 (1914); о солях гидразина ср. Salvadori, Gazz. chim. ital., 37, II, 32 (1907); Turrentine, J. am. ch. soc., 37, 1122 (1915).

⁶ Ср. Escales, «Chloratsprengstoffe», стр. 195, Лейпциг, 1910; Stettbacher, Z. f. ang. Ch., 32, I, 271 (1917).

3) не вступают в реакцию с основным веществом даже при продолжительном хранении от действия тепла или влажности,

4) делают взрывчатые вещества мягкими и пластическими тем, что обволакивают хлоратные частицы,

5) при хранении и перевозках взрывчатых веществ не отделяются выпотеванием или выкристаллизацией.

Первому требованию не удовлетворяли употреблявшиеся ранее вещества вроде серы, угля, сахара, железистосинеродистого и железосинеродистого калия и т. д., представители ¹ которых входили в непосредственно детонирующие, опасные для обращения, хлоратные пороха. Так, порох Бертолле (см. стр. 12), подобный черному пороху, а также «белый» или германский порох [Teutonit Ожандра (Augendre) ²] состояли из

2 частей хлората калия,
1 части сахара,
1 » желтой кровяной соли.

Это требование осталось неудовлетворенным даже при замене серы в порохсах Бертолле ее соединениями, а в порохе Ожандра—при замене сахара крахмалом, опилками, разными целлюлозными веществами, а также при употреблении, по предложению Дезиньоля и Кастеляца (Castelholz) ³, пикратов калия и при частичной замене хлората калия бихроматом калия и азотнокислыми солями. Это удалось лишь тогда, когда вместо вышеуказанных веществ стали применять флегматизирующие пластичные вещества. Холл (Hall) и Уэльс (Wells) ⁴ употребляли каучук, Холм (Halm) ⁵—спермацет и Оливер (Oliver) ⁶—воск, сало и смолу.

Шпренгель первый указал на пригодность жидких ароматических соединений (см. стр. 344, прим. 8). Позже Валенберг (Wahlenberg) ⁷, Чирнер (Tschirner) ⁸ и др. применяли вообще ароматические нитро-соединения.

Вигорит Бьёркмана (Björkmann) ⁹ содержал органические нитраты, кинетит Петри (Petry) и Фалленштейна ¹⁰—нитробензол, нитроцеллюлозу и желатину.

Чирнер ¹¹ указал на пригодность дегтя, который позже в пиродиа-лите Тюрпена (Turpin) ¹² явился компонентом смеси, пригодной как взрывчатое вещество.

¹ О других упомянутых предложениях ср. Girard и Laroche, там же, стр. 233; Escalès, «Chloratsprengstoffe», стр. 76.

² С. г. 30, 179 (1850); ср. также Dingl. р. J., 115, 379 (1850); Wagn. Jahresber., 6, 209 (1860); Pohl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 41, 634 (1860); Hudson, Ch. news, 4, 105, 149 (1861).

³ Англ. п. 3469 (1867).

⁴ Англ. п. 1062 (1863).

⁵ Англ. п. 960 (1867).

⁶ Англ. п. 1800 (1869).

⁷ Англ. п. 2422 (1876).

⁸ Г. п. 15508 (1830); англ. п. 447 (1880).

⁹ Англ. п. 2459 (1875).

¹⁰ Г. п. 31786 (1884); англ. п. 10986 (1884).

¹¹ Там же, ср. также Evelyn-Liardet, англ. п. 19931 (1893); ам. п. 521021 (1894) (перхлорат совмест о со с олой и пикриновой кислотой).

¹² Англ. п. 2139 (1883); фр. п. 189426 (1888), 278789 (1893); Mém. poudr. salp., 2, 592 и 600 (1884—1889); Mon. scient., 53, 375 (1899); ср. также v. Stubenrauch, г. п. 952/8 (1896) и 104505 (1898).

Лёр (см. стр. 326) вновь ввел парафин, которым ранее пользовались Гимли (Himly) и Трютшлер фон-Фалькенштейн (Trütschler von Falkenstein) ¹.

Кроме парафина, употреблялись как примеси стеариновая кислота ² и декстрин, наряду с углекислым натрием ³, а также другие органические вещества.

Все указанные предложения относятся к взрывчатым веществам, которые не взрываются от соприкосновения с огнем. Но все взрывчатые вещества с подобными примесями сравнительно слабы. Поэтому предложение Стритом ⁴ смесей с низкой точкой плавления из ароматических нитросоединений, надлежащим образом введенных, означало собой большой шаг вперед; и, действительно, ему удалось получить сильные и относительно малочувствительные взрывчатые вещества. Взрывчатые вещества Стрита, вошедшие в практику в качестве флегматизаторов, содержат рициновое масло. В настоящее время по месту своего производства в Шедде в Верхней Савойе, они носят название шеддитов. Это наименование первоначально употреблялось в Англии.

Вместо употребленных Стритом смесей масел с простыми и сложными нитросоединениями (пикронитронафталин, пикроазобензол) Вонне (Wonne) ⁵ предложил консистентные жирные кислоты, Жирар—масла, обращенные в консистентное состояние мылами ⁶, а также упомянутые на стр. 202 низкоплавкие молекулярные смеси ароматических нитросоединений ⁷ без примеси масел; Карльсон ⁸ предложил смеси нитро- и азосоединений с нитрованными смолами и мукой, в то время как Томас (Thomas) ⁹ применил смеси нитротолуолов, тоже без примеси масел, но частично с нитроклетчаткой в желатинированном виде. Затем в патентной литературе указаны животные жиры, как-то: свиной жир и упомянутое уже сало (во взрывчатом веществе себомит, см. также стр. 323) ¹⁰; далее указаны как примеси нефтепродукты наряду с парафином ¹¹ и вазелином ¹². Смеси, содержащие пикриновую кислоту, перечисленные в соответствующей патентной литературе, не удовлетворяют третьему из вышеперечисленных условий.

¹ Г. п. 19432 и 23258 (1882); англ. п. 1969 (1882); Dingl. p. J., 253, 345 (1885).
² Le Maréchal, фр. п. 167943 (1885); Liouville, Mém. poudr. salp., 2, 628, (1884—1889).

³ Nobel, англ. п. 6431 (1896).

⁴ Г. п. 100522 (1897); англ. п. 9970 и 13724 (1897) (применение нитро- и азосоединений, растворимых в маслах); фр. п. 267407 (1897); г. п. 100523 (1897) (применение азобензолов, растворимых в минеральных маслах); г. п. 117051 (1898); англ. п. 12761 (1898) (применение нитросоединений совместно с нитроглицерином, нитроцеллюлозой, пикратом анилина); г. п. 118102 (1898); англ. п. 12760 (1898) (применение сульфурированных масел); добавление к фр. п. 267407 от 24 авг. 1897; англ. п. 24463 (1898); добавление к фр. п. 26740 от 24 мая 1898 г. (замена нитросоединений пеком и смолой).

⁵ Г. п. 124237 (1900).

⁶ Г. п. 119593 (1900); англ. п. 214 (1900).

⁷ Англ. п. 6045 (1905).

⁸ Шведск. п. 30530 и 30531 (1910); англ. п. 5737 (1910); ам. п. 1038847 и 1043042 (1912).

⁹ Англ. п. 8746 (1905); ам. п. 826389 (1905); фр. п. 359562 (1905).

¹⁰ Louis, англ. п. 4372 (1905).

¹¹ Louis, фр. п. 418675 (1910); англ. п. 12246 (1911).

¹² Steele, англ. п. 22095 (1910).

Большим недостатком этих пластических хлоратных взрывчатых веществ является то обстоятельство, что вследствие химического изменения масел и жиров, затем выкристаллизации некоторых составных частей и других причин эти взрывчатые вещества теряют с течением времени свою пластичность, слеживаются (твердеют)¹, что влечет за собой ослабление способности детонировать (см. стр. 197). Особенно сильное слеживание (отвердевание) можно наблюдать в составах, содержащих легкоплавкие или жидкие примеси (нитросоединения, парафин и т. д.) или же во взрывчатых веществах с перхлоратом аммония, к которым подмешаны гигроскопичные соли (натриевая селитра). Для устранения этого недостатка были, между прочим, предложены среди других примесей пробковая мука² и кизельгур³. Если слеживание приводит к затвердеванию труднозастывающих веществ (смеси с нитросоединениями и пр.), то это можно предупредить таким образом, что перед патронированием готовая смесь продолжительно вылеживается (см. стр. 319).

Были сделаны попытки увеличить детонационную способность прибавлением некоторых примесей (возбудителей); в качестве подобных примесей предлагались окислы металлов⁴, марганцевокислый калий⁵, хлористая медь⁶, а для взрывчатых веществ с перхлоратами калия и аммония—хлорат калия, который уже в весьма незначительных количествах, от 0,005 до 1%, должен оказывать действие; при этом чувствительность взрывчатых веществ к тепловым и механическим воздействиям заметно повышается.

Слеживание ослабляется в хлоратных взрывчатых веществах превращением их в зернистое состояние одновременно с обработкой их вместе с вяжущими веществами, но это не удовлетворяет четвертому условию. Если для них исключена возможность обращения в пылеобразное состояние (см. стр. 285), то они трудно воспламеняются от огня. Этот способ изготовления хлоратных взрывчатых веществ испытывался неоднократно, причем Чирнер⁷ при зернении употреблял гумми и смолы. Гимли и Трютшлер фон-Фалькенштейн (см. выше)—парафин, каучук, асфальт, пек, Ганнан (Hannan)⁸—тоже парафин, смолу и другие вещества, Лит (Lyte) и Леваль (Lewall)⁹, а также и Шнебелин (Schnebelin)¹⁰—крахмал, фон-Браук (v. Brauk)—воск (карнаубский)¹¹, смолу, разные виды гумми¹². Эти предложения были практически использованы в употреблявшемся в САСШ комет- (Komet)¹³ порохе и в вошедших в последнее время в употребление в Германии и Англии хлоратных взрывча-

¹ Ср. Lheure, *Mém. poudr. salp.*, 13, 144 (1905/06); Dautriche, там же, стр. 282, 14, 31, 33 (1906/07); 15, 140 (1909/10); затем там же, 14, 194, 224 (1906/07) (причины).

² Фр. п. 458547 (1912).

³ Г. п. 31301 (1918).

⁴ Ср. сноску 6, стр. 326.

⁵ Ср. сноску 4, стр. 317; Wunge, г. п. 303289 (1917).

⁶ Г. п. 183355 (1905).

⁷ Англ. п. 3846 (1880).

⁸ Англ. п. 4846 (1882).

⁹ Англ. п. 1379 (1884).

¹⁰ Англ. п. 9359 (1892).

¹¹ Г. п. 53420 (1889).

¹² Г. п. 57742 (1889); англ. п. 5027 (1891).

¹³ Ср. Guttman, *Dingl. p. J.*, 265, 277 (1837).

тых веществах Стиля (Steele) ¹. Порох комет состоял из $\frac{2}{3}$ хлоратов калия и $\frac{1}{3}$ еловой смолы, а при приготовлении взрывчатого вещества Стиля, называемого в Германии порохом «силезия», а в Англии Colliery Steelite, употреблялась обработанная азотной кислотой смесь из смолы и крахмала (см. стр. 325). Пиродналит ², недавно предложенный Турпенем в качестве совершенно нечувствительного к огню взрывчатого вещества (см. стр. 314), содержит между прочим, хлорат калия и смолу, взятые в отношении 85:15.

Антигризутные хлоратные к перхлоратные взрывчатые вещества. Среди хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ имеются антигризутные сорта. Для получения этих сортов особенно подходящим является перхлорат калия, так как вследствие своей малой способности к реакциям может употребляться в смесях с аммиачной селитрой. Первым антигризутным взрывчатым веществом, содержащим перхлорат калия, был пермонит (см. стр. 328).

Хлоратные взрывчатые вещества Шпренгеля. По предложению Шпренгеля, опасность при обращении с хлоратными взрывчатыми веществами стремятся обойти тем, что смешивают составные части перед самым употреблением. Этот способ употреблялся при взрывных работах на постройке нью-йоркского порта, проведенных с помощью взрывчатого вещества рэкка-рокк ³ (смесь нитробензола с хлоратом калия), а также в прометее, недавно с успехом введенном во Франции (см. стр. 326), а равно употреблявшемся в Германии взрывчатом веществе медзянките (см. стр. 327) ⁴.

Упомянутым способом приготовления, применяемым для этих взрывчатых веществ, хорошо устраняется опасность производства вообще и транспорта, а не собственно опасность в обращении, например, при забивках шпуров и т. д. Но вопрос в том, действительно ли приготовление какого-нибудь взрывчатого вещества на месте потребления оправдывает себя с точки зрения горючая, если оно имеет место в широких пределах ⁵, особенно недостаточно надежно основательное смешение составных частей на месте потребления в той же степени, как это достигается при заводском производстве.

Производство. Производство хлоратных взрывчатых веществ отличается большой простотой, так как вследствие их особенностей тщательное смешение составных частей, как это имеет место при производстве черного пороха, совершенно излишне. Прибавлением флегматизаторов уменьшается детонационная способность, вследствие чего производство

¹ Ам. п. 799637 (1904). О взрывчатых свойствах ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 75, 181 (1909/10). О нитрофталевой кислоте, как примеси ср. Steele, Bower и Rößmann, англ. п. 14676 (1901); ам. п. 762447 (1903).

² Фр. п. 295664 (1900). О взрывчатых свойствах ср. Lheure, Mém. poudr. salp., 11, 53 (1901).

³ Ср. Divine, англ. п. 5584 и 5569 (1881); 5624 и 5625 (1883); г. п. 28969 и 29565 (1883); Gill, ам. п. 633929 (1901) (прибавка мраморной пыли); ср. также Gubányi «Das Rackarock-prengepulver», Будапешт, 1901.

⁴ Ср. также Кирсанов, п. 150113 (1901) и Fiedler, англ. п. 8101 и 23284 (1901) (хлорат и перманганат калия с терпентиновым маслом, нитробензолом и фенолом); Barthélemy, ам. п. 823326 (1905) (хлорат калия со смесью нитрованных жидких углеводородов и парафином).

⁵ Ср. также Woltersdorf, Z. d. oberöschl. berg- u. hüttenm. Vereins, 1912, авг.; Clückauf, 48, 895, 1528 (1912); Frh. v. Schleinitz, Z. d. oberöschl. berg- u. hüttenm. Vereins 1913, стр. 14; Z. f. Sch- u. Sprst., 8, 114 (1913); Clückauf, 49, 106 (1913).

этих взрывчатых веществ становится значительно более безопасным, при условии, что составные части смешиваются во влажном состоянии, а обработка веществ, способных к самовоспламенению, ведется отдельно. Ввиду изложенного хлоратные взрывчатые вещества имеют много преимуществ по сравнению с нитроглицериновыми и черным порохом. Кроме того, вследствие простоты производства и дешевизны исходных материалов цена их довольно низкая.

Измельчение хлоратов ¹ производится в быстро вращающихся мельницах системы «Эксельснор» (см. Гутман, «Die Industrie usw.», стр. 170), толчейных мельницах (дезинтеграторы, мельницы «Перилекс» и др.) ². Но при этом необходимо следить, чтобы с хлоратами не сме-

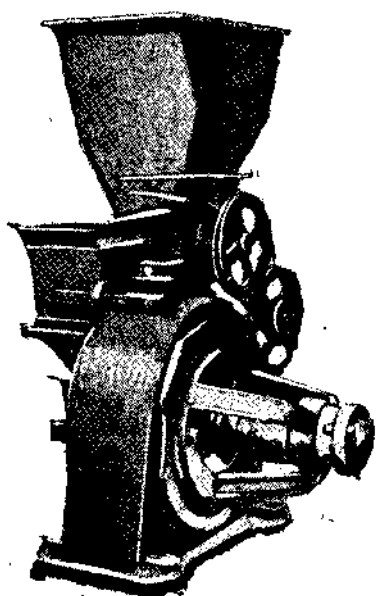


Рис. 71. Мельница Матадор для измельчения бертолетовой соли (внешний вид).

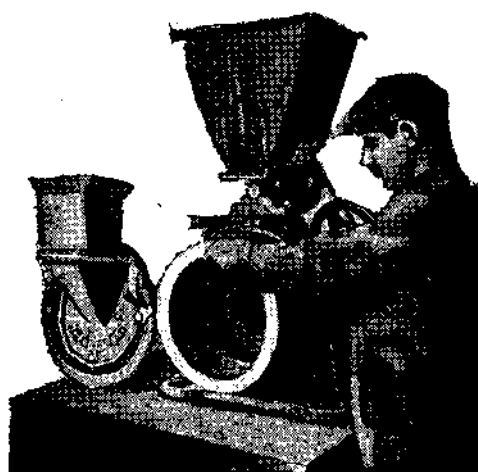


Рис. 72. Мельница Матадор для измельчения бертолетовой соли (внутреннее устройство).

шивались частицы органических веществ (смазка и пр.), так как в таком случае возможен взрыв. Новая конструкция такого типа мельницы, мельница «Матадор» Кирберга и Гильса в Гильдене под Дюссельдорфом, показана на рис. 71 и 72. Мельничная камера в этих мельницах состоит из стальных выступов, расположенных в нескольких concentрических кольцах, укрепленных на быстро вращающемся диске, и быстро вращающихся в промежутках concentрических цилиндрических решеток. Извне мельничная камера ограничена ситообразной решеткой и плотно (от пыли)

¹ Об измельчении других исходных материалов, см. Wiard, Ch. eng., 16, 449 (1917).

² О различных конструкциях см. Engelbrecht, Ch.-Ztg., 42, 150 (1918).

закрывается чугунной крышкой. Размалываемый материал насыпается через воронку, из которой он автоматически и равномерно подается внутрь мельничной камеры специальным приспособлением. В мельничной камере он захватывается выступами и отбрасывается на края решеток; таким образом он проникает через края решеток. Края сужаются с удалением от центра решеток, так что частицы материала становятся все тоньше по мере дальнейшего движения изнутри во-вне. Ситообразная решетка допускает выход через свои отверстия лишь частиц, имеющих вполне определенную (обусловленную) величину.

Сушка хлоратов и перхлоратов обычно производится в тех же механических установках, какие употребляются при сушке аммиачной селитры (см. стр. 288). При этой операции следует держаться тех же мер предосторожности, как и при размельчении (весьма важно удаление органических веществ).

При пластических взрывчатых веществах (шеддитах) ¹ смешивание ароматических нитросоединений с маслами, жировыми веществами и т. д. производится в нагретых двухстенных сосудах из эмалированного чугуна, причем температуру нагревания иногда, смотря по обстоятельствам, поднимают до точки плавления нитросоединений. В полученную смесь или жидкую массу сначала прибавляют деревянным шпателем необходимые примеси, а потом размельченные и просеянные хлораты. Эта смесь промешивается до тех пор, пока мелкие белые частицы хлората совершенно не исчезнут. После этого масса раскладывается на широких столах и скатывается в более или менее круглые зерна, причем мелких зерен получается больше, чем крупных. Мелкие зерна отсеиваются, а крупные прибавляются в небольшом количестве к следующей партии. Весовое соотношение испытывается несколько раз—до и после вальцовки.

При производстве взрывчатых веществ с перхлоратом калия смешивание сухих составных частей, как перхлорат, аммиачная селитра, антигризутные примеси и т. д., производится на тарелочных аппаратах (см. стр. 289), в то время как нитросоединения, как более опасные, смешиваются в механических мешалках системы Вернер-Пфлейдерера с соблюдением соответствующих предосторожностей (в обнесенных валами отдельных зданиях, машинные приводы во-вне). Лучше применять во избежание опасного трения аппараты для смешения с горизонтально расположенными валами, подшипники которых вынесены из аппарата, как это описано у Гутмана, «Die Industrie usw.», стр. 500.

Зернение состоит в том, что полученная масса несколько раз протирается в подогретом состоянии (30—35°) через сита.

Перед патронированием (пластических) взрывчатых веществ смеси дают 48 часов постоять, чтобы нитросоединения за это время успели затвердеть (см. стр. 316).

Самое патронирование шеддитов производится в деревянных формах с отверстием, соответствующим диаметру патронов, при помощи деревянного прибойника. Но такие сравнительно безопасные взрывчатые вещества, как шеддиты, можно также патронировать в (ручных) машинах, служащих для патронирования динамитов, причем не следует слишком

¹ Morin, Mém. poudr. salp., II, 22 (1901); Bergmann и Lenze в Escalles, «Chloratsprengstoffe», стр. 126 и 145.

спрессовывать состав, так как это могло бы вредно отразиться на способности смеси детонировать.

Пиродиалит Тюрпена, содержащий бертолетову соль и смолы, изготовляется патентованным способом (см. стр. 314 и 317), который заключается в обработке смеси 2½% спирта в особых барабанах со стеклянными шарами. Зернение пороха, силезия¹ состоит в том, что порошкообразная смесь, разложенная тонким пластом, орошается спиртом или иным нерастворяющим хлорат веществом при легком перемешивании. Зернение другим способом, как и вальцовка порошкообразного взрывчатого вещества, увлажнение водой, повторение вальцовки с добавочным подмешиванием порошкообразных веществ и т. д.², как это практиковалось раньше, во Франции (см. Гутман, «Die Industrie usw.», стр. 196), имеет для хлоратных взрывчатых веществ тот недостаток, что при высушивании увлажненной части на стенках аппаратов образуются корки, удаление которых представляет опасность.

При изготовлении хлоратных смесей следует избегать прямого смешивания хлората с легковоспламеняющимися составными частями. Далее, так как чувствительность к механическим воздействиям зависит от содержания хлората в смеси, следует строго придерживаться рецептуры, а самое смешивание производить достаточно тщательно. Если надлежащее перемешивание не достигнуто, необходимо соблюдать большую осторожность вследствие легкой взрываемости хлоратных смесей при механической обработке. Чтобы контролировать достаточность перемешивания смеси, во Франции применяется окрашивание смеси красящими веществами (см. стр. 324). Первым требованием при производстве хлоратных взрывчатых веществ является полнейшая чистота. Сосуды и приборы должны содержаться в чистоте. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что деревянные части аппаратов, одежда рабочих и мусор в мастерских³ вследствие впитывания хлоратной пыли становятся очень опасными в пожарном отношении. Особенно легко впитывается вследствие своей гигроскопичности пыль хлората натрия⁴. Поэтому необходимо время от времени (через полгода) основательно промывать все аппараты⁵.

Продукция. Увеличение спроса на хлоратные взрывчатые вещества нагляднее всего можно проследить по увеличению производства шеддита с начала настоящего столетия. В то время как⁶

в 1904 г. производство равнялось 410 000 кг.,

оно поднялось

в 1906 г. до 1 200 000 кг

» 1908 » » 1 700 000 »

За это же время, по данным Жирара и Лярош, производство шеддитов из хлората калия постоянно уменьшалось за счет увеличения производства

¹ Frh. v. Schleinitz, г. п. 183329; ср. также Escalés, «Chloratsprengstoffe»; стр. 143. О получении «нитровой» смеси см. см. (Harz-Mehl-Gemisch) ср. ч. п. 22153 (1902); затем англ. п. 7719 (1911).

² Hoynes, г. п. 288113 (1914).

³ Ср. Morin, Мém. poudr. salp., II, 34 (1901).

⁴ Ср. Dautriche, Мém. poudr. salp., IV, 26, 29, 191 (1906/07).

⁵ Ср. Dautriche, т. м. же, IV, 124 (1909/10).

⁶ Girard и Laroche, там же, стр. 222.

последних из хлората натрия. В Германии, Бельгии, Греции, Италии, Швейцарии и Тунисе было изготовлено:

Г о д ы	Шеддита из	
	хлората калия кг	хлората натрия кг
1904	187 500	62 500
1905	431 500	123 000
1906	222 500	284 400
1908	126 250	650 000

Во Франции изготовлено шеддита (из хлората калия):

в 1905 г.	200 000 кг
» 1910 »	981 450 »
» 1912 »	1 200 000 »

в то время как расход других взрывчатых веществ из хлората калия

в 1910 г. составлял ¹ 50 725 кг

В Англии ² расход взрывчатых веществ на основе хлоратов и перхлоратов

в 1909 г. равнялся	130 350 кг.
» 1911 »	89 110 »

Производство хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ во всех странах во время войны значительно увеличилось, во-первых, потому, что спрос на взрывчатые вещества вообще повысился, но главным образом потому, что хлораты и перхлораты были призваны заменить в горной промышленности и сельском хозяйстве важные для военных целей и сельского хозяйства нитраты. Так, производство перхлората аммония в Англии выразилось во время войны в 50 т в неделю ³.

Малая безопасность хлоратных взрывчатых веществ в обращении предусматривается в Германии различными постановлениями и правилами ⁴.

Свойства (см. также стр. 313 и след.). Хлоратные взрывчатые вещества в отношении опасности в обращении занимают среднее место между динамитами и аммиачноселитренными взрывчатыми веществами, но ближе подходят к первым по чувствительности к механическим воздействиям. Сравнительно с черным порохом разница в этом последнем

¹ Ср. Mém. poudr. salp., 16, 225 (1911/12).

² Ann. rep. insp. explos., 34, 79 (1909); 37, 82 (1911).

³ J. soc. ch. ind., 38, 368 R. (1919).

⁴ Z. f. d. Steinbr.-Berufsgen., 30, 13 (1915); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 337 (1916); 13, 435 (1918); Rundsch. d. preuss. Min. f. Handel u. Gew., перепечатано в Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 56 (1915).

свойстве выражена еще сильнее, но они имеют то преимущество перед черным порохом, что труднее воспламеняются пламенем и искрой. В сравнении с бездымным порохом они имеют преимущество в отношении трудной воспламеняемости.

Хлоратные взрывчатые вещества воспламеняются концентрированной серной кислотой вследствие действия освобождающихся высших окислов хлора на органические вещества. Однако взрыв происходит в этом случае только при таких смесях, которые воспламеняются от огня.

Признаками безопасности в обращении хлоратных взрывчатых веществ является прежде всего то, что они не воспламеняются пинцетом и что детонация, вызванная ударом падающего груза или ружейной пулей, не распространяется на соседние слои. В последнем отношении играет большую роль, конечно, устройство заряда, род упаковки и т. д. Было установлено как *Commission des substances explosives*, так и *Militärversuchsanstalt*, что при свободно насыпанном шеддите типа 60^{bis} передача от удара на открытом воздухе не имеет места, и кроме того последним учреждением установлено, что взрывчатое вещество в патронах не взрывает от удара ружейной пули, но что пуля вызывает детонацию больших количеств непатронированного (набитого) взрывчатого вещества.

Но, с другой стороны, как упомянуто на стр. 316, недостаток пластических хлоратных взрывчатых веществ состоит в том, что они уже при легком спрессовании и хранении становятся значительно менее чувствительны к воспламенению капсюлем-детонатором.

Чувствительность хлоратных взрывчатых веществ при трении между твердыми предметами, относительно велика. В этом отношении они почти не отличаются от динамитов, более того, они отчасти чувствительнее, чем последние. Они воспламеняются при обыкновенной температуре от трения между деревянными поверхностями. При повышенных температурах (50—60°) хлоратные взрывчатые вещества детонируют от удара деревянным молотком по железу. Напротив, их сопротивление в отношении к тепловым воздействиям значительно больше, чем нитроглицериновых веществ, воспламеняющихся ниже 200°, в то время как температура вспышки шеддитов 250—260°.

В отношении постоянства при хранении хлоратные взрывчатые вещества, если выполнено третье условие, превосходят нитроглицериновые взрывчатые вещества. Разложение исключено и при многолетнем хранении. К воде вследствие своих жирных свойств хлоратные взрывчатые вещества относительно устойчивы.

Взрывчатые вещества с перхлоратом калия несколько менее чувствительны к удару и трению, чем хлоратные взрывчатые вещества, в то время как смеси с перхлоратом аммония одинаковы с этими последними (ср. это с чувствительностью к нагреванию—стр. 310 и 312).

По фугасному действию¹ хлоратные взрывчатые вещества стоят ниже динамитов и аммиачноселитренных взрывчатых веществ, но подходят вследствие своей большой плотности, ближе к последним, чем к черному пороху, который они в этом отношении превосходят (см. также стр. 311). Скорость детонации меньше, чем у аммиачноселитренных

¹ О сравнении хлоратных и нитратных смесей, ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 325. Об опытах взрывания, ср. Spielmann, Z. f. Sch- u. Sprst., 11, 131 и 221 (1916); Gary, Z. f. d. Steinbr.-Beruissgen., 31, 17 (1916); Söllinger et, там же, стр. 45.

взрывчатых веществ. Она составляет для шеддита 60^{bis} при плотности 1,3—3 000 *м/сек*, для аммиачноселитренных взрывчатых веществ сходного состава при плотности 1,10—4 000 *м/сек*.

Плотность шеддитов в непрессованном состоянии около 1,5, однако, прессованием можно достигнуть плотности выше 1,9, а при взрывчатых веществах с перхлоратом аммония выше 1,45. Но в обоих сортах получают отказы, если плотность прессования превосходит 1,30¹. Поэтому обычная плотность патронирования хлоратных шеддитов—1,30, предельная плотность «шеддита тип 60, 4-го образца» (см. стр. 324) (Cheddits Typ 60, 4. Formel)—1,45; для хлоратных взрывчатых веществ не содержащих нитросоединений она еще ниже². По Дотришу³, непрессованное взрывчатое вещество с перхлоратом аммония (шеддит типа В) детонирует еще от 0,3 г капсюля-детонатора при плотности 0,6—0,9. Для плотности 1,3 необходим капсюль 1,5 г, при 1,46 взрывчатое вещество не детонирует уже от 3 г капсюля-детонатора. Плотность взрывчатого вещества «силезия»—около 0,8. Это взрывчатое вещество и сходный с ним по составу пиродиазит⁴, а равно и себомит⁵, не достигают силы и особенно бризантности шеддитов.

Безопасность перевозок. Сильно уменьшенная чувствительность сравнительно с прежними хлоратными смесями и трудная воспламеняемость шеддитов пламенем и горящим зажигательным шнуром дали повод ж.-д. ведомствам различных стран допустить эти взрывчатые вещества, равно как и аммиачноселитренные, к перевозке по железным дорогам в неограниченных количествах. Но в Германии это решение было принято на основании детальных опытов⁶. Согласно германской ж.-д. инструкции от 23 декабря 1908 г., хлоратные взрывчатые вещества должны сдаваться местами не более 200 кг и лишь тогда, когда они отвечают специально поставленным требованиям⁷.

Во Франции (распоряжение от 2 мая 1904 г.) и Англии (распоряжения за сентябрь и октябрь 1900 г.) шеддиты допущены к перевозке при соблюдении тех же условий, что и для черного пороха, в то время как в Швейцарии (распоряжение от 14 июля 1904 г.)—в неограничиваемых количествах, как обыкновенный товар и посылки большой скорости.

Специальные составы⁸.

а) Хлоратные взрывчатые вещества.

Шеддиты⁹, поступающие на рынок в виде круглых зерен, спатронированных в патроны, в настоящее время изготавливаются по преимуще-

¹ Dautriche, C. r., 143, 643 (1906).

² Ср. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 223 (1909/10).

³ *Mém. poudr. salp.*, 14, 219 (1906/07).

⁴ Ср. Lheure, *Mém. poudr. salp.*, 11, 53 (1901).

⁵ Ср. *Mém. poudr. salp.*, 13, 280 (1905/06); 15, 137 (1909/10).

⁶ Ср. Bergmann и Lenze, там же.

⁷ «Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen gemäss Anlage C, I, a) der Eisenbahnverkehrsordnung», Берлин, 1909.

⁸ О номенклатуре и составе взрывчатых веществ, допущенных в Германии к перевозке по железным дорогам, ср. «Deutscher Eisenbahn-Gütertarif», ч. I отд. А от 1 янв. 1912 г., дополн. VII, Берлин, 1915.

⁹ О свойствах, ср. мнение Eschweiler, Vortmann и Münch у Bravetta, *Z. f. Sch.- u. Sprst.*, 1, 125 (1906) и Escales, «Chloratsprengstoffe», стр. 150.

ству с хлоратом калия и хлоратом натрия. Состав ¹ этих взрывчатых веществ следующий:

	«Тип 41» нового образца, ‰	«Тип 60» старого образца, ‰	Тип 60 ² нового образца, ‰	Тип 60 N ³ нового об- разца, ‰
Хлорат калия	79	80	79	—
Хлорат натрия	—	—	—	75
Динитротолуол	—	2	15	19
Нитронафталин	15	10	1	1
Касторовое масло	6	8	5	5

Из этих сортов оба первые малоупотребительны.

Во Франции ⁴ состав шеддитов, изготовляемых с 1903 г. государственными заводами под маркой «Тип 0», неоднократно изменялся:

	Взрывчатое вещество «0, № 1» ⁵			Взрывчатое вещество «0, № 2» ⁶		«№ 5» ⁷ , ‰
	тип 41, ‰	тип 60, ‰	тип 60bis, ‰	— ‰	«изменен- ное (4-го образца), ‰	
Хлорат калия	80	80	80	75	79	—
Хлорат натрия	—	—	—	—	—	79
Пикриновая кислота	—	2	—	—	—	—
Динитротолуол	—	—	2	19	15	16
Нитронафталин	12	12	13	1	1	—
Касторовое масло	8	6	5	5	5	5

Тип 60bis введен взамен «типа 60», не изготовляемого больше.

«Тип 0, № 2, измененный» имеет тот же состав, как и вышеупомянутый «тип 60 нового образца». Он занял место изготовлявшегося прежде «типа № 2».

Французские хлоратные взрывчатые вещества для лучшего отличия, а равно более легкого установления надлежащего смещения частиц хлората (см. стр. 320), окрашиваются смесью оленовой кислоты и крася-

¹ О безопасности при перевозке, ср. Bergmann и Lenze, там же.

² Выпущен 8 янв. 1905 г.: Mém. poudr. salp., 13, *29 (1905/06). О взрывчатых свойствах, ср. Lheure, Mém. poudr. salp., 13, 144, 282 (1905/06).

³ О свойствах взрывчатых веществ, содержащих хлорат натрия, ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 26 (1906/07); 15, 122 (1909/10); 16, 66 (1911/12).

⁴ Journ. offic. от 31 окт. 1910 г.

⁵ Выпущен 9 сент. 1903 г.: Mém. poudr. salp., 12, *130 (1903/04). О свойствах взрывчатых веществ, ср. Morin, Mém. poudr. salp., 11, 22 (1911); Lheure, там же, 12, 117, 122 (1903/04); затем Girard и Laroche, там же, стр. 223.

⁶ О свойствах взрывчатых веществ с хлоратом натрия, ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 26 (1906/07); 15, 122 (1909/10); 16, 66 (1911/12).

⁷ О взрывчатых свойствах, ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 66 (1911/12).

щих веществ. В качестве краски применяется для «типа 0, № 1» и «№ 2»—нигрозин, для «типа № 5»—виктория-блау¹.

Во французских вурф-минах в 1915 г. в качестве разрывного заряда применялась смесь, состоявшая из

85% хлората калия,
10% динитротолуола,
5% воскообразного вещества.

Для приготовления подрывного материала в виде патронов весом 100 и 135 г во Франции во время войны употреблялся шеддит.

Взрывчатое вещество силезия также употреблялось в ряде многих сортов, в частности под названием марканит:

	Силезия			Colliery-Steelit (англ.) %
	Угле-силезия ² %	Iз %	IV ⁴ %	
Хлорат калия	80	85	70—72	72,5—75,5
Смола (обработанная азотной кислотой)	20	—	8—10	23,5—26,5
Смесь смола-мука (обработанная азотной кислотой)	—	15	—	—
Поваренная соль	—	—	18—22	—
Касторовое масло	—	—	—	0,5—1,5

Для пересылки (200 кг) на немецких железных дорогах порох силезия должен содержать не менее 4% нитрованной смолы. Поваренная соль в силезия IV должна денатурироваться парафиновым маслом в количестве 0,25%.

Английский Colliery-Steelit с 1913 г. снова исключен из реестра антигризутных взрывчатых веществ; стилит, во время войны в Италии применялся как разрывной заряд для ручных гранат. Его состав:

83,5% хлората калия,
2,5% крахмальной муки,
14,0% канифоли.

Кроме шеддитов французские государственные заводы⁵ изготовляли: окрашенное смесью масляной кислоты и парижской фиолетовой⁶ взрывчатое вещество Лёра⁷ под названием «тип 0, № 4» и состава:

90% хлората калия,
10% парафина

¹ Cp. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 17, 180 (1913/14).

² Об антигризутности, cp. Beyling, *Glückauf*, 45, 112 (1909).

³ О безопасности перевозки, cp. Lenze в сочинении Escales, «Chlorat-sprengstoffe», стр. 145.

⁴ Об антигризутности, cp. Ponnendorf в сочинении Escales, «Chlorat-sprengstoffe», стр. 146.

⁵ Journ. offic. от 31 окт. 1910.

⁶ Cp. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 17, 180 (1913/14).

⁷ Г. п. 203714 (1904); англ. п. 27166 (1904). О взрывчатых свойствах, cp. Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 212 (1909/10).

и взрывчатое вещество минералит, обозначаемое «тип 0, № 6», с 1911 г., изготовлявшееся в виде трех сортов следующего состава ¹:

	«Тип 0, № 6»		
	A %	B %	C %
Хлорат калия	90	90	89
Тяжелое нефтяное мас- ло	3	—	—
Вазелин	—	3	4
Парафин	7	7	5
Деготь (Teer)	—	—	2

«Тип 0, № 6 В» во время мировой войны употреблялся во Франции и Италии в отношении 85:15 в качестве заряда для ручных гранат и других огнеприпасов ближнего боя ², а с хлоратом натрия вместо хлората калия под названием «взрывчатое вещество S» — и для снаряжения вурф-гранат ³. Они заменяли шеддиты, так как для этих последних нехватало необходимых нитросоединений. Но такого рода взрывчатые вещества имеют тот недостаток, что они в высокой степени слеживаются (см. стр. 316).

Далее во Франции изготовляются:

Взрывчатое вещество прометей ⁴ (с 1906 г.) типа составов Шпренгеля под названием «тип 0, № 3» ⁵, состоящий из двух составных частей, смешиваемых лишь перед употреблением: окислителя (comburant) и горючего (combustible):

		Смесь		
		(a)	(b)	(c)
I. Окислитель* . .	хлорат калия . .	95	90	80
	перекись марганца	5	10	20
		(1)	(2)	
II. Горючее	нитробензол . .	50	60	—
	терпентинное мас- сло	20	15	—
	нефть	30	25	—

I и II компоненты смешиваются друг с другом в отношении 87:13. Взрывчатое вещество заменяет минный порох, который оно превосходит

¹ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 16, 211, 224 (1911/12) (состав и взрывчатые свойства).

² Ср. также Riehm, Z. f. ang. Ch., 32, I, 349 (1919).

³ Corbin, «Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés», Париж, 1916.

⁴ Jewlew, англ. п. 9535 (1897); фр. п. 263919 (1897). О взрывчатых свойствах, ср. Lheure, Mém. poudr. salp., II, 39 (1901); о составе, ср. Dautriche, там же, 15, 148 (1909/10).

⁵ Выпущен 9 июля 1906 г., по Mém. poudr. salp., 13, *60 (1905/06).

по взрывчатой силе, не достигая взрывчатой силы шеддитов. Чувствительность его к механическим воздействиям в смешанном виде такая же, как и у динамита.

В качестве средства воспламенения может употребляться или капсуль-детонатор или патрон из прессованного пороха¹.

Подобными же свойствами—в смысле общего состава—обладает и допущенный еще до 1914 г. в России юшкит², состоящий из

86,4% хлората калия,
6,5% парафина,
1,3% сахара,
4,8% нитробензола,
1,0% ультрамарина.

Применяющийся в Германии медзянкит³ (типа Шпренгеля) состоит из

90% хлората калия,
10% керосина;

именно, в патроны запрессовывается хлорат калия, напитываемый перед употреблением керосином. Он имеется и в виде готового смешанного взрывчатого вещества под маркой «медзянкит I»; в таком случае керосин должен иметь точку вспышки не ниже 30°, чтобы взрывчатое вещество удовлетворяло требованиям перевозки по немецким железным дорогам.

Сходен по составу барбарит, значащийся в реестре, как взрывчатое вещество, разрешенное в Германии для провоза по ж. д. лишь с известными ограничениями. Он состоит из 90—92% хлората калия, 10—8% высококипящих погонов нефти (вазелин) с температурой вспышки не менее 105° и началом кипения не ниже 242°.

Простого состава и взрывчатый хлорат (рашит II)⁴, который, как не содержащий нитратов, может служить для замены взрывчатых веществ (см. стр. 110), сходных с черным порохом. Он состоит из

66% хлората калия,
22% вещества, богатого углеродом
(целлюлозный пек),
12% связывающих веществ для
затвердевания (цемент),

¹ Ср. Dutriche, Mém. poudr. salp., 16, 59 (1911/12).

² Ср. Бокий, Горный журнал, 1914, стр. 90, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 392 (1916).

³ Laszcinski, r. n. 215202 (1909); 237225 (1910); австрийск. n. 56642 (1912); Ebeling, Berg.- u. hüttenm. Rundsch., 8, 185 и 199 (1912); Waff., Sprengst. u. Mun., 8, 168 (1913) (недостаточная антигризутность); Spielmann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 295 (1916) и затем там же, стр. 320; Күррег, там же, 12, 174 (1917) (опыты взрывания); 14, 299 (1919) (преимущества).

⁴ Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 320 (1916); Offermann, Z. f. d. Steinbr.-Berufsgen., 31, 92 (1916); Күррег, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 174 (1917). О чувствительности при забивке, ср. там же, 11, 79 (1917).

прибавляемых в виде водного раствора и затем затвердевающих. Поэтому смешивание достаточно безопасно. Взрывчатый хлорат употребляется в зерненном и прессованном виде.

Для увеличения детонационной способности хлоратных взрывчатых веществ прибавляли нитроглицерин и нитроклетчатку, в особенности при применении слабонитрованных ароматических соединений. Так, альбиты (альбит, веттеральбит, углеальбит) состоят из:

- 64 — 68% хлората калия,
- 2 — 13% нитро- и динитронафталина,
- 3 — 4% древесной муки
- 3% нитроглицерина совместно с нафталином и примесями, сообщающими антигризунность.

Кивит состоит из тех же веществ, но с 4% пироксилина вместо нитроглицерина; коронит—таков же по составу и содержит, как и фаворит, отчасти нитроглицерин (см. табл. на стр. 331).

Кроме того в продаже имеются еще корониты (например, для горных пород коронит X, X_к и 75₀), содержащие хлораты калия и натрия (вместе 65—80%) в различных соотношениях, причем при наличии хлората калия и нитроглицерина (1—5%) количество последнего тем больше, чем больше хлората калия и меньше хлората натрия входит в смесь.

В Австрии во время войны в качестве хлоратного взрывчатого вещества монопольно изготовлялся смешением вручную хлоратит, состоявший из

- 88% хлората калия,
- 12% антраценового масла.

Он обладал недостатками пластических взрывчатых веществ (см. стр. 316).

б) Взрывчатые вещества с перхлоратом калия.

Первоначально изготовленными в Германии и наиболее употребительными взрывчатыми веществами с перхлоратом калия являются пермонит и алькальзит; из них первый введен в Бельгии как антигризунное взрывчатое вещество (см. табл. на стр. 329).

Один сорт пермонита, употреблявшийся раньше в Англии, с 1913 г. не значится в реестре.

«Алькальзит В» отличается от «А» содержанием натриевой селитры и муки наряду с 50% перхлората калия.

Затем в Германии часто употреблялись:

персалит из

- не более 77% перхлората калия,
- не менее 4% аммиачной селитры,
- 10% тринитротолуола и соответствующего количества диинитротолуола

совместное с растительной мукой,

	Пермонит ¹				Алькальзит ²	
	I (Геш-тейнс-)	Веттер-	II для Бельгии (Веттер-)	Англин	I	A
	П р о ц е н т ы					
Перхлорат калия	32,5	32,5	24,5	31—44	28	55
Нитрат аммония	32,5	34,5	29,5	41—44	25	9
Нитрат натрия	7	—	—	—	30	—
Нитроглицерин	—	3	6	—	—	—
Тринитротолуол твердый	20	7	7	9—11	—	31
Тринитротолуол жидкий	—	—	—	—	—	5
Нитронафталин	—	—	—	—	11,5	—
Мука (злаков)	4	4	4	—	—	—
Древесная мука	3	3	3	2—4	—	—
Крахмал	—	—	—	9—12	2,5	—
					(картоф. мука)	
Смеси из {клея — 1 часть}	1	1	1	—	—	—
{глицерина — 7 частей}						
Хлористый натрий	—	15	25	—	—	—
Смола	—	—	—	—	2,5	—
Парафиновое масло	—	—	—	—	0,5	—

веттерперсалит¹ из

не более 35% перхлората калия,
25% ароматических нитросоединений,
6% нитроглицерина

совместно с растительной мукой, натриевой селитрой и другими солями.

Затем следуют допущенные с ограничением для перевозки на немецких ж. д.:

бомлит I, II и III, содержащие

34—60,8 частей перхлората калия,
до 24 » калиевой, натриевой и аммиачной
селитры,
20—25 » тринитротолуола,
2—4 » пироксилина

совместно с крахмалом, вазелином, касторовым маслом и нафталином;
далее

галалит, веттер-, колен- и гештейнсгалалит того же состава, как и персалиты, а также

гелит и перилит, содержащие еще 6% динитрохлоргидрина, и гелагон и перагон с 4—6% сплава цинка и алюминия.

Во время войны изготовлялись также перхлориты и леониты следующего состава:

¹ Cp. Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 294 (1915); 11, 413 (1916) (Verordnung d. k. k. Revierbergamts Brück от 8 окт. 1915 и Erl. d. k. k. Min. d. öffentl. Arb. от 21 апр. 1915 über Sicherheitsvorschriften).

² Bichel, фр. п. 356845 (1905). О безопасности перевозки, ср. мнение Eschweiler'a, между прочим, в сочинении Escales, «Chloratsprengstoffe», стр. 150.

³ Cp. Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 185 (1915).

	Гештейнс-перхлорит	Веттер-перхлорит			Гештейнс-леонит ¹ части	Неолеонит ¹	
		1	2	4		I	II
		П р о ц е н т ы					
Перхлорат калия	34	30	10	30	50—60	35	35
Аммиачная селитра	48	32	73,5	34	5—10	20	10
Натриевая селитра	—	—	5	—	—	—	3
Нитроглицерин	—	—	—	—	4	4	4
Динитротолуол	10	8	—	10	(желат.)	(желат.)	(желат.)
	(нитр. метани- тротолуол)				10—15	10	11
Динитронафталин	—	4	—	—			
Древесная мука	6	3	1,5	3	—	3	2
Растительная мука	—	—	—	—	5—10	4	5
Уголь	2	—	—	1	—	—	—
Хлориды щелочных ме- таллов	—	23	10	22	—	24	30
		(натрия)				(натрия)	

Наподобие леонитов составлены некоторые сорта астралитов.

В Германии во время войны, в 1915—1918 гг., вместо донарита, содержавшего нитроглицерин, по предложению автора, изготовлялось взрывчатое вещество под названием пердит для снаряжения ручных гранат; в качестве подрывного материала оно употреблялось в больших количествах и имело состав, аналогичный составу пниовита (см. стр. 294):

72% аммиачной селитры,
10% перхлората калия,
15% жидкого динитротолуола,
3% древесной муки.

Пердит, обладающий скорее свойствами аммиачноселитренных взрывчатых веществ, чем перхлоратных, не уступает донариту по фугасному действию в свинцовом цилиндре (380 см³) и значительно более постоянен при хранении, чем этот последний. По чувствительности к удару он был почти одинаков с ним.

В бельгийском реестре взрывчатых веществ SGP значится, кроме упомянутого уже на стр. 329 пермонита, называемого также «пермонит В», пульверит, содержащий

24 % перхлората калия,
30,5% аммиачной селитры,
7 % тринитротолуола,
6 % нитроглицерина,
0,5% коллодионного хлопка,
5 % муки,
18 % хлористого натрия,
7 % сульфата аммония,
2 % сульфата бария.

¹ Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 47, 709 (1916); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 298 (1916).

	Углекоронит ¹			Веттеркоронит		Гештейнскоронит ¹		Балдуит	Фаворит ¹			
	IV %	X %	XI %	16 %	19 %	— %	S %		A %	B %	C %	D %
Хлорат калия	31	64	66,5	62	60	—	—	78	65	65	65,5	67
Хлорат натрия	31	—	—	—	—	85	80	—	—	—	—	—
Нитроглиперин	—	4 (желат.)	4	—	—	—	—	4 (желат.)	—	3	—	—
Динитротолуол	7,5	—	—	7	8	5	10	14 (интр. метанитротолуол)	—	—	3	4
Динитронафталин	—	—	—	3	—	—	—		10	7,5	5	3,5
Нитронафталин	—	7	1	—	—	—	—					
Нафталин	—	—	4	1	—	5 (сырой антрацен)	—	—	—	—	—	—
Древесная мука	1	4	3,5	4	4	—	—	4	—	—	5	4
Растительная мука	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3	1 (куркума)	—
Уголь	—	—	—	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—
Парафин	3,5	2,5	2,5	—	—	5	5	—	0,5	0,5	—	—
Дегтярное масло	—	1,5	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Жировые вещества	—	1	1	—	—	—	—	—	0,5	—	0,5	0,5
Щелочные хлориды	26	16 (поварен. соль)	16	23 (камен. соль)	24,5	—	—	—	20	21	20 (хлорид натрия)	21 (хлорид калия)

¹ Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 47, 1709 (1916); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 298 (1916); Söllinger, Z. f. d. Steinbr.-Berufsgen., 31, 33 45 (1916); K ü p f e r, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 174 (1917) (опыты взрывания).

В английском списке (permitted list), кроме упомянутых уже на стр. 280 нитроглицериновых взрывчатых веществ, не значится каких-нибудь перхлоратных взрывчатых веществ.

В качестве заряда для ручных гранат (яйцевидных) в Германии во время войны употреблялось непосредственно воспламеняемое взрывчатое вещество под названием Mischpulver, состоявшее¹ из

12% перхлората калия,
5% алюминиевого порошка,
83% черного пороха.

в) Взрывчатые вещества с перхлоратом аммония.

Взрывчатые вещества с перхлоратом аммония не изготовлялись в Германии, но бельгийские ионкиты, предложенные Ионком (Yonck)², допущены к перевозке. Они имеют следующий состав:

	Ионкит		
	I ³ %	II %	III ³ %
Перхлорат аммония	20	15	25
Нитрат аммония	27	17,5	30
Нитрат натрия	27	30	15
Нитрат бария	6	10	—
Тринитротолуол	20	22,5	10
Хлористый натрий	—	5	20

Сорт, обозначенный в предыдущей таблице «III», вошел в бельгийский реестр как ионкит № 10, затем ионкиты «I» и «II» под названием Yonckite type brisant № 13 и Yonckite type antigrisouteuse № 10bis в новейшее время испытывались французской Commission des substances explosives³ и рекомендованы к введению.

Автор определил расширение в нормальном свинцовом цилиндре для ионкита I 285 см³, для ионкита II—245 см³, в то время как шеддит тип 60 нового образца дает 250.

Некоторые сорта шеддитов⁴ готовились также с перхлоратом аммония:

	Ш е д д и т		
	«Тип В» %	«Тип С» (бергит I) %	«Тип Р» %
Перхлорат аммония	82	50	61,5
Нитрат аммония	—	30	30,0
Динитротолуол	3	15	—
Касторовое масло	15	5	—
Парафин	—	—	8,5

¹ Ср. также Retemeyer, г. н. 300748 (1916).

² Бельгийск. п. 143499 и 143656 (1899); ср. также англ. п. 24511 (1903).

³ Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 17, 170 (1913/14).

⁴ Фр. п. 370813 (1906); швейцарск. п. 38593 (1906).

«Тип Р» употреблялся во время мировой войны во Франции и Италии для снаряжения огнеприпасов ближнего боя (вурф-мины и т. д.). Кроме того для той же цели в это время употреблялись для замены динитротолуоловых шеддитов с перхлоратом следующие смеси ¹.

	«Сн» или «86/14» %	«90/10» %	«Е» %
Перхлорат аммония	86	90	92
Парафин	14	10	8

Для тех же целей во время войны во Франции употреблялось взрывчатое вещество, сходное по составу с «типом С», в котором динитротолуол был заменен 9% парафина.

По исследованиям, поставленным Commission des substances explosives ² с этими взрывчатыми веществами, первое обладает большой силой, но относительно легко воспламеняется, образуя при детонации соляную кислоту. Не совсем устранено образование соляной кислоты и у второго взрывчатого вещества; кроме того оно иногда слеживается при хранении и относительно дорого.

В Швеции выпущено на рынок предложенное Наукгофом ³ пластическое взрывчатое вещество с перхлоратом аммония под названием террит. Оно содержит

43 % перхлората аммония,
28 % нитрата аммония,
27,8% «жидкого» три- или динитротолуола,
1,2% коллоидного хлопка.

Это взрывчатое вещество, по наблюдениям автора, давало расширение в нормальном свинцовом цилиндре 340 см³ и при гравиметрической плотности 1,67—скорость детонации 4700 м/сек. Вследствие своей пластичности и большой плотности (максимально равна 2,15) это взрывчатое вещество дает на открытом воздухе частые отказы. Поэтому к таким взрывчатым веществам был прибавлен нитроглицерин, и получилась следующая смесь ⁴:

35 — 45 частей перхлората аммония,
25 — 35 » нитрата натрия,
10 — 20 » нитроглицерина,
10 — 20 » нитротолуола,
0 — 5 » нитробензола,
0,5 — 2,5 » нитроклетчатки,
0 — 5 » опилок.

¹ О свойствах ср. Corbin. «Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés», Париж, 1916; Riehm e, Z. f. ang. Ch., 32, 1, 349 (1919).

² Ср. Dautriche, Mém. poudr. salp., 14, 192 и. 206 (1906/07).

³ Шведск. п. 30408 (1909); фр. п. 422727 (1910); ам. п. 1058891 и. 1061774 (1913); норвежск. п. 22053 (1910); англ. п. 26334 (1910).

⁴ Шведск. п. 40296 (1916); Adde, г. п. 313467 (1916).

Разрешенное прежде (в 1909 г.) в Англии в угольных копях взрывчатое вещество амазит¹, изготовленное в Бельгии, состояло из

32 — 36	частей	перхлората аммония,
29 — 33	»	нитрата натрия,
30 — 36	»	плодов миробаланового дерева, высушенных при 100°,
0,15 — 0,5	»	агар-агара,
0 — 3,5	»	влажности,

в то время как употреблявшийся часто во время войны английский бластин² содержит

60%	перхлората аммония,
22%	натриевой селитры,
11%	тринитротолуола,
7%	парафина.

В Германии во время войны взяты патенты³ на плавленные взрывчатые вещества с перхлоратом аммония по образцу аммиачноселитренных взрывчатых веществ (см. стр. 304), но они не нашли применения. Приготовление их и патронирование, без сомнения, опасны.

Другие взрывчатые вещества.

В рассмотренных выше классах взрывчатых веществ остается ряд смесей, классификация которых затруднительна, так как в них характер главных составных частей выражен нечетко или же они содержат особую примесь, сообщающую взрывчатому веществу специфические свойства. К таким взрывчатым веществам относятся:

- а) смеси ароматических нитросоединений с окислителями,
- б) алюминидные взрывчатые вещества,
- в) взрывчатые вещества (составы) Шпренгеля,
- г) взрывчатые вещества на основе жидкого воздуха.

а) Смеси ароматических нитросоединений с окислителями.

Относительно небольшая теплота взрывчатого разложения ароматических нитросоединений, как следствие недостатка кислорода, является причиной несколько меньшего действия их при взрывах в мягкой среде (земля, свинцовый цилиндр). Было сделано много предложений компенсировать этот недостаток прибавкой окислителей.

Такого рода смеси, предлагавшиеся и ранее для военных целей, и особенно для стрельбы из артиллерийских орудий, не могли войти в подрывную технику или вследствие своей большой чувствительности⁴, как, например, пикриновый порох, или же вследствие возможности последующего химического изменения состава (см. стр. 206), как, например, смеси пикриновой кислоты с нитратами или хлоратами. Только применение нейтральных ароматических нитросоединений, особенно тринитро-

¹ Explosives in coal mines order of 2 апр. 1909.

² Standish Ball, Chem. trade journ., № 1667 (1919), no Z. f. ang. Ch., 32 II, 386 (1919).

³ Г. п. 317030 (1917).

⁴ Cp. A bel, Ch. news, 24, 127 (1871).

толуола, привело к таким вошедшим в практику взрывчатым составам этого рода, которые имеют значение и для военных целей. Добавление веществ, богатых кислородом (окислителей), в особенности удельно тяжелых нитратов свинца имеет еще и то значение, что они увеличивают удельный вес взрывчатого вещества, чем повышается бризантность взрывчатого вещества, так как скорость детонации уменьшается от примесей незначительно.

Добавкой окислителей повышается также чувствительность к механическим воздействиям. Но этот недостаток не имеет особого значения, так как эти смеси применяются преимущественно лишь в прессованном или плавленном виде. В этой форме они относительно трудно детонируют, но более безопасны в обращении, чем в непрессованном виде.

Прибавка хлората калия, неоднократно предлагавшегося, была отвергнута практикой, так как он настолько повышает чувствительность, что применение смеси с ним даже в компактной форме неприемлемо для артиллерийских целей.

В условиях войны нашли значительное распространение относительно нечувствительные смеси с аммиачной селитрой в качестве разрывных зарядов в снарядах. Гигроскопичность устранялась в этом случае тем, что взрывчатое вещество после заливки или запрессовки в снаряд покрывалось предохранительным слоем. Самым подходящим для этой цели является химически-индифферентный тринитротолуол, однако в Англии применялся и пчелиный воск.

Кроме окислителей к этим взрывчатым составам прибавляются также тестообразные вещества, чтобы сообщить им пластическую, легко уплотняемую форму. Для этой же цели применяются упомянутые ранее (см. стр. 250) жидкие смеси динитротолуолов¹, динитроксилолов, динитрокумол² и т. д. Эти смеси во избежание выпотевания вводятся, как правило, одновременно с незначительной добавкой нитроклетчатки в желатинированном состоянии.

Для достижения лучшей передачи детонации выбирается для смеси неомогенная форма: прессуемая и сплавляемая масса грубо измельчается, и полученные таким образом частицы заливаются³ плавкими веществами, или же (по предложению автора) труднодетонирующие взрывчатые вещества (например, динитробензол) располагаются слоями, чередуясь с легкодетонирующими (например, тринитротолуолом).

Такой смесью являлся макарит⁴, содержащий

71,9% нитрата свинца,
28,1% тринитротолуола,

имеющий плотность 2,7; он был введен в бельгийской армии⁵ еще перед войной 1914—1918 гг.

¹ Ср. также Gey van Pittius, англ. п. 555 и 25274 (1910); фр. п. 432863 (1910); швейцарск. п. 57773 (1911).

² Ср. Adde, англ. п. 13373 (1912); г. п. 313467 (1916).

³ Ср. сноску 3 стр. 193 и сноску 3, стр. 248, затем Aubert и Kristensen, англ. п. 8129 (1915); норвежск. п. 7473 (1915).

⁴ de Masar, бельгийск. п. 142506 (1894); 150365 (1900); англ. п. 10456 (1900); de Masar et Delattre, «Lex explosifs militaires violents», Льеж, 1910; Kriegstechn. Zeitschr., 1910, стр. 280; ср. Divine, ам. п. 540674 (1895).

⁵ «Résumé des travaux de l'artillerie en 1911», Брюссель, 1912.

Такое же взрывчатое вещество под названием пимбит употреблялось в Италии¹ для специальных целей.

Англичане во время войны применяли взрывчатое вещество, состоявшее из

50% тринитротолуола,
50% нитрата бария,

а русские для снаряжения ручных гранат—вещество, содержащее

60% тринитротолуола,
40% калиевой селитры (содержавшей
5% аммиачной селитры).

Употреблялись и смеси с незначительной добавкой калиевой селитры.

Шнейдерит фирмы Шнейдер и К^о 2 в Крезе состоял из

87,5% аммиачной селитры,
12,5% динитронафталина.

Соответствующий «составу Фавье № 1с» (см. стр. 299) и употреблявшийся уже немного и до войны, он нашел некоторое применение во время мировой войны во Франции, Италии и России как разрывной заряд фугасных снарядов. Во Франции он употреблялся двояко: шнейдерит для снаряжения снарядов брался или в виде сухого порошка, запрессовываемого посредством костылей, или в виде зерен, полученных раздроблением спрессованных кусков. При первом способе снаряжения, обозначавшемся SCPT (*Schneidélite comprimée à la presse et âme en tolite*), делалось костылем гнездо, а при втором, обозначаемом STF (*Schneidélite en grains et tolite fondue*), промежутки между зернами заливались расплавленным тротилом.

Употреблялись также смеси с мононитронафталином:

88% аммиачной селитры,
22% мононитронафталина.

Вероятно, такого же состава должен быть испытывавшийся в САСШ и употреблявшийся во время американо-испанской войны торит³.

В Германии, по предложению автора, в начале 1915 г. была введена плавленная смесь из

40 частей аммиачной селитры,
60 » тринитротолуола;

она употреблялась в больших количествах во время мировой войны под маркой «60/40» для снаряжения снарядов. В условиях войны, т. е. при ограниченных требованиях в отношении хранения, эта смесь расценивалась, как весьма совершенный суррогат тринитротолуола. На такие же смеси перерабатывались и тринитроанизол и динитробензол. В других странах смесь нитрата аммония с тринитротолуолом стала применяться

¹ Oddo, *Ann. chim. appl.*, II, 198 (1919).

² О взрывчатых свойствах шнейдерита, *ср. Rev. mil. suisse*, 1902, стр. 671; *Norsk. art. tidsskrift*, 1908, тетр. 5 и 6 по Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 313 (1909).

³ Rep. chief of ordnance to the secr. of war 1901; *Hawkins, Journ. U. S. art.*, 38, 154 и 160 (1912).

позже, в частности в Англии¹, под названием «аматол 40/60» для снарядов больших калибров (38 см). В качестве «аматола 80/20» с физическими свойствами шнейдерита эта смесь имела состав:

80% аммиачной селитры и
20% тринитротолуола.

Плавленная перхлоратная смесь состава

56% перхлората калия,
32% динитробензола,
12% динитронафталина

была в то же самое время введена в Германии по предложению военной опытной комиссии и центральной лаборатории в Нейбабельсберге для вурф-мин под маркой Perchlorat-Minensprengstoff. Чувствительность этой смеси к механическим воздействиям требовала однако специальных мер предосторожности при обработке.

Пластические взрывчатые вещества:
пластротил², содержащий

86% тринитротолуола,
10% жидкого динитротолуола (Torpöl) с точкой затвердевания
20—25°, желатинированного,
0,3% коллоидного хлопка,
3,7% лиственничного терпентина,

и трипластит³ из

50 — 65 частей тринитротолуола,
10 — 14 » жидкого динитротолуола,
0,4 — 2 » коллоидного хлопка,
25 — 40 » нитрата свинца

применялись вследствие своей трудной детонируемости только как опытные.

Здесь следует упомянуть также предложенные Фохтом (Voigt)⁴ непосредственно детонирующие смеси из щелочных солей нитрокрезол-сульфо-, нитрофенолсульфо- и нитронафталисульфо-кислот с щелочными нитратами, а также смеси щелочных солей моно-, ди- и тринитрофенолов или крезолов (за исключением аммиачных солей) с аммиачной селитрой.

¹ Ср. Pope, Ch. trade journ., 64, 477 (1909); затем J. soc. ch. ind., 38, 363 R. (1919).

² Bichel, г. п. 193213 (1906).

³ Rudeloff, г. п. 201306 (1906); Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 5 (1907); 3, 117 (1908).

⁴ Г. п. 260311, 260312 (1910); 260313 (1911); фр. п. 425550 (1911) и г. п. 267542 (1912); ср. также, фр. п. 477776 и 477777 (1914) и Kummer, Montan. Rundsch. 11, 2 (1919).

б) Алюминиевые взрывчатые вещества¹.

Общие сведения. Другим путем, прямо противоположным тому, который был описан выше, также достигается повышение фугасного действия, а именно добавкой металлов, образующих легко окисляемые и постоянные в отношении нагревания окислы, каковы магний, алюминий, кремний, цинк и т. д. Эти металлы хотя и отнимают от взрывчатого вещества часть содержащегося в нем кислорода, однако потеря тепла вследствие неполного сгорания взрывчатого вещества вполне компенсируется большой теплотой сгорания металла².

Магний вследствие своей легкой сгораемости уже раньше был предложен (см. стр. 398) для зажигательных составов; благодаря яркому свету, выделяемому при горении, он применялся также для осветительных составов (см. стр. 22 и 410); позже для этих же целей взамен магния получил применение алюминий. В применении к взрывчатым составам последний имеет то преимущество перед магнием, что он дешевле и может применяться также и совместно с аммиачной селитрой, которая уже при обыкновенной температуре, в присутствии весьма незначительного количества влаги, разлагается магнием (так же как и цинком при несколько повышенной температуре, см. стр. 286) с отщеплением аммиака.

Широкое применение алюминий нашел однако лишь вследствие своего обширного применения для алюминотермического способа³ Гольдшмидта (Goldschmidt), которым и была выяснена его термическая активность. Первый запатентованный в Бельгии и Франции способ⁴ применения термитных смесей в качестве взрывчатых веществ был введен также по идее Гольдшмидта. Однако в соответствующих патентных заявках значение алюминия как примеси к взрывчатым веществам было отмечено⁵. Эскалес (Escales)⁶ был первым, предложившим применение алюминия без других примесей как составной части взрывчатых смесей. Соответствующая патентная заявка сохранилась. Согласно этой заявке, прибавка алюминия может быть допущена для всех взрывчатых веществ. Но повышение действия взрывчатого вещества достигается не во всех случаях одинаковое, — только для отдельных взрывчатых веществ прибавка алюминия безусловно благоприятна, что и является основой патентов. Соответствующие патенты, заявленные одновременно с патентом Эскалеса, ограничиваются аммиачноселитренными взрывчатыми веществами. Из таких взрывчатых веществ вошел в практику аммонал фирмы Г. Рот (G. Roth A.-G.) в Феликсдорфе около Вены.

¹ Литература: Hess, Z. f. ang. Ch., 1902, стр. 549; Army a. navy journal, 41, 402 (1903); Rev. d'art., 64, 297 (1904); Escales, «Ammonsalpetersprengstoffe», стр. 69 и 201, Лейпциг, 1909; Förg, «Ammonal», Вена и Лейпциг, 1917 и критика этого сочинения Hofwimmer и Heckel в Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 169 (1918).

² Ср. Goldschmidt, Z. f. ang. Ch., 1902, стр. 699.

³ Г. п. 96317 (1897); ср. также Z. f. Elektroch., 4, 494 (1897); Z. f. ang. Ch., 1902, стр. 699; Wohlgemuth, Die Naturwissenschaften, 1, 113 (1913).

⁴ Deissler, бельгийск. п. 127538 (1897); фр. п. 265193 (1897).

⁵ Ср. решение имперского суда (Reichsgerichtsentscheidung) от 24 июня 1911. в Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 232 (1912).

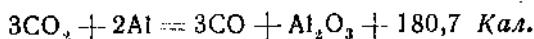
⁶ Ср. англ. п. 24377 (1899); бельгийск. п. 146599 (1899).

Совместно с аммиачной селитрой изучался¹ и перхлорат аммония¹, как вещество, возможно, пригодное для взрывчатых составов.

Обширные опыты с алюминиевыми взрывчатыми веществами и применением их для военных целей производились автором² с 1901 г. в военной опытной комиссии.

Алюминий первоначально прибавлялся к взрывчатым веществам в виде тонкого порошка (алюминиевая бронза). Но вскоре выяснилось, что применение его в этом виде не является необходимым, так как с зерненным металлом лучше получалось требуемое действие. Применение алюминия в этом состоянии имеет еще и то преимущество, что при хранении он не так легко окисляется, что, естественно, понижает действие примеси. Алюминий, смешанный с аммиачной селитрой, весьма постоянен; он окисляется, несмотря на гигроскопичность этой соли, лишь очень медленно; окисление его, вероятно, имеет причиной действие незначительных количеств свободной азотной кислоты, всегда содержащейся в азотнокислом аммонии. Так же относится и нитроглицерин к алюминию³.

Возможность применения зерненного алюминия разъясняет отчасти и способ действия примеси. Именно, следует допустить⁴, что действие алюминия носит вторичный характер, т. е. что он вступает в реакцию не при действительном разложении взрывчатого вещества, а лишь с продуктами, образовавшимися уже при взрыве. Следовательно, он действует по реакции



Образующиеся при этом газы нагреваются теплотой, выделяющейся при последующем горении алюминия⁵, что способствует более продолжительному сохранению их упругости и затрудняет этим быстрое падение давления газов. Все попытки⁶ установить температуру взрыва алюминиевых взрывчатых веществ обычными способами по простому уравнению разложения должны по этой причине терпеть неудачу, так как следует учитывать два момента: детонацию взрывчатого вещества без алюминия и реакцию алюминия с образующимися газами (см. стр. 55). Чем меньше при этом примесь нарушает связь частиц взрывчатого вещества и чем легче она в то же время сгорает, тем лучше действие примеси. На этом основании особенно ценится алюминий в виде пористых зерен, каким он и применяется в аммонале, и особенно в виде так называемой алюминиевой шерсти⁷ (Aluminiumwolle), т. е. тонконастроганной короткой стружки.

Кроме чистого алюминия были рекомендованы также его сплавы или смеси с цинком⁸, кремнием⁹, а также сплавы кремния с железом¹⁰ и

¹ Ср. Bowen, англ. п. 2148 (1903); ам. п. 857580 (1904); англ. п. 11179 (1909).

² Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 8, 48 (1902); 9, 18 (1903); 10, 4 (1905); 13, 17 (1908).

³ Ср. бельгийск. п. 161237 (1902).

⁴ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 251 (1901).

⁵ Hess, там же, стр. 550.

⁶ Ср. Hofwimmer u. Heckel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 365 (1917).

⁷ Г. п. 172869 (1902); англ. п. 25540 (1902).

⁸ Г. п. 198704 (1906).

⁹ Hall, ам. п. 763665 (1903); затем фр. п. 423296 (1910); англ. п. 1177 (1912).

¹⁰ Führer, англ. п. 3301 (1904); австрийск. п. 25504 (1904); Spragge, ам. п. 812958, 812959 (1905); 850268 (1906); Wessel, норвежск. п. 15759 (1906); шведск. п. 23947 (1906).

другими металлами¹, затем карбид кремния (карборунд)². Однако эти металлы и соединения дают уменьшенное действие по сравнению с алюминием; как показали опыты автора, примесь карбида кремния к смесям, содержащим аммиачную селитру, хлорат калия и перхлорат калия, не сказывается повышением действия в свинцовом цилиндре.

Относительно безопасности в обращении следует заметить, что от прибавки названных металлов повышается чувствительность к механическим воздействиям и главным образом к нагреванию. После прибавки алюминия даже такие взрывчатые вещества, которые непосредственно не являются горючими, как, например, большинство аммиачноселитренных, сгорают с постоянно возрастающей быстротой. Смеси аммиачной селитры с алюминием ведут себя, как термит. Эти вещества при помощи соответствующей зажигательной смеси вступают в реакцию еще в пропорции 82:18; смеси их отличаются от настоящих термитов лишь тем, что теплота не накапливается в массе, а рассеивается большей частью с образующимися газами.

Состав и применение. Для горных взрывчатых веществ алюминий по экономическим соображениям применим вообще лишь в незначительных количествах (около 5%). Состав таких взрывчатых веществ уже дан на стр. 294 и 296 (анагонский порох и вестфалит для горных пород), а также на стр. 329 (гелагон и перагон). Такие же взрывчатые вещества до 1912 г. были допущены и в английских угольных коях под названием аммоналов и аммоналов В³.

Первоначальный состав⁴ аммонала был:

70—72	частей аммиачной селитры,
24—25	» зеренного алюминия,
4—5	» красного угля.

Речь идет, следовательно, о динамоне, содержащем алюминий.

Допущенные в настоящее время в Австрии сорта⁵ для копей, не содержащих рудничного газа, имеют следующий состав:

	a	b	c	d
Аммиачная селитра . .	80,75	90	88	80
Алюминий	15,00	4	8	18
Уголь	4,25	6	4	2

Содержание алюминия и угля должно для этих взрывчатых веществ быть равным около 1%.

¹ Ср. фр. п. 422492 (1910).

² Ср. фр. п. 379506 (1906).

³ О добавке бихромата калия для повышения антигризутности, ср. Маспав между прочим, англ. п. 16514 (1905).

⁴ Ср. Führer, англ. п. 16277 (1900); г. п. 172327 (1900); бельгийск. п. 151618 (1900); фр. п. 303427 (1900); v. Dahmen, ам. п. 689577 (1901).

⁵ Ср. Verfüg. der k. k. Revierbergämter in Brüx und Leoben от 13 дек. 1909 г. и февр. 1910 г. по Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 54 и 93 (1910). Об обработке, установленной в законодательном порядке, ср. к. k. Statthaltereierlass от 27 апр. 1905 г.; по Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 38 (1909).

Английский Ripping Ammonale, применяемый для твердых пород, состоит ¹ из

84 — 87% аммиачной селитры,
4 — 3 % бихромата калия,
9 — 7 % алюминия,
3 % древесного угля.

Взрывчатое вещество, называемое нитрамит или авильяна (АЗ) ², употреблявшееся, как и эхо³, в мировую войну в Италии для снаряжения вурф-мин, содержит, напротив, большие количества алюминия:

	Нитрамит	Эхо
Аммиачная селитра	72	62
Нитроклетчатка	—	5,5
Парафин	6	—
Лошадиный жир (гипозина)	—	7,5
Алюминий	22	25
		(вместе с ферросилицием)

Примесь ферросилиция применяется в бельгийских альтилитах (см. стр. 302). В бельгийском взрывчатом веществе сабулите еще раньше применялся (см. стр. 302) кальцийсилицид вместо алюминия:

	Сабулит		
	—	O	S ⁴
Аммиачная селитра	60	78,2	58
Калиевая селитра	—	—	20
Натровая селитра	18	—	—
Тринитротолуол	—	8	10
Тринитронафталин	8	—	—
Кальцийсилицид	14	13,8	12

Сабулит под названием сабулит экстра и сабулит обыкновенный применялся в итальянских минах, сабулит O нашел применение в Англии ⁴.

К нитрамиту вместо парафина примешивался нитрованный нафталин. Такие взрывчатые вещества имели состав:

Аммиачной селитры	78,4%	71,0%
Нитрованного нафталина	7,6%	12,6%
Алюминия	14,0%	16,1%

¹ Scott, Ch.-Zig., 36, 60 (1912).

² Oddo, Ann. chim. appl., II, 197 (1919).

³ Об испытании в качестве детонатора в снарядах, ср. Berger, Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 150 (1906).

⁴ Cp. Standish Ball, там же.

Таким же по составу взрывчатым веществом из

- 86% аммиачной селитры,
- 6% стеарина или стеариновой кислоты,
- 8% алюминия

во Франции в то же время снаряжались снаряды больших калибров.

Однако все эти взрывчатые вещества вполне детонируют только в непрессованном или слабоспрессованном состоянии. Поэтому они, с военной точки зрения, пригодны только для снаряжения ручных гранат и аэропланных бомб, для которых вследствие нестрогих требований можно не считаться с сильной осадкой при выстреле. Они неприменимы в артиллерийских снарядах, требующих высокой гравиметрической плотности.

Для повышения детонационной способности, а также для повышения действия к аммоналу прибавляют тринитротолуол¹. Опыты с такой смесью автор поставил уже в 1903 г.² Позже такие взрывчатые вещества стали называться в Австрии Т-аммоналом. Этот последний состоял из

- 45% аммиачной селитры,
- 30% тринитротолуола,
- 23% алюминия,
- 2% красного угля.

Добавка тринитротолуола давала не только возможность применения в сильноспрессованном состоянии, но значительно могла устранять и главный недостаток—гигроскопичность, так как запрессовываемые части заряда могли быть защищаемы от действия влажности заливкой парафином и т. п.³

Т-аммонал известен также как аммонал I; аммонал II состоит из⁴

- 32% аммиачной селитры,
- 50% тринитротолуола,
- 16% алюминия,
- 2% красного угля.

Таким же по свойствам является и английский Military Ammonale, употреблявшийся⁵ во время войны в Англии и России для снарядов ближнего боя и аэропланных бомб, содержащий, однако, значительно меньшее количество тринитротолуола:

- 65% аммиачной селитры,
- 15% тринитротолуола,
- 17% алюминия (16 частей в виде зерен и 1 части в порошке),
- 3% угля.

¹ Англ. п. 32253 (1904).

² Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 10, 31 (1905).

³ Ср. также v. Dahmen, ам. п. 770446; англ. п. 4699 (1904); фр. п. 175735 (1904); австрийск. п. 5357 (1904).

⁴ Ср. Förg, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 40 (1916).

⁵ Ср. Standish Ball, там же.

Одно французское взрывчатое вещество, применявшееся во время войны, состояло также из

65% аммиачной селитры,
15% тринитротолуола,
10% алюминия,
10% угля.

Дальнейшее улучшение детонируемости этих смесей могло быть достигнуто добавкой нитроцеллюлозы и тому подобных веществ¹ или смешением с серой, перекисью свинца, углем и калиевой селитрой². Взрывчатое вещество с последней примесью взрывается при воспламенении черным порохом. Но от таких примесей понижается безопасность в обращении.

При содержании 30—50% тринитротолуола добавление каких-либо веществ для улучшения детонируемости излишне. В частности безусловно вредна в этом случае добавка угля. Так называемый немецкий аммонал, применявшийся по предложению автора в мировую войну в больших количествах для разрывных зарядов/снарядов больших калибров, не содержал этой примеси и отличался от Т-аммонала простотой фабрикации (простое смешение без длительной обработки под бегунами и зернения). Он состоит из

54% аммиачной селитры,
30% тринитротолуола,
16% алюминия

и превосходит Т-аммонал по фугасному действию в свинцовом цилиндре и по скорости детонации (см. табл. 4, стр. 70 и 71).

Если допустить некоторое снижение действия, то можно содержание тринитротолуола понизить до 12%, а содержание алюминия—до 8%.

Позже начали употреблять такие же простые аммоналы, но не в прессованном виде, а в порошкообразном. Так, в русских минах употреблялось взрывчатое вещество состава

76,5% аммиачной селитры,
16,0% тринитротолуола,
7,5% алюминия,

а как детонатор, тоже в русских минах, снаряженных пнейдеритом, применялась смесь из

65% аммиачной селитры,
15% тринитротолуола,
20% алюминия.

Последняя смесь с несколько измененным составом (68% аммиачной селитры, 17% алюминия) находилась также и в русских бомбометных снарядах.

Подобного рода смеси, изготовлявшиеся с добавкой алюминия к аматолу (см. стр. 337), англичанами назывались аматол или алюматол,

¹ Spragg, ам. п. 812958 (1905).

² Англ. п. 6651 (1905); фр. п. 353864 (1905).

Одна из таких смесей¹ под названием аматола состояла из

80% аммиачной селитры,
17% тринитротолуола,
3% алюминия в порошке.

Смесь с перхлоратом аммония из

78% перхлората аммония,
16% парафина,
6% алюминия

находилась в английских минах в качестве разрывного заряда.

Т-аммонал уже за несколько лет до войны был введен в Австро-Венгрии для снаряжения мелких и крупных фугасных снарядов². Он заменял в этом случае частично употреблявшиеся прежде «аммиачный порох М. 90» и «М. 96, 15/85 мм»³, т. е. вещества, сходные с черным порохом и содержащие аммиачную селитру вместо калиевой. В мелких снарядах он должен был, вероятно, применяться в виде аммонала⁴ основного типа. Мнения о его пригодности были весьма разноречивы. Поэтому другие страны⁵ лишь во время войны последовали австрийскому примеру, главным образом из-за недостатка во взрывчатых веществах, а не вследствие его полной удовлетворительности; время широчайшего применения взрывчатых веществ делало и его пригодным по взрывчатым свойствам для снаряжения снарядов, а также морских мин и торпед.

Аммонал⁶ по бризантности несравним с такими сильными ароматическими нитросоединениями, как пикриновая кислота и тринитротолуол. Однако его фугасное действие в не особенно твердом грунте при плотной заливке значительно больше, чем у этих последних. В хрупкой породе метательное действие может меньше приниматься в расчет: установлено, что работа найденная⁷ при практических взрывах в твердой породе, всегда меньше, чем при испытании в свинцовом цилиндре.

Аммонал для взрыва требует сильного детонатора. С таким детонатором он может, по Майру (Maug) и Роту⁸, еще детонировать при максимальной плотности 1,83, однако рекомендуется не превосходить плотность 1,6.

Вследствие своей гигроскопичности он может применяться для снаряжения фугасных снарядов только в запаянных непроницаемых для воздуха оболочках или в хорошо парафинированных папковых оболочках.

¹ Cp. Standish Ball, там же.

² Cp. Mil. Wochenbl., 1903, стр. 2908; Mém. de artill., 1912, стр. 468; Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 27 (1906); Maug u. Roth, Kriegstechn. Zeitschr., 10, 409 (1907); Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 195 (1909).

³ Cp. Vedette от 21 авг. 1901 г.

⁴ Armeebl., Nr. 5 от 29 янв. 1902 г.

⁵ О получении и применении алюминия для взрывчатых веществ в Соединенных Штатах, Скандинавии и Англии, cp. Ch.-Zig., 41, 571 (1917).

⁶ О взрывчатых свойствах, cp. также Mascab, Arms a. explos., 11, 182 (1903); Lheure, Mém. poudr. salp., 12, 54, 56 и 125 (1903/04); Rev. d'artill., 63, 485 (1903/04); Rudolph, Kriegstechn. Zeitschr., 10, 233 (1907); cp. затем Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 261 (1906); Kast, там же, 11, 139 (1916); Förg, там же, 11, 17 и 329 (1916) и его же, «Ammonals», Вена и Лейпциг, 1917.

⁷ Bichel, Z. f. ang. Ch., 18, 1890 (1905).

⁸ Kriegstechn. Zeitschr., 10, 410, (1907).

В спрессованных смесях кроме того вредно сказывается свойство аммиачной селитры переходить при некоторых температурах из одной кристаллической модификации в другую (точки превращения — 16° , $+32^{\circ}$, $+83^{\circ}$ и $+125^{\circ}$)¹ так как смеси под влиянием таких превращений изменяют объем и распадаются. Поэтому следует при хранении по возможности устранять колебания температуры и особенно не переходить температуру превращения $+32^{\circ}$, практически постоянно встречающуюся.

в) Взрывчатые вещества (срставы) Шпренгеля.

Вместо готовых взрывчатых веществ (смесей), в особенности вместо взрывчатых веществ, чувствительных к внешним воздействиям, или для таких условий применения, где взрывчатые составы подвергаются сильному механическому воздействию, например, в снарядах, неоднократно предлагалось—в первый раз Шпренгелем² (см. стр. 20)—смешивать отдельные компоненты лишь непосредственно перед употреблением. Такого рода предложения нашли практическое осуществление однако лишь в отдельных случаях. Хотя такие способы применения взрывчатых веществ и уменьшают опасность перевозки, но в то же время они увеличивают при некоторых условиях опасность обращения с ними и создают возможность неудовлетворительного действия вследствие неполноты смешения компонентов и неполноты детонации смеси. В применении к снарядам, где последнее условие имеет особое значение, должно приниматься во внимание также и то, что для раздельных составных частей заряда необходимы специальные оболочки, так как они требуют отдельной камеры, а поэтому ограничивается возможность получения больших плотностей заряжания в снаряде и возможность сильного действия.

Для достижения достаточно хорошего смешения необходимо, чтобы по крайней мере одна из составных частей была жидкостью и чтобы образование взрывчатого вещества из компонентов происходило быстро и уже при обыкновенной температуре (экзотермично).

Способ Шпренгеля особенно применим для хлоратных смесей (см. стр. 326) и для жидкого воздуха (см. стр. 347).

Некоторое время также пользовался известностью гелльгофит³ из нитросоединений и азотной кислоты, однако интерес к нему был больше теоретический, чем практический. Его не удалось ввести в практику вследствие неудобства в обращении и весьма ядовитого действия азотной кислоты.

В мировую войну для аэропланных бомб⁴ у французов был весьма распространен предложенный Тюрпеном⁵ в 1881 г. панкластит в виде раздельной смеси нитробензола и азотноватого ангидрида N_2O_4 . Перемешивание происходило после разрушения оболочки одной из со-

¹ Vogt, Phys. Zeitschr., 12, 1129 (1912).

² Англ. п. 921, 2424 и 2642 (1871); J. ch. soc., 26, 796 (1873); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 15, 191 (1884); 22, 220 (1891).

³ Г. п. 12122 (1880) и 17822 (1881); Dingl. p. J., 254, 111 (1884); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 15, 191 (1881); Trauzl., «Sprengels saure Explosivstoffe und das Hellhofit», Bena, 1886; Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 34, 59 (1886).

⁴ Г. п. 26936 (1882); фр. п. 146497 (1881); 147676 (1882); Mém. poudr. salp., 2, 575, 589, 612, 621 (1884/89).

⁵ Об аналогичном предложении с применением жидкого воздуха, ср. г. п., 319043 (1917).

ставных частей болтами оболочки другой при падении бомбы¹. Опасность замерзания обеих составных частей, особенно значительная при применяемых в воздушном флоте материалах, препятствовала широкому применению смеси².

Вместо нитробензола, по предложению Тюрпена, для пикластитов употреблялись и другие нитрованные и ненитрованные углеводороды, затем масла, нефть и особенно сероуглерод.

Подробные исследования о применимости и взрывчатых свойствах этих смесей произведены Кастом и Гюнтером³. При этом было найдено, что готовая смесь обладает силою и недостатками нитроглицерина (чувствительность к механическим и химическим воздействиям).

Азотноватый ангидрид, приготовлявшийся⁴ первоначально нагреванием нитрата свинца, получается в настоящее время в большом масштабе при приготовлении азотной кислоты из воздуха⁵.

Весьма чувствительный хлористый азот⁶ NCl_3 , легко получаемый из аммиака или нашатыря и хлора или электролитическим разложением нашатыря, и его замещенную форму—дихлорметиламин $\text{N} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3$ ⁷—таким же образом пытались использовать для подрывного дела.

г) Взрывчатые вещества на основе жидкого воздуха.

Общие сведения. Удобное и относительно дешевое приготовление по способу Линде⁸ так называемого жидкого воздуха, т. е. смеси жидкого кислорода с более или менее жидким азотом, дало возможность изобретателю предложить его, в виде смеси с органическими веществами, в качестве взрывчатого состава⁹. Пригодность жидкого воздуха для этой цели зависит от содержания в нем кислорода. Если оно от испарения азота достигает 50%, то добавкой угля можно получить смеси, выделяющие при горении около 1200 *Кал* тепла¹⁰, следовательно, приближающиеся в отношении содержания энергии к самым сильным взрывчатым составам. При горении углерода в чистом кислороде получается (см. по табл. 2 на стр. 39), принимая во внимание теплоту испарения кислорода, теплота образования 2100 *Кал*, а при горении жидкого углеводорода строения гексана 2300 *Кал*. Однако гравиметрическая плот-

¹ Ср. также фр. п. 146565 (1881).

² Об опасности обращения с составными частями, ср. Paul, Münch. med. Wochenschr., 64, 167 (1918).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 81 (1919).

⁴ Об его ректификации серной кислотой, ср. Turpin, фр. п. 146637 (1881).

⁵ Ср. также швейцарск. п. 51812 (1909).

⁶ О взрывчатых свойствах, ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 173.

⁷ Г. п. 301799 (1914).

⁸ Linde, г. п. 88824 (1895); 173620 (1902); Dingt. p. J., 303, 40 (1897); Müller, Z. f. ang. Ch., 1899, стр. 731, ср. также Claude, г. п. 177519 (1903) и его же «L'air liquide, oxygène, azote», Париж, 1909; Giese, «Die Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung», Лейпциг, 1909; Kausch, «Die Herstellung und Verwendung usw. von flüssiger Luft», Беймар, 1913; Pabst, «Flüssiger Sauerstoff und seine Verwendung im Bergbau», Мюнхен, Берлин, 1917.

⁹ Г. п. 100146 (1897); англ. п. 18929 (1897); фр. п. 269740 (1897); бельгийск. п. 130175 (1897).

¹⁰ Schulz, Glückauf, 31, 341 (1898). О теоретической работоспособности, ср. также Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 233 (1916); Stettbacher (Enderli), Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 153 и 244 (1919).

ность такого взрывчатого вещества не может быть получена больше, чем 1,15, так что бризантность нитросоединений и динамитов средней силы (желатиндинамит) едва ли у этих смесей может быть достигнута, а бризантность гремучих студней, безусловно, не может быть получена; для жидкого воздуха с содержанием кислорода 80% и уд. в. 1,1 она понизится до $\frac{4}{5} - \frac{3}{4}$ их значения. При практическом применении существенное значение имеет и то, что необходимость применения хорошо изолированных патронных оболочек и испарение кислорода понижают плотность заряжания еще ниже, чем 1,1.

Смеси с жидким воздухом имеют однако то преимущество, что они не требуют для своего воспламенения капсюля-детонатора (см. стр. 310). Диаметр патрона должен быть в таком случае меньше 30 мм. Но в настоящее время от такого простого воспламенения отказываются, так как, согласно вышеизложенному, применением капсюля-детонатора достигается значительно более надежное действие патрона (см. также стр. 356).

Так как смеси должны изготовляться на месте потребления, то они относятся к группе составов Шпренгеля (см. стр. 345). Сравнительно с другими взрывчатыми веществами этого рода они имеют еще и то преимущество, что по истечении некоторого времени, по испарении главной составной части, они становятся невзрывчатыми и поэтому безопасными. Постоянное испарение кислорода изменяет состав и делает невозможным применение прочной забивки и производство одновременно значительного числа взрывов¹ (если не применяется особо сконструированный воспламенитель, см. стр. 357). Кроме того испарение за время транспортировки, заряжания и забивки, которое можно достигнуть 80% изготовленного количества жидкого воздуха, сказывается на экономичности работы. Однако при изготовлении смеси на месте работ основное преимущество твердых взрывчатых веществ перед смесью с жидким воздухом, состоящее в том, что энергия их может быть использована в любом месте и в любое время, не является уже существенным.

Оксиликвит², состоящий из угля, древесной муки³, серы, нефти, совместно с кизельгуром и т. д., и жидкого воздуха, впервые нашел незначительное применение при сооружении Симплонского туннеля, вначале лишь как опытный материал.

В 1912/13 г. как во Франции⁴, так и в Германии⁵ были продолжены

¹ Ср. также Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 30, 483 (1899); Le Sueur, J. ind. eng. chem., 6, 241 (1914).

² Linde, Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wiss., 1899, стр. 65; Z. d. Ver. deutsch. Ing., 44, 71 (1900); ср. также Larsen, Arms a. explos., 8, 108 (1900); Maxim, Scient. J. amer., 1900, стр. 163; Sieder, Z. f. ang. Ch., 1898, стр. 358; Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 87 (1906); 10, 165 (1915); Pabst, там же.

³ О недостатках древесной муки, ср. Kohle u. Erz, 1916, стр. 74; Kali, 10, 121 (1916).

⁴ Ср. Troller, La nature, 40, 2059 (1912); Claude, III. Intern. Kältkongr., Чикаго, 1913, по Z. f. ang. Ch., 26, III, 819 (1913); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 45, 789 (1914); Delpech, La technique moderne, 6, 311 (1913).

⁵ Spielmann, Ch.-Ztg., 37, 416 (1913); Z. f. d. Steinbr.-Berufsgen., 30, 36 (1915); 37, 18 (1916); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 89, 109 (1916); Kolbe, Z. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind., 4, 237 (1912) и 5, 64 (1913); Soc. Technik, 12, 1 (1913); Bechstein, Prometheus, 24, 701 (1913); v. Linde, Ch.-Ztg., 37, 544 (1913); Przyborski, Montan. Rundsch., 7, 146 (1915); затем Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 186 (1915); Liebsgang, Der Bergbau, 28, 235 (1915); Wüster, Dingl. p. J., 330, 201 (1915); Mewes, Z. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind., 7, 17, 41 (1915); затем Z. f. Berg-, Hüt-

опыты со смесями с жидким воздухом, в результате которых удалось жидкий воздух еще больше обогатить кислородом. В настоящее время применяют смеси с содержанием кислорода около 85%. По способу Кюда (Claude) стало возможно даже непосредственное получение жидкого кислорода, но расходы производства с увеличением содержания кислорода значительно возрастают. С течением времени стоимость производства значительно понизилась.

Следует упомянуть также о том, что жидкий воздух во время войны приобрел крупное значение; однако его применение ограничилось горными и дорожно-строительными подрывными работами ¹.

С повышением содержания кислорода заметно возрастает и чувствительность смесей к механическим воздействиям, особенно смесей с углеводородами и пр., которые по чувствительности приближаются к динамитам; легкая воспламеняемость зажигательным шнуром также не говорит за большую безопасность в обращении; наконец наблюдались случаи самовоспламенения зарядов в бурках ². Причину самовоспламенения однако следует относить скорее не к химическим свойствам жидкого воздуха, а к его физическим свойствам (истечением под большим давлением обуславливались электрические ³ и тому подобные процессы).

Состав. В качестве примесей ⁴ к жидкому воздуху рекомендовались кроме уже названных веществ, алюминий ⁵, нафталин и приготовленная из него сажа ⁶, а также органические жидкости ⁷; далее, вместо древесной муки и сажы—тонкая пробковая мука ⁸, применение которой особенно важно для достижения антигризутности и безопасности обращения со взрывчатой смесью.

Поглотительная способность ⁹ примесей оказывает большое влияние

ten- u. Salinenw., 63, 26 (1915); 64, 1 (1916) (опыты в Пруссии); Diederichs, Stahl u. Eisen, 35, 1145 (1915); 40, 52 (1920); Ann. f. Gew. u. Bauw. (Glaser), 79, 21 (1916); Kohle u. Erz, 1916, стр. 74; Z. f. kompr. u. flüss. Gase, 18, 94 (1917); и специальное приложение, Веймар, 1917; Heberle, Kali, 10, 17, 113 (1916); затем там же, стр. 197; Gröpp, Hundt u. Schöpe, там же, 13, 17 (1919); Penkert, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 285 (1916). О взрывах под волою, ср. Sieder, г. п. 300670 (1916) и Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 8 (1917); Nêmejc, Montan. Rundsch., 9, 379 (1917) (опыты в Австрии); Pabst, там же; Schwarz, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 32 (1919); Lisse, Z. d. Ver. deutsch. Ing., 63, 741 (1919); Theune, Kriegstechn. Zeitschr., 22, 109 (1919) (опыты во время войны); Edelhoff, Z. f. ang. Ch., 32, III, 84 (1919) (опыты взрывов пней); de Jong, De ingénieur, 1919, стр. 166 (опыты в Голландии).

¹ Ср. также Steitbacher, Schweiz. Z. f. Art. u. Genie, 53, 339 (1917).

² Ср. Martin, там же; Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse за 1917/18, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 331 (1918).

³ Об электрических свойствах жидкого воздуха и примесей к нему, ср. Ebert u. Hofmann, Sitzungsber. d. königl. bayer. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., 30 тетр. I (1900).

⁴ О влиянии примесей на долговечность патронов, ср. Martin, там же, стр. 251.

⁵ Фр. п. 450750 (1912); англ. п. 1928 (1913); г. п. 300630 (1914); швейцарск. п. 72057 (1916) (металлический порошок).

⁶ Фр. п. 463876 (1912). Об опытах с сажой и влиянии различных сортов сажы, ср. Nicolai, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 64, 37 (1916); Kali, 11, 113 (1917).

⁷ Nodon, фр. п. 448732 (1911) и Cosmos, 61, 598 (1912).

⁸ Ср. Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse за 1917/18, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 331 (1918).

⁹ Ср., между прочим, Martin, там же.

на работоспособность взрывчатого вещества; поэтому применяются совместно с полезной и в этом отношении тонкой пробковой мукой лишь совершенно определенные сорта саж и древесной муки, а при других органических примесях (беросин) особые поглотители, как, например, кизельгур, несмотря на потери при такой добавке энергии.

Фабрикация. Фабрикация взрывчатых веществ с жидким воздухом сводится к приготовлению жидкого воздуха из атмосферного воздуха сжатием, разрежением, с применением принципа противотока и ректификации полученной жидкости для обогащения кислородом до 40—85%.

Приготовление жидкого воздуха требует сложной машинной установки.

Современная установка для сжижения воздуха¹, по системе Линде, в том виде, как она построена Oxhydric A.-G. (прежде Maschinenfabrik) в Фюрте у Кельна, представлена на рис. 73—79 и описана Дидериксом (Diederichs) следующим образом:

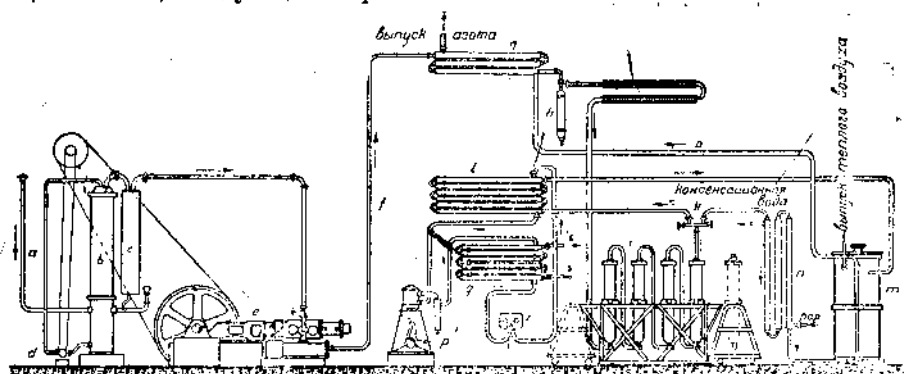


Рис. 73. Схема установки для сжижения воздуха.

«Приведение в движение схематически представленной на рис. 73 установки производится от электромотора на валу компрессора; этот последний приводит в движение трансмиссию, от которой в свою очередь приводятся в движение вспомогательные машины, щелочной насос и аммиачный компрессор.

Воздух поступает через всасывающий трубопровод *a* сначала в очиститель *b*, в котором освобождается распыленным раствором едкого калия или едкого натра от увлеченной пыли и от углекислоты. Кругообращение щелочи поддерживается небольшим насосом *d*, приводимым в движение от трансмиссии. Поглотитель влажности *c*, примыкающий к очистителю от углекислоты, служит кроме того для улавливания распыленной щелочи.

Отсюда воздух попадает в трехступенчатый компрессор *e* с устройством цилиндров по системе тандем (см. рис. 74), в котором происходит сжатие в течение времени разгона самое большее до 150—200, а при установившемся движении машины до 100 ат. Сжатие на каждой

¹ Ср. также Bernstejn, «Die Anlage zur Erzeugung flüssiger Luft für Sprengzwecke auf der Gottessegengrube in Antonienhütte», Glückauf, 57, 1235 (1915); Z. f. kompr. u. flüss. Gase, 16, 101 (1914); Gropp, Hundt u. Schöpe, там же; Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 67, 282 (1919) (Anlage der Berginspektion Bleicherode).

ступени во всех цилиндрах одинаково. После каждой ступени сжатия сжатый воздух охлаждается до своей начальной температуры в змеевиковых охладителях, расположенных внизу в раме компрессора, так что сжатый воздух покидает компрессор при температуре $15-20^{\circ}$.

Через трубопровод *f* воздух направляется в предварительный охладитель *g*, в котором он охлаждается холодным азотом, поступающим через трубку *o* из аппарата для сжижения *m*. При выходе из предварительного охладителя он освобождается в масляном улавливателе *h* от сопровождающего масла и затем, после того как он в оттаивателе *t* подогреется до внешней температуры, направляется в сушильную батарею *i*, где влажность и последние остатки углекислоты поглощаются едким кали или едким натром.

После того как воздух таким образом высушен и очищен, он направляется через трехходовой клапан *k* в так называемый глубокий охладитель *l* и здесь искусственным образом охлаждается до -20° .

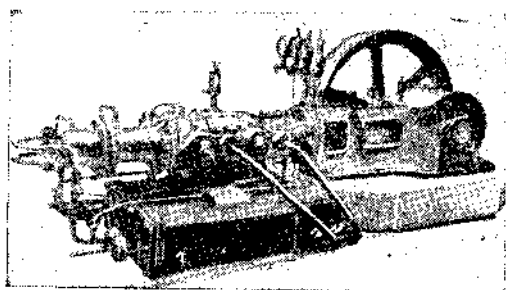


Рис. 74. Компрессор для воздуха.

Для производства этого охлаждения применяется аммиачный или углекислотный компрессор *p*, из которого охлаждающее вещество под высоким давлением, после сгущения в конденсаторе *q*, попадает в глубокий охладитель; оно проходит при этом регулирующее приспособление *r* с манометрами (для измерения силы засасывания и давления). Охлаждение конденсатора производится проточной холодной водой. После того как в глубоком охладителе обмен тепла между сжатым воздухом и охлаждающим веществом установился, последнее, снова обратившись в газ от поглощения теплоты, засасывается холодильной машиной.

Машина приводится в движение от трансмиссии. Предварительный охладитель *g*, глубокий охладитель *l* и конденсатор *q* представляют двойные трубы, устроенные по принципу противотока, с автогенной спайкой швов внешних труб (см. рис. 75).

Из глубокого охладителя *l* воздух, охлажденный до -20° , поступает в аппарат для сжижения *m*, в котором воздух не только сжижается, но и происходит разделение воздуха на кислород и азот. Существеннейшие части этого аппарата, представленного схематически на рис. 76, суть теплообменник *a* (Austauscher), разрежательный вентиль *b* и ректификационная колонна *c*. Теплообменник состоит из концентрической системы труб, по внутренней трубе которой проходит под высоким давлением охлажденный воздух. По внешней трубе в противоположном

направлении идет освободившийся холодный азот, отдавая таким образом свой холод, по принципу противотока, сжатому воздуху и охлаждая его до -170° .

Затем сжатый воздух пропускается через змеевик *d*, расположенный при установившейся работе машины в ванне с жидким кислородом, сжимается здесь еще больше и подходит к разрежательному вентилю *b*, в котором он разрежается внезапным падением давления до давления, близкого к атмосферному; таким падением давления достигается необходимое для сжижения понижение температуры.

Жидкий воздух просачивается, пока еще с примесью атмосферного воздуха, через ректификационную колонну в резервуар, расположенный

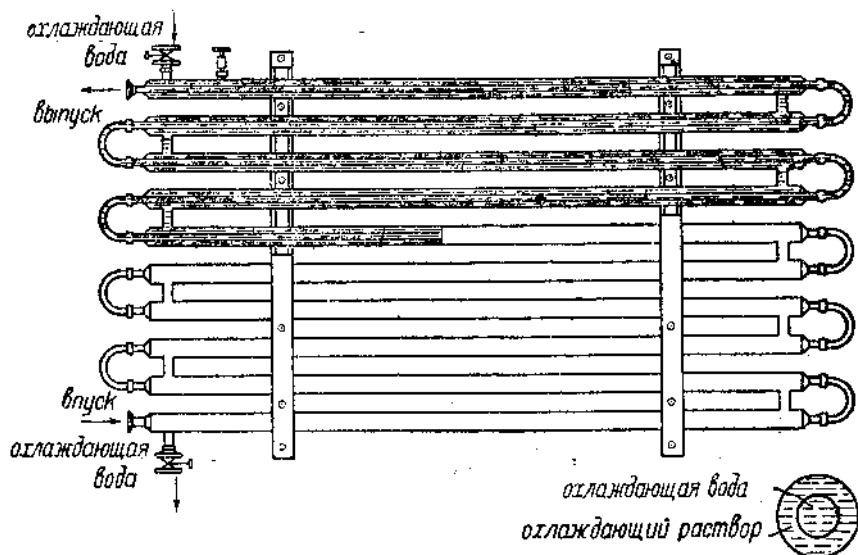


Рис. 75. Конденсатор (аппарат, устроенный по принципу противотока).

под ней. На этом пути он очищается от азота настолько, что в резервуар поступает почти в виде чистого кислорода. Это происходит следующим образом. Сжатый воздух, только что прошедший через вышеупомянутый змеевик, имеет несколько более высокую температуру, чем кислородная ванна; эта разница в температурах достаточна для того, чтобы вызвать образование паров в кислородной ванне, которые поднимаются вверх по ректификационной колонне в направлении, обратном просачивающемуся воздуху. Так как кислородные пары снова имеют более высокую температуру, чем жидкий воздух, то они, нагревая его, вызывают испарение азота, одновременно сами охлаждаются и стекают вниз с жидкостью. Таким образом получаются сверху пары азота, внизу—почти чистый кислород. Азот выпускается наружу и охлаждает при этом на своем пути сжатый воздух, как уже было ранее замечено, в предварительном охладителе *g*.

Жидкий кислород стекает через кран в баллоны. Указатель *e* дает возможность определять собранное аппаратом количество жидкости.

Посредством третьей трубки, соединенной с находящимся внизу

резервуаром для кислорода, можно получить газообразный кислород. Это приспособление однако устраивается только тогда, когда, кроме получения жидкого кислорода, имеется в виду получение газообразного кислорода для каких-нибудь других технических или санитарных целей. К установке присоединяется в этом случае газометр для собирания и компрессор для сжатия кислорода до 150 ат с целью наполнения баллонов.

На рис. 77 и 78 представлен аппарат для сжижения в разрезе и сбоку. Вся аппаратура сделана из меди и бронзы вследствие высокой вязкости этих металлов даже при низких температурах. Для уменьшения потери холода он помещен в деревянный ящик, промежутки в котором заполнены изолирующим веществом, овечьей шерстью или обрезками шелка.

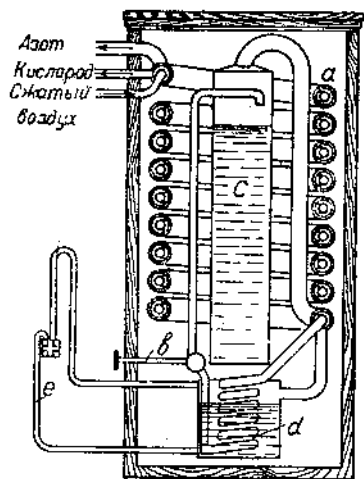


Рис. 76. Схема аппарата для сжижения воздуха.

Упомянутый уже трехходовой вентиль *k* служит для того, чтобы пропустить воздух через так называемое оттаивательное устройство (Aufthauvorrichtung) *n*, если попадающая в трубопроводы разделительного аппарата влага замерзла. В производстве это бывает необходимо делать через 14 дней, так как небольшие воздуходувные трубы разделительного аппарата забиваются проникающей влажностью воздуха.

Оттаивательное устройство отогревается паром или от какого-нибудь другого отопителя; трубопровод высокого давления к глубокому охладителю при этом изолируется. Оттаивание продолжается около $1\frac{1}{2}$ —2 час.

Для получения конечного продукта установка требует некоторого промежутка времени, составляющего, в зависимости от внешней температуры, от $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа. Для начала работы, само собой разумеется, не нужны ни охлаждающая кислородная ванна, ни действие теплообменника и ректификационной колонны. Нормальное состояние достигается лишь постепенно. Установка должна быть к нему только подготавливаема; вначале допускается высшее сжатие—около 200 ат, так как чем выше сжатие, тем больше достигается при последующем разрежении падение температуры, составляющее $0,25^\circ$ на каждую атмосферу. Поэтому высоким сжатием в течение времени разгона установка скорее доводится до своего нормального состояния.

По достижении нормального состояния начальное давление понижают до 100 ат и с этим давлением продолжают работать. На этой стадии требуется только получить холод, необходимый для сохранения нормального состояния, который теряется от обмена тепла и несовершенства изоляции. При работе на пониженном давлении соответственно понижается и расход энергии на 20—25%.

Для обслуживания установки требуется один рабочий, сменяемый время от времени помощником. Установка с производительностью 20 л в час требует мотор в 80 л. с.; в установившемся состоянии рас-

Рис. 77.

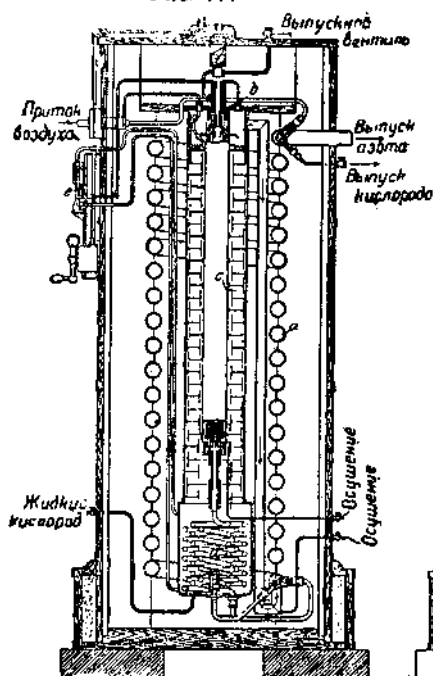
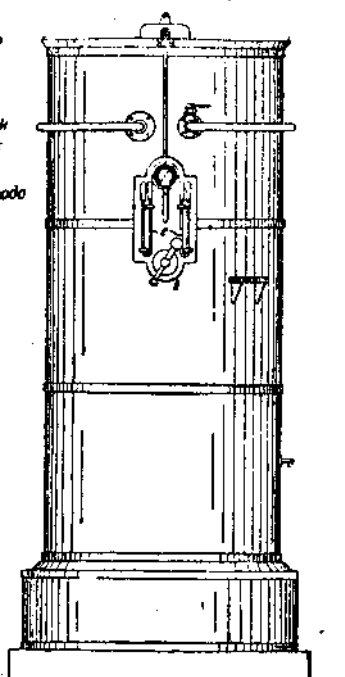


Рис. 78.



Внутреннее устройство.

Внешний вид.

Аппарат для сжижения воздуха.

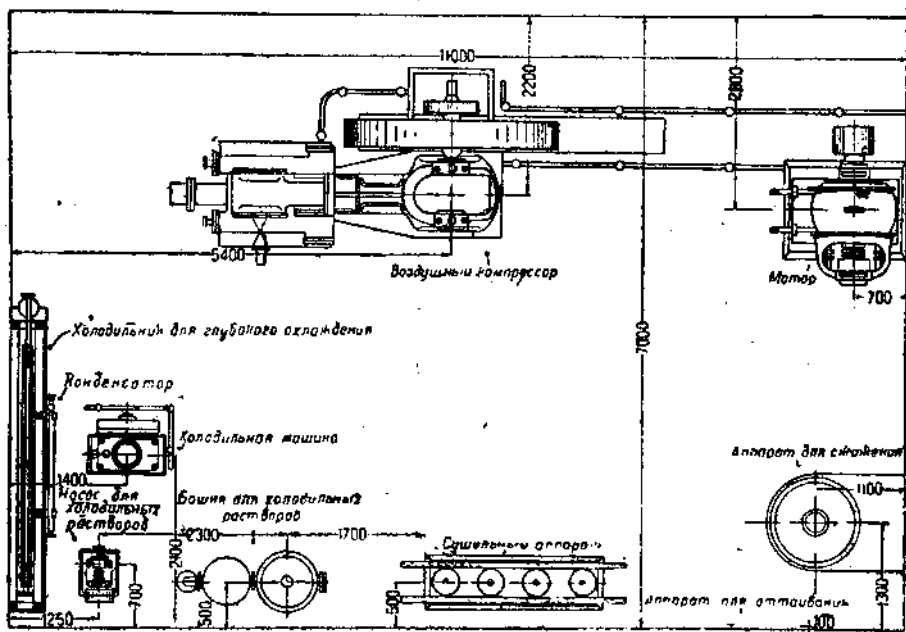


Рис. 79. Расположение аппаратуры для сжижения воздуха.

ход энергии понижается до 60 л. с. Рис. 79 показывает расположение такой установки.

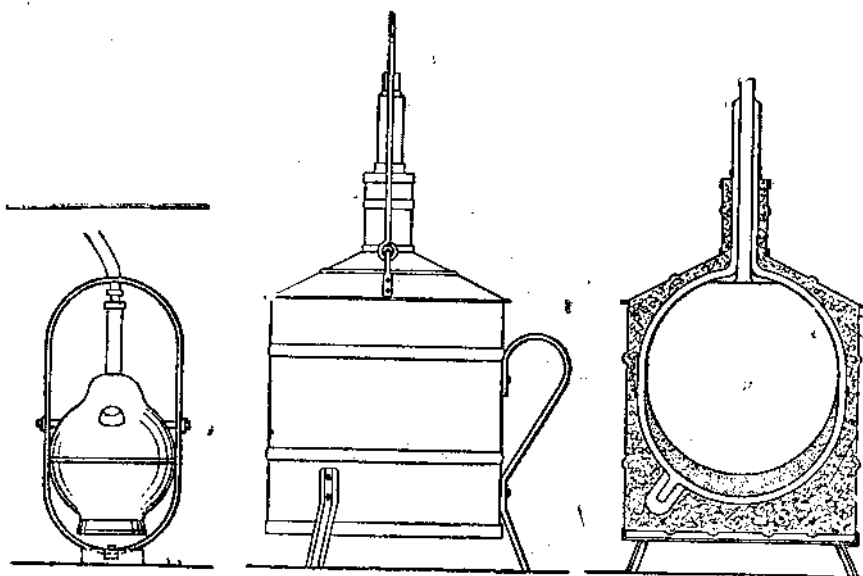
Другие видоизмененные способы сжижения воздуха усовершенствованы Клодом и Мевесом (там же), а в новейшее время Гейландтом (Heylandt). Отличие этих способов состоит в применении цилиндра с расширением, а также других видов сжатия и, наконец, в отсутствии искусственного охлаждения¹.

Чтобы сократить продолжительность транспортирования жидкого воздуха, компрессоры устанавливали прежде в самих рудниках, но затем, по соображениям безопасности, этот способ был оставлен²,

Рис. 80.

Рис. 81.

Рис. 82.



Баллон для жидкого воздуха.

Внешний вид. Баллон для перевозки и хранения жидкого воздуха.

Разрез.

а вместо него для уменьшения по возможности потерь от испарения было обращено большое внимание на конструкцию и усовершенствование посуды для перевозки.

Способ применения. Жидкий воздух³ пересылается в специальных баллонах (рис. 80), сконструированных по образцу сосудов Вейнгольт-Дьюара⁴, емкостью до 150 л (рис. 81 и 82) для сборных резервуаров и около 25 л для транспортируемых на место потребления баллонов.

¹ Ср. об этом Diederichs, *Stahl u. Eisen*, 40, 55 (1920).

² Ср., между прочим, Bramkamp, *Ch. Ind.*, 37, 81 (1914) и Z. f. kompr. u. flüss. Gase, 16, 203 (1914); Mewes, *Z. f. Sauerstoff- u. Stickstoffind.*, 7, 99 (1915).

³ Об одном аппарате (термоэлемент) для измерения количества кислорода, ср. Reineke, г. п. 299935 (1916).

⁴ Ср. также Wood и Knudson, фр. п. 237328 (1903); Kowastch, г. п. 294611 (1915); Kowastch и Mewes, г. п. 296575 (1915); Mewes, г. п. 292727 (1915); затем относительно общих свойств, касающихся хранения, перевозки и т. д., Sprengst., *Waff. u. Mun.*, 12, 120 (1917).

Там, где расположение сжижительной установки по соседству с местом потребления невозможно, сборные резервуары перевозятся на большие расстояния. Из транспортируемых баллонов жидкий воздух переливается в баллоны для погружения (рис. 83), имеющие форму стаканов. В эти баллоны патроны, состоящие из хлопчатобумажных или бумажных мешочков с веществом, богатым углеродом, погружаются до тех пор, пока это вещество не пропитается вполне жидким воздухом, что узнается по тому, что патроны тонут. Этот употреблявшийся уже для окислителей способ погружения, при котором патроны, снаряженные поглотителем, напивались жидким воздухом вне скважины, заменен в настоящее время почти всюду так называемым марситным способом¹.

Обыкновенные баллоны и баллоны для насыщения² делались первоначально из стекла, но позже они изготовлялись из фарфора, меди, латуни и даже (во время войны) из железа³. Вследствие своей хрупкости или легкой повреждаемости тонких стенок они заключаются

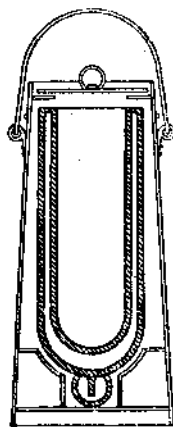


Рис. 83. Сосуд для
напитывания.

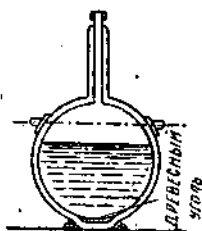


Рис. 84. Сосуд
Гейландта.

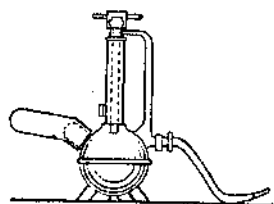


Рис. 85. Сосуд для
наливания.

в прочные жестяные оболочки, а промежутки между жестью и стенками сосуда заполняются изолирующим материалом. Для улучшения вакуума между стенками баллона в междустенное пространство вносят небольшое количество свежееобожженного древесного угля⁴. Таким древесным углем снабжены баллоны Гейландта, представленные на рис. 81—84.

Другой способ насыщения, совершенно уже оставленный, известен под названием способа наполнения Ковача (Kowastch)⁵. Он состоит

¹ О приготовлении патронов и забивке шнура (в Моравской Остраве) ср. Schwarz, Eis- u. Kälteind., 19, 125 (1917); Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 32 (1919). О машине для патронирования, ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 15, 46 (1920).

² Ср. также Baldus, г. п. 277697 (1912); Sieder, г. п. 295270 п. 297225 (1915); Daeger, г. п. 296479 (1915); Kowastch u. Baldus, г. п. 296611 (1915); Kowastch, г. п. 305740 (1915); Mittelbach, г. п. 310593 (1917); 311017 (1916); Kowastch, г. п. 312447 (1915).

³ Об опытах с сосудами из различных материалов, ср. Wachlowski, Glückauf, 54, 406 (1918); Moser, Z. f. ang Ch., 31, 1, 100 (1918) (специальное приложение) и там же, 32, 1, 365 (1919).

⁴ Dewar, г. п. 169514 (1901). О саморазложении древесного угля в таких сосудах при наполнении их жидким воздухом в присутствии окиси железа, ср. Wöhler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 365 (1918).

⁵ Baldus u. Kowastch, г. п. 244036 (1910); швейцарск. п. 55941 (1911); г. п. 273401 (1913); Z. f. Sauerst.- u. Stickstoffind., 8, 39 (1916).

В том, что насыщенные патроны вводятся в скважину и только после забивки насыщаются жидким воздухом через вводимую одновременно с патроном папковую трубку. Способ должен иметь то преимущество, что во время забивки скважины не имеет места потеря жидкого воздуха в той степени, как при простом способе насыщения. Употребляемый при этом способ баллон для наполнения изображен на рис. 85, а патрон, снабженный трубками (из бумаги) для наполнения и удаления воздуха—на рис. 86; способ же наполнения, производимый под давлением испаряющегося воздуха, виден на рис. 87. На том же рис. 86 изображена игла, служащая для заделки отверстия бумажной трубки во время забивки.

Для обоих способов насыщения были предложены телоне-проницаемые патронные оболочки¹, которые должны замедлять по возможности испарение воздуха² (см. также стр. 347).

Добавлением веществ, сообщающих антигризутность, пригото-

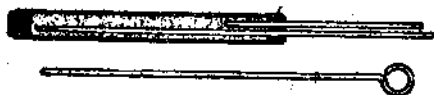


Рис. 86. Патрон с трубками для наполнения и удаления воздуха и игла.

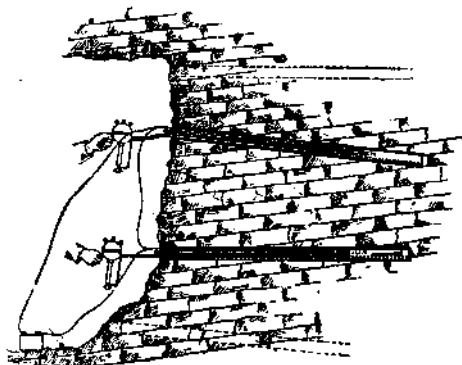


Рис. 87. Способ напильвания (Балдуса и Ковача).

ляют антигризутные смеси с жидким воздухом³, но, вероятно, такого рода взрывчатые вещества окажутся ненадежными в действии⁴.

Конструкция надлежащего, надежно действующего воспламенителя представляет особые трудности при применении жидкого воздуха. Обыкновенные воспламенители часто дают отказы, причиной которых являются отчасти непосредственное действие холода на воспламенитель, отчасти проникновение жидкого воздуха в воспламенитель, отчасти, как можно предполагать, конденсация влаги внутри воспламенителя. Несмотря на многочисленные опыты и предложения, и до сих пор затруднения не вполне устранены⁵. Для воспламенения с

¹ Фр. п. 451265 (1912) и добавление 17046 (1912); г. п. 268131 (1912); англ. п. 3102 (1913); г. п. 296592 (1915).

² О способе забивки патронов в шпур, ср. г. п. 296907 (1915); Wilhelm, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 336 (1916).

³ Kowatsch и Baldus, г. п. 287275 (1913) (добавка воды посредством связующих веществ). Ср. также Mewes, Z. f. Sauerstoff- u. Stickstoffind., 7, 99 (1915).

⁴ Cp. Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse за 1915 г., по Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 396 (1916). О применении под водой, ср. Sieder, г. п. 330370 (1916).

⁵ О влиянии жидкого воздуха на различные средства воспламенения, о причинах отказов и т. д., ср. Assel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 18 (1916); Martin, там же, 11, 252 (1916); Stettbacher, там же, 12, 187 (1917); Nicolai, Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw., 64, 37 (1916); затем Kahl, 10, 197 (1916); Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse за 1917/18 г., по Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 337 (1918).

большим успехом применяется электрический запал, а не бикфордов зажигательный шнур, так как даваемыми последним искрами, благоприятствующими испарению кислорода и облегчающими возникновение пламени, может быть вызвано преждевременное воспламенение патрона. Поэтому перед забивкой зажигательный шнур вводят в скважину через просверленную деревянную трубку с целью предохранить его от воздействия кислорода.

Ненадежность действия не удастся вполне устранить и тем, что сам запал изготавливается из смеси с жидким воздухом, как это уже предполагалось¹, и применением дистанционного воспламенения (см. стр. 401, 402, которое одновременно допускает производство большого числа взрывов². Воспламенители с жидким воздухом изготавливаются таким образом, что забивочный материал помещается в жестяную гильзу с отверстием, через которое можно ввести жидкий воздух.

Д. СРЕДСТВА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ (КАПСЮЛЬНЫЕ СОСТАВЫ)³.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.

Классификация. Назначением средств воспламенения является по возможности безопасное и однообразное возбуждение химического превращения взрывчатых веществ. Судя по тому, каким образом должно произойти (см. стр. 26 и 27) это превращение от нагрева (луча огня) или от механического воздействия (удар), средства воспламенения подразделяют на несколько групп:

1) ударные (воспламенительные) составы для капсюлей,

2) ударные (гремучие) составы для капсюлей-детонаторов (детонаторов, капсюлей-воспламенителей).

Как подгруппа сюда же входят:

3) огнепроводы для передачи воспламенения на большие или меньшие расстояния и как дистанционные (замедлительные) составы. По их взрывчатым свойствам различают составы:

1) воспламеняемые (Selbstzündungen) проще всего механическим воздействием (удар, трение),

2) воспламеняемые воздействием других вспомогательных средств, образующих пламя или искру,

3) воспламеняемые капсюлем-детонатором,

4) воспламеняемые без применения капсюля-детонатора.

Применение. Средства воспламенения находят практическое применение для изготовления

1) всякого рода воспламенителей, как-то: капсюлей-детонаторов, электрических запалов, огнепроводов и пр.,

¹ Ср. Baldus u. Kowatsch, г. п. 282780 (1913); 292554 (1914).

² Ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 15, 4 (1920).

³ Литература: Mahler u. Eschenbacher, «Die Sprengtechnik im Dienst der Zivilttechnik», стр. 87, Вена, 1881; Escales u. Stettbacher, «Initialexplosivstoffe», Лейпциг, 1917; Neltzel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 145 (1913); Stettbacher, там же, 9, 341 (1914) (часть общая и теоретическая); Will, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbeff., стр. 210 (1913) (развитие и применение); Exler, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 245 (1906) (классификация и применение). О номенклатуре французских военных средств воспламенения, ср. Manuel à l'usage des sous-officiers chargés des manipulations des munitions etc., стр. 69, Париж, 1912; бельгийских: «Instruction sur les munitions et artifices de l'artillerie de forteresses», Брюссель, 1913.

2) специальных воспламенителей:

- а) орудийных и винтовочных средств воспламенения (капсюльные втулки, трубки трения, ударные трубки и винтовочные капсюли),
- б) средств воспламенения для снарядов (взрыватели фугасных снарядов, воспламенители-детонаторы и пр.).

Требования¹. Как средства воспламенения рассматриваются вообще лишь такие взрывчатые вещества, которые взрываются непосредственно (см. стр. 30), т. е. простым воспламенителем от механического воздействия или путем нагрева.

Ударные (воспламенительные) составы служат для производства взрыва непосредственно взрывающихся взрывчатых веществ, в особенности порохов. Образование по возможности большого острого пламени (Stichflamme) при вспышке есть главное условие их действительности. Их действие должно быть весьма однообразно, так как от этого однообразия зависит не только надежность производства воспламенения, но и ход образования давления в оружии.

Ударные (гремучие) составы² действуют не пламенем, а давлением газов, внезапно образующихся при детонации, и следовательно, своей силой удара. Необходимое для этого условие, — чтобы отношение давления газа ко времени его превращения в «иницирующую волну»³ гремучего состава было примерно то же, как и в случае детонационной волны взрывчатого вещества. Лишь в этом случае обеспечено возникновение нормальной детонационной волны. Вследствие этого гремучие составы должны быть весьма бризантны и должны удовлетворять необходимым условиям (см. стр. 38) большой работоспособности. Отсюда гремучими составами являются главным образом определенные взрывчатые вещества, смеси же (двойные) — лишь постольку, поскольку отдельные составные части повышают количество энергии, не влияя существенно на скорость детонации.

Особенно важно для суждения о пригодности выбранного для гремучего состава средства воспламенения практически допустимое максимальное значение гравиметрической плотности. Вещества с незначительной плотностью или такие, способность к детонации которых при повышении плотности сильно падает, не оправдали себя как гремучие составы и принимаются во внимание не более, как примеси к гремучей ртути или воспламенительные составы. Максимальное значение гравиметрической плотности теряет значение в сравнении с другими решающими для бризантности факторами (энергия и скорость детонации) и не только потому, что бризантность прямо пропорциональна плотности (см. стр. 67) и что она влияет на величину скорости детонации, но и потому что плотность изменяется в зависимости от составов и механической обработки состава (более или менее сильная прессовка). Чем больше, следовательно, гремучий состав допускает уплотнение, не теряя в своей детонируемости, тем он действительнее.

¹ Ср. также Brunswig, «Explosivstoffe», стр. 14.

² Ср. также Wöhler u. Matter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 181 (1907); Wöhler, Z. f. ang. Ch., 24, 2089 (1911); Die Umschau, 16, 48 (1912); Martin, «Über Azide und Fulminate usw.», Дармштадт, 1913; Förg, Mitt. Art.- u. Gef.-Wes., 47, 331 (1916); Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 1 (1917).

³ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 156 (1913).

Для всякого применяемого состава детонация при всех условиях должна по возможности происходить быстро; скорость распространения должна достигать в кратчайшее время наивысшего значения, и взрывчатое вещество тем более подходит как гремучий состав, чем меньшее количество его расходуется для достижения нормальной скорости детонации. Так как это количество, как доказали Вёлер и Мартин¹, для гремучей ртути больше, чем для сравнительно сильных азидов, то она менее пригодна как настоящее средство воспламенения, чем эти последние. Лишь тогда, когда детонация гремучей ртути производится легкодетонирующим веществом (напр. азидом свинца), сказывается превосходство ее в отношении бризантности сравнительно с большинством азидов.

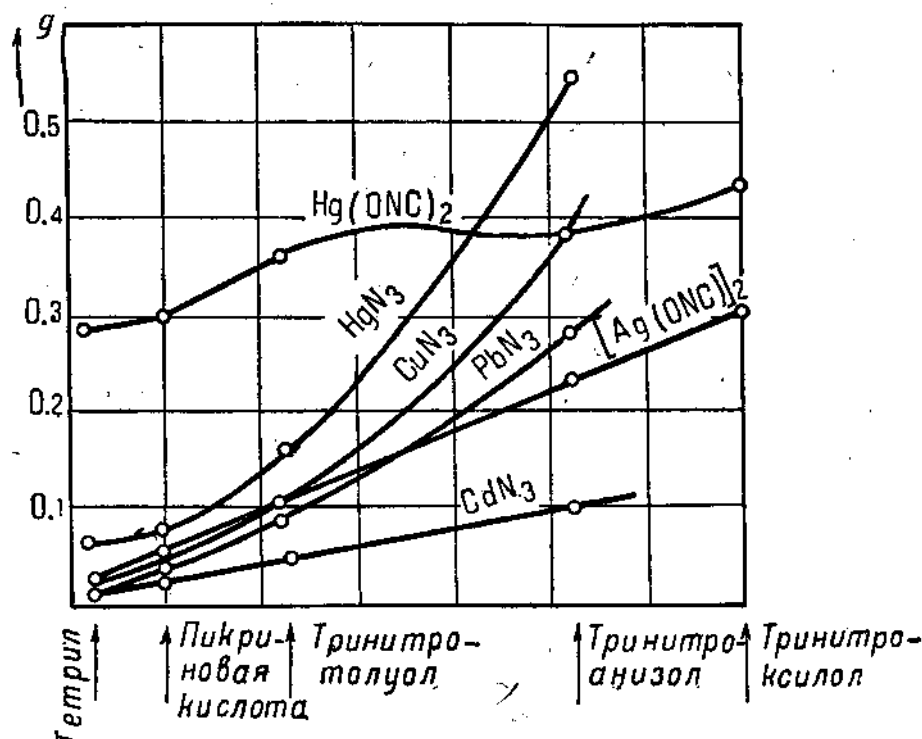


Рис. 88. Графическое изображение иницирующей силы азидов и фульминатов

Если, по предложению Вёлера и Мартина, нанести в координатной системе (рис. 88) иницирующее действие азидов и фульминатов на различные, расположенные по их чувствительности к детонации, нитросоединения, т. е. если ординатами обозначить необходимые для иницирования взрывчатых веществ количества фульмината или азиды и последовательно нанести на абсциссу нитросоединения, то получится ряд кривых, представляющих активность солей. Если продолжить кривые в обратную сторону до оси ординат, то полученные таким образом значения представят количества веществ, относящихся к идеальному взрывчатому веществу с бесконечно малой возбуждаемостью. Чем меньше

¹ Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 19 (1912).

это количество и чем более отлого поднимается кривая, тем более фульминат или азид подходит в качестве гремучего состава.

Поэтому не случайно и то обстоятельство, что все известные до сих пор применявшиеся инициирующие воспламенители являются веществами с эндотермическим теплообразованием. В этих взрывчатых веществах детонация возникает значительно быстрее, чем в таковых же с экзотермическим теплообразованием, при которых необходим отдельный расход энергии для воспламенения¹.

Само собою разумеется, способности к детонации кладется предел необходимой безопасностью в обращении, хотя эта последняя, вследствие малого заряда и удобной внешней формы (в металлических гильзах), придаваемой средствам воспламенения, значительно менее необходима, чем для обыкновенных взрывчатых составов.

На значение скорости возникновения детонации в гремучих составах особенно обратил внимание Вёлер². Многие взрывчатые вещества лишь потому неприменимы для гремучих составов, что в них слишком трудно возникает детонация. Другие, как, например, предложенные в качестве детонаторов Десиньодем и Кастеляцем³ пикраты металлов, хотя и обладают большой скоростью превращения, но легко детонируют лишь в непрессованном виде, а вообще—мало бризантны⁴. Но искусственным приемом удалось использовать для целей инициирования даже взрывчатые вещества с малой скоростью возникновения детонации, но большой бризантностью, именно тем, что их включали как промежуточные вещества, для передачи детонации от гремучего состава к взрывчатому веществу. Это вспомогательное средство, примененное впервые Броуном (см. стр. 14)⁵ для воспламенения труднодетонирующего влажного пироксилина и вошедшее в настоящее время во всеобщее употребление для военных взрывчатых веществ в фугасных снарядах под названием инициирующих зарядов (называемых также «детонатор» и «мультипликатор»), на практике отличается еще и тем, что заменяет уже в самом капсюле часть гремучего состава тем же взрывчатым веществом и воспламенение осуществляется небольшим зарядом настоящего гремучего состава; оба применяются при этом в гильзе отдельно⁶, или в смеси один с другим⁷. Этим путем удалось так усилить инициирующее воспламенение, что и очень нечувствительные взрывчатые вещества стало возможно детонировать.

В качестве детонаторов употреблялись в набитом или прессованном состоянии первоначально сухой пироксилин, позже—пикриновая кислота, тринитротолуол, тетранитрометиланилин, а также баллистит⁸. Их действие, согласно выводам стр. 358, тем больше, чем больше та гра-

¹ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 207 (1910).

² Z. f. ang. Ch., 24, 2089 (1911); ср. также Martin, там же, затем Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 193 (1915), который однако решительно защищает (односторонне) быстрое возникновение детонации для всех взрывчатых веществ.

³ Англ. п. 34-9 (1867).

⁴ Ср. Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 8 (1911).

⁵ Ср. также Sprengel, J. ch. soc., 26, 806 (1873).

⁶ Nobel, англ. п. 16919 (1887); фр. п. 184129 (1887); Bielefeld, англ. п. 20133 (1900); Wöhler, англ. п. 21065 (1900).

⁷ Г. п. 238942 (1910).

⁸ Cp. Spaccamela, Rivista art. e gen. (1909), сент.

симметрическая плотность, при которой взрывчатые вещества могут применяться.

При применении детонаторов (капсюлей-детонаторов и детонаторов) пространственное размещение не играет сколько-нибудь значительной роли. Так, автор доказал, что главная составляющая силы взрывчатого вещества действует в направлении распространяющейся детонационной волны (см. стр. 66). Следовательно, средство воспламенения нужно располагать так, чтобы образующаяся в нем «иницирующая волна» по возможности не отклонялась, а могла совпадать как-раз с направлением взрывчатого вещества. Таким образом воспламенение должно производиться с противоположной стороны главной массы взрывчатого вещества¹. Под влиянием инициирующей волны взрывчатое вещество разлагается, смотря по обстоятельствам, с возрастающей скоростью, чем достигается больший эффект² или становится возможным применение более высоких гравиметрических плотностей³. На этом основывается способ воспламенения Лёра, применившего для воспламенения трубку или детонирующий шнур, пропущенные по всей длине взрывчатого вещества (см. стр. 404). При другом способе воспламенения («кумуляционное воспламенение») ⁴ Брунсвига (Brunswig)⁵—воспламенение производится с обоих концов детонирующим шнуром, пропущенным петлей сквозь взрывчатое вещество; таким образом воспламеняющее действие усиливается столкновением детонационных волн в середине зажигательного шнура. Этот последний способ воспламенения шнура удастся, конечно, осуществить на практике только с большим трудом, поэтому он не нашел еще и до сих пор никакого технического применения.

Относительно большая чувствительность гремучей ртути служила даже иногда причиной преждевременных взрывов при забивке шпуров; предполагают также, что некоторые факты, происшедшие при применении капсюлей-детонаторов в снарядах, должны быть приписаны тому же. Так, например, причиной так называемых преждевременных разрывов в канале орудия, равным образом преждевременных взрывов снарядов у цели, считали самовоспламенение капсюля от сотрясения, произведенного зарядом пороха при выстреле в первом случае или от встречи снаряда у цели—во втором. Но, при незначительной массе гремучего состава, при условии правильной конструкции взрывателя такая возможность вполне исключена. Давление на гремучий состав, получающееся от движения снаряда, значительно меньше, чем давление, при котором гремучий состав запрессовывается в капсюль. Для устранения этих отчасти лишь предполагаемых недостатков, а также по экономическим соображениям, пытаются заменять гремучую ртуть

¹ Ср. также Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 203 (1909/10).

² Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 136 и 156 (1913); ср. также Barthélemy, VII intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. III b, стр. 82 (1910).

³ Ср. также Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 243 (1909/10).

⁴ Выражение «кумуляционный взрыв» впервые употребил Шпренгель для обозначения воспламенения посредством детонатора, ср. «The discovery of picric acid etc.», Лондон, 1903.

⁵ Г. п. 2450-7 (1910); ам. п. 1042643 (1912); англ. п. 21344 (1912); VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 4, 19 (1912). Ср. также Crocogino, г. п. 318059 (1917).

менее чувствительными взрывчатыми веществами¹, заключаемыми в прочные оболочки, или веществами с более высокой температурой горения или взрыва. В обоих случаях должно происходить быстрое нарастание давления газа и, таким образом, быстрый переход к детонации. В первом случае употреблялись в качестве средств воспламенения зажигательные патроны из черного пороха², бездымного пороха, пироксилина, во втором случае—взрывчатые вещества с применением алюминия³, особенно термит⁴. Но эти предложения при их практическом осуществлении не имели большого успеха по соображениям, изложенным уже на стр. 27 и 28). Впрочем, воспламенение бризантных взрывчатых веществ дополнительным зарядом черного пороха как детонатором неоднократно применялось и для горных взрывчатых веществ⁵; Нобель (см. стр. 22), первый применял его для этой цели.

Средства воспламенения для зажигательных шнуров могут быть получены, с одной стороны, из пламеобразующих смесей, как это имеет место у медленногорящих и так называемых быстрогорящих шнуров, с другой стороны,—из детонирующих взрывчатых веществ, как это имеется у «мгновенных» (momentan) или «детонирующих» шнуров. В первом случае при применении они действуют как запалы с непосредственно взрывающимися составами, во втором случае—как капсюли-детонаторы. Таким образом первые являются передатчиками пламени, вторые—детонации (см. стр. 357 и 358). Зажигание самого шнура производится при медленногорящих шнурах пламенем, при детонирующих шнурах—капсюлем-детонатором.

Транспорт. Средства воспламенения легко воспламеняются пламенем, искрой, ударом или трением. Следовательно, они должны быть довольно чувствительными взрывчатыми веществами, в непрессованном состоянии относительно малообеспеченными в обращении. Поэтому в такой форме они не допускаются к перевозке. В том виде, как они применяются, т. е. будучи запрессованными в (тонкие) металлические или другого материала гильзы (в компактном состоянии), где они предохранены от непосредственного механического воздействия, безопасность обращения с ними не уступает таковой же с другими взрывчатыми веществами, и поэтому, как и другие взрывчатые вещества, являются столь же безопасными для перевозки.

Общий состав и свойства. Из требований, касающихся взрывчатых свойств, которые предъявляются разнообразным средствам воспламенения, следует, что воспламенительные составы могут быть получены из любых смесей, в то время как гремучие составы, о чем уже упоминалось на стр. 358, из-за условия большой бризантности должны состоять из настоящих бризантных веществ в незначительных количествах. Кроме того требуется легкая воспламеняемость и условие одно-

¹ Ср., между прочим, г. п. 133723 (1900).

² Nobel, г. п. 11030 (1880); ср. также Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 192 (1909/10).

³ Ср. Bielefeld, англ. п. 7148 (1901); Führer, австрийск. п. 11664 (1901); англ. п. 20755 (1901) и 24812 (1902); v. Dahmen, ам. п. 702357 (1902). Для жидкого воздуха, ср. Baldus u. Kowatsch, г. п. 292554 (1914).

⁴ Ср. также Maxim, ам. п. 988'99 (1911).

⁵ Англ. п. 6651 (1905); фр. п. 353864 (1905); Dautriche, *Mém. poudr. salp.*, 15, 192 (1909/10).

образного и безотказного действия, что является особенно важным обстоятельством не только для самих средств воспламенения, но и для безопасности работающих при применении взрывчатых веществ. При продолжительном хранении при обыкновенных климатических условиях не должны наступать изменения в химических и физических свойствах. Следовательно, и в данном случае исключаются вещества химически взаимодействующие, почему для непосредственного соприкосновения с воспламенительными и гремучими составами должны употребляться только соединения химически нейтральные.

II. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Общие замечания. Ни одно из известных до настоящего времени взрывчатых веществ не удовлетворяет в такой же степени, как гремучая ртуть, условиям легкой воспламеняемости, высокой бризантности, достаточной безопасности в обращении и постоянства в хранении. Все попытки заменить ее другими веществами¹ не имели успеха. Другие соли гремучей кислоты (фульминаты)² оказались также неприменимы. Из них наряду с гремучей ртутью употреблялось гремучее серебро (фульминат серебра)³, и то в весьма ограниченных размерах, для иллюминационных огней (см. об этих последних).

В последнее время наряду с гремучей ртутью при изготовлении ударных составов приобретает значение превосходящий по силе гремучую ртуть азид свинца. В воспламенительных же составах гремучая ртуть вследствие надежности действия остается до сих пор незаменимой. В этом случае азид свинца⁴, при применении которого добавки не вызывают в составах такого же ослабления действия, как при гремучей ртути, слишком бризантен⁵.

Далее, основные материалы, как передатчики детонации, суть вышние ароматические соединения—пикриповая кислота, тринитротолуол и тетранитрометиланилин—из которых особенно употребителен последний благодаря легкой возможности получения и большой бризантности (см. стр. 246 и 391).

Для тех же целей были составлены и предложены другие нитросоединения, каковы тринитрометиланилин, тетранитроэтиланилин, тринитрохлорбензол⁶, тетранитроанилин⁷, тетранитроанизол и фенетол⁸, три-

¹ Ср. об этом Wöhler и Matter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 203 (1907); Stettbacher, там же, 11, 1 (1916); об органических хлоратах и перхлоратах, см. стр. 313 и 384; о родановых солях, особенно родановой ртути в качестве ударного состава, ср. Bull. soc. d'encour., 12, 26 (1885) и Hagen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 265 (1911).

² О «фульминатах, их получении и взрывчатых свойствах», ср. Häussermann в сочинении «Fehlings Handwörterbuch», 4, 406 (1886); Wöhler u. Matter, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 203 (1907); Rosenberg, диссертация, Дармштадт, 1913; Ch.-Ztg., 37, 933 (1913); Martin, «Über Azide und Fulminate usw.», Дармштадт, 1913; Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 1 (1917); Z. f. ang. Ch., 30, 1, 36 (1917); Ber., 50, 586 (1917).

³ Литература: Häussermann, там же, стр. 408 (получение и свойства); Peter, J. am. ch. soc., 38, 486 (1916) (стойкость при хранении).

⁴ Ср., напр., г. п. 310049 (1918).

⁵ Ср. Wöhler, Z. f. ang. Ch., 24, 2096 (1911).

⁶ Burkard, ам. п. 1049665 (1913).

⁷ Flürscheim, англ. п. 3907 (1910); фр. п. 425996 (1911).

⁸ Г. п. 288655 и 289446 (1914).

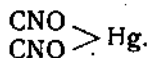
нитрорезорцинат свинца (см. стр. 251), динитродиакилоксамиды и эфиры азотной кислоты—пироксилин¹ и нитрогидроцеллюлоза. Но из этих веществ лишь эфиры клетчатки действительно употреблялись для снаряжения детонирующих шнуров (см. стр. 403).

Кроме гремучертутных составов для воспламенения применяются и другие легковоспламеняющиеся смеси, особенно хлоратные.

Большинство упомянутых основных материалов, поскольку они являются важными, рассмотрены уже в предыдущих разделах. Здесь следует остановиться подробнее только на гремучей ртути и азиде свинца, их фабрикации, а равно на отдельных веществах—инициирующих составах,—имеющих теоретическое значение.

Гремучая ртуть² $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.

Общие сведения. Гремучей ртутью, со времени ее открытия Говардом (см. стр. 21), неоднократно занимался целый ряд химиков³ и, между прочим, Либих (Liebig)⁴, особенно в 1824 г. При этих исследованиях рассматривался прежде всего состав, а позже было обращено внимание на разъяснение строения интересной во многих отношениях гремучей кислоты. Но лишь опыты Нефа⁵ (Nef) (1894 г.) внесли ясность в последний вопрос; он окончательно установил для этой кислоты структуру карбилоксима (CNOH). Это допущение было подтверждено Вёлером⁶ определением молекулярного веса натриевой соли. Таким образом гремучей ртути приписывается следующая структурная формула



Фабрикация. Фабрикация⁷ гремучей ртути по способу, данному Шанделоном (Chandonel)⁸ и аппарата, употребляемая при этом спо-

¹ Pelouze, С. г., 23, 902 и 1020 (1846). О смесях пироксилина с хлоратом калия, ср. Pelouze, там же, стр. 1020; Abel, Wicks Gew. Ztg., 1868, № 41, по v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 101, Брауншвейг, 1874; Caldwell, Jahresber. d. Chem. f. 1859, стр. 543.

² Ср., кроме того, Oddo, Ann. chim. appl., 11, 168 (1919). О техническом полу-ении: Knoll, «Das Knallquecksilber und ähnliche Sprengstoffe», Вена и Лейпциг, 1908.

³ Ср. литературу: Scholl, «Die Knallsäure», Мюнхен, 1893.

⁴ Ann. chim. phys. [2] 24, 294 (1823); ср. та же Volhard, «Justus v. Liebig», 1, 205. Лейпциг, 1909.

⁵ Lieb. Ann., 280, 291 (1894); ср. также Scholl, Ber., 28, 2816 (1894); 32, 3492 (1899); 34, 1441 (1901); Wieland, «Die Knallsäure», Штуттгарт, 1910.

⁶ Ср. Wöhler u. Theodorowits, Ber., 38, 1345, 1351 (1905); ср. также там же, 43, 754 (1910); Rosenberg, «Die Fulminate usw.», диссертация, Дармштадт, 1913; Ch.-Ztg., 37, 993 (1913).

⁷ О правилах фабрикации и мерах предосторожности, ср. Chevallier, Journ. des connaissances usuelles 1836, по Dingl. p. J., 61, 191 (1836) (прежние правила во Франции, статистика: Gaultier de Claubry, Ann. d'hyg. publ., 1838, стр. 260, по Dingl. p. J. 69, 45 (1838); Heinzerling, «Die Gefahren der chemischen Industrie», 1, 424, Галле, 1887; затем для Германии: «Die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie», стр. 364, Берлин, 1916; для Бельгии: положение от 29 окт. 1894 г. в сочинении Gody, «Matières explosives», стр. 800 и Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 316; для Италии: Finzi, Suppl. Encycl. chim. di Guareschi, Милан, 1914, стр. 31; затем Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 294 (1916); Josten, Dingl. p. J., 228, 518 (1878) и Panther, Schuss und Waffe, 2, 335 (1909) (устройство завода).

⁸ Mém. soc. roy. scienc., 1848, по Dingl. p. J., 108, 1 ('848).

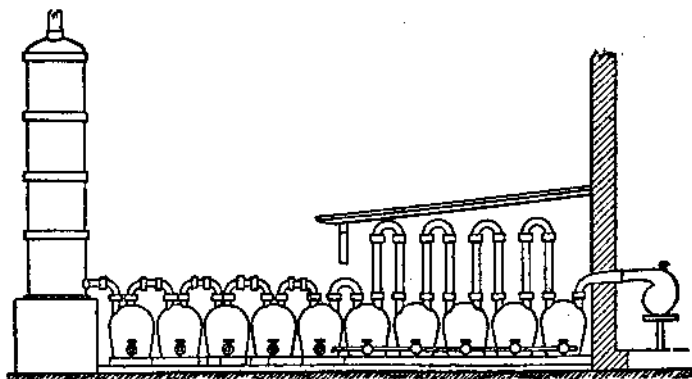


Рис. 89. Реторты и конденсационная установка для гремучей ртути (вид сбоку).

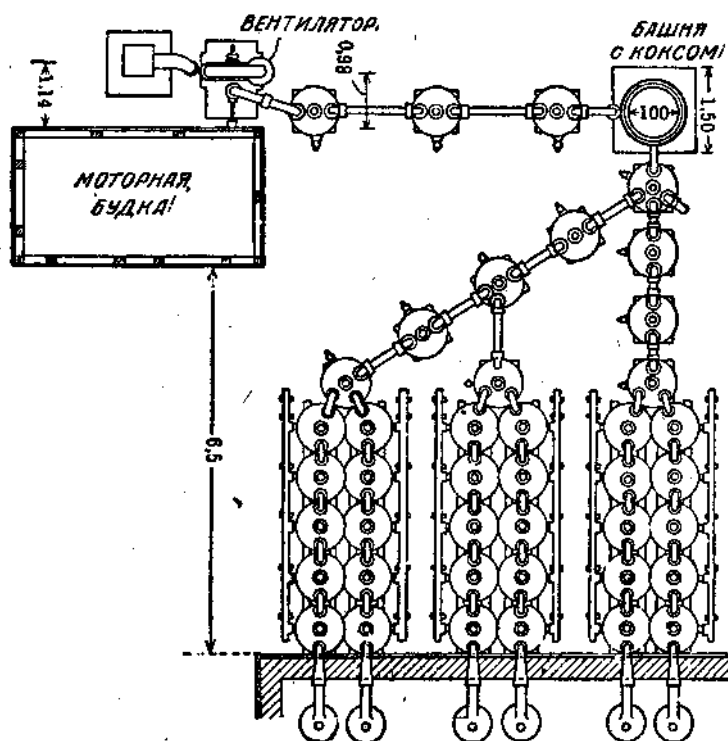


Рис. 90. Реторты и конденсационная установка для гремучей ртути (вид сверху).

осбе, подробно описаны у Гутмана («Die Industrie usw.», стр. 457). Расположение реторт и конденсационной установки представлено на рис. 89

и 90. Относительно соотношений количеств исходных материалов, данных уже Говардом, однако следует заметить, что обыкновенно растворяют¹ 1 часть ртути в 8,4—11 частях азотной кислоты уд. веса 1,38—1,40 в спокойном состоянии (для уменьшения потери необходимых для реакции окислов азота), и раствор при умеренной температуре (около 20°) разбавляется 6,5—10,6 частями 90—96% спирта. Обыкновенно обрабатывается 300—500 г ртути.

Вёлер² дает следующие пропорции:

500 г ртути,
4 200 » азотной кислоты (1,40),
5 000 см³ подогретого спирта.

Кроме того для получения чистого белого продукта прибавляется 15 г полухлористой меди или 5 г меди и 5 см³ концентрированной соляной кислоты.

В других источниках³ приведены следующие соотношения:

500 г ртути,
6 000 » азотной кислоты (1,36),
5 500 см³ спирта (96%), который должен прибавляться в два приема.

По данным Солонины (см. там же) для приготовления гремучей ртути чаще всего берут

500 г ртути,
4 500 » азотной кислоты (1,383),
5 000 см³ спирта 92—95%, а также
5 г соляной кислоты (1,115) и
5 » меди

и для так называемого «серого» продукта

400 г ртути,
4 200 » азотной кислоты (1,383),
4 000 см³ спирта (96%).

Раствор ртути должен быть подогрет до 50—56°, спирт—до 40°.

В Австрии употребляют

500 г ртути, фильтруемой через рис и промываемой
весьма слабой азотной кислотой,
4 500 г азотной кислоты (1,383) и
5 000 см³ 96% спирта.

Растворение ртути в азотной кислоте происходит при 25° в 1½ ч.

¹ Ср. также Ure, Repertory of pat. inventions 1831, стр. 381, по Dingl. p. J., 39, 286 (1831); Gaultier de Claubry, там же; Lieb. Ann., 95, 284 (1855); Neumann, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl., 1871, стр. 256; Beckmann, Ber. 19., 993 (1886); Lobry de Bruyn, там же, стр. 1370; Солонина, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 41 (1910); Hagen, там же, 6, 4 (1911) (устройство завода).

² Ср. Herzog, «Chemische Technologie der organischen Verbindungen», стр. 523. Гейдельберг, 1912; ср. также о том же правиле Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 294 (1916).

³ Ost, «Lehrbuch der chemischen Technologie», стр. 211, Лейпциг, 1918.

Ретортами служат в Англии стеклянные колбы емкостью в 70 л, в других местах—обыкновенные кислотные баллоны¹ и глиняные сосуды.

На германских государственных заводах² приняты следующие количественные соотношения:

150 г ртути,
1 072 см³ (1 500 г) азотной кислоты (1,40),
1 500 » винного спирта, 79,5 вес. процентов.
Температура раствора 40—55°,
» винного спирта 20—35°.

Так получается «серый» продукт. Если необходимо получить «белый», то к спирту предварительно прибавляют соляной кислоты (0,064%) уд. 1,185. Растворение ртути продолжается 2 часа, при этом раствор должен быть подогретым до 18—22°. Винный спирт подогревается до 20—25°. Реакция протекает первоначально весьма медленно и лишь через 2—3 мин. энергичнее. При этом выделяются при вскипании жидкости белые пары азотистоевтилового эфира, альдегида, уксусной кислоты и т. д.³, вытягиваемые и конденсируемые. Когда основная реакция, протекающая с образованием уксусного альдегида (благодаря которому она весьма облегчается)⁴, изонитрозоальдегида, изонитрозоуксусной кислоты и метилнитрозоуксусной и продолжающаяся 10—15 мин.⁵, закончилась, начинается образование красных паров окислов азота. В этот момент реакция прерывается добавкой винного спирта в возрастающих количествах (по Вёлеру—30, на германских государственных заводах—166, во Франции—130 см³ на 100 г ртути), добавляемого в два приема. По охлаждении, продолжающемся около получаса, приливается еще около 1/2—1 л воды, и содержимое реторты отбрасывается на натянутый фильтр, где оно промывается водой до наступления нейтральной реакции.

По опытам, поставленным автором⁶, можно без затруднений отказаться от перерыва реакции дополнительной добавкой спирта. Та же цель достигается, если тотчас же прибавляется 1 л воды, но при правильно ведомой фабрикации и этой добавки можно не делать⁷. Добавка воды вместо спирта была введена позже прусскими государственными заводами⁸.

В Англии⁹ на

3 части ртути берут
36 частей азотной кислоты (1,34)¹

и к раствору прибавляют

17 частей 90% спирта.

¹ Cp. Josten, Dingl. p. J., 228, 528 (1878).

² Cp. Langhans, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 345 (1918), откуда заимствованы фиг. 89 и 90.

³ Gautier de Claubry, Écho du monde savant, 499, по Dingl. p. J., 76, 220 (1840).

⁴ Wöhler u. Theodorowits, Ber., 38, 1345 (1905).

⁵ Wieland, Ber., 40, 418 (1907); 43, 3362 (1910).

⁶ Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 13, 81 (1908); cp. также Hagen, там же, стр. 5.

⁷ Cp. также Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 295 (1916).

⁸ Cp. Langhans, там же.

⁹ «Treatise on service explosives», Лондон, 1907, стр. 116.

После начала реакции добавляются понемногу для замедления реакции остальные.

17 частей спирта.

Наконец, согласно данным Годи¹, в *École de pyrotechnie* в Антверпене применялся следующий способ.

Берется 5 л 90% спирта или смесь 4 л спирта и 1 л альдегида, полученная из маточного конденсата, и к этой смеси прибавляется сначала 3,5 кг нагретой до 80° азотной кислоты, а затем раствор 450 г ртути в 1 кг азотной кислоты (1,333). Реакция оканчивается примерно через 1¼ часа.

Вместо соляной кислоты для приготовления «белой», как предполагается, чистой гремучей ртути добавляются и другие вещества: упомянутая уже полухлористая медь, затем цинк, нитрат меди и др. [ср. Солонина, Гаген (Hagen), там же]. Цинк предварительно растворяется в азотной кислоте.

Выход разнообразен. По данным Гутмана², он составляет 125 кг, Вёлера—130 кг, Годи—111 кг на 100 кг ртути. На германских государственных заводах принимаются при расчетах для «серой» гремучей ртути—117 кг, для «белой», вследствие потерь при отмучивании,—100 кг. Теоретический выход составляет 142 кг. При определении выхода гремучая ртуть взвешивается во влажном состоянии, и одновременно на небольшом количестве определяется содержание влажности. После промывки до нейтральной реакции, производимой в равномерно освещенном помещении, ртуть оставляют на полотняном фильтре для стекания.

На германских государственных заводах гремучую ртуть с целью отмывки и получения однообразно кристаллического продукта подвергают процессу отмучивания, при котором удаляются мелкие частицы и загрязнения (каломель). Отмучивание производится при «белой» гремучей ртути около 20 раз, при «серой»—дважды. Естественно, при этом происходит потеря гремучей ртути, так как кроме загрязнений удаляются и мелкие кристаллы. С другой стороны, по данным Солонины (см. там же, стр. 68), крупные кристаллы «серого» продукта кристаллизуются иногда из воды, и таким образом он переводится в мелкие кристаллы. Наконец, Гаген считает, что для удаления органических соединений (этилнитрат, -нитрит) гремучую ртуть следует предварительно промывать спиртом. Но при правильно вedomом процессе фабрикации оба последние способа в такой же мере излишни, как и указанное тоже Гагеном растирание в фарфоровом тигле для получения тонкокристаллического порошка. Но целесообразно, когда залитая водю масса пропускается сквозь сито с 50, а также 100 отверстиями на см², а иногда—через волосяное сито с 220—250 отверстиями.

Перед дальнейшей обработкой влажный продукт испытывается на закисные соединения смешением 5 г с 2 г двууглекислой соды. Смесь при этом должна оставаться неизменяемой и не должна приобретать голубоватой или темноватой окраски.

Гремучая ртуть, применяемая для взрывных целей, обрабатывается, как правило, во влажном состоянии. Для этих целей ее сохраняют

¹ Gody, «Matières explosives», стр. 275.

² Guttman n, «Die Industrie usw.», стр. 458.

рассыпанной на полотне, погруженном в воду, или прямо в фаянсовых горшках под водою. Если ее необходимо высушить, то это надлежит производить с большой осторожностью малыми дозами при температурах, не превосходящих 40°. В Германии для этой цели применяют вакуум-сушильные шкафы¹ Пассбурга (см. рис. 91 и стр. 175), после того как сушка в вакууме была в середине 80-х годов прошлого столетия введена в пиротехнической лаборатории в Шпандау.

Рациональное удаление или использование отходов (ретортной кислоты, маточного конденсата, остатков отмучивания) представляет некоторые затруднения². Ретортная кислота («маточный раствор») перед удалением должна нейтрализоваться известью. Ее можно обрабатывать и нитратами, например, баритовым³.

Соли ртути, содержащиеся в маточном растворе, маточном конденсате и в остатках отмучивания и осаждающиеся в турилах в виде основного нитрата ртути, можно регенерировать в виде каломели и ртути.

Для переработки на каломель смешивают щелок с технической соляной кислотой, а именно на 50 л щелока берут 1 л кислоты; после отстаивания осадка жидкость сливают, осадок растворяют в соляной кислоте, причем на 10 кг осадка берется столько же технической кислоты; затем добавляется раствор 1 кг оловянных отходов в 6 кг технической соляной кислоты.

Для переработки на ртуть осаждают известковым молоком, осадок растворяют в соляной кислоте и ртуть отделяют цинком или электролитическим путем.

Из маточного щелока растворенную ртуть осаждают известковым молоком добавкой некоторого количества соды или сернистым кальцием.

Щелок, отделенный от осадка, нейтрализуется известью, если это еще не произведено, и затем можно отогнать спирт (содержащий альдегид и нитрит). Этот спирт снова употребляется⁴ (см. выше) для приготовления гремучей ртути. По способу Гоппилла (Gauppillat)⁵, маточный конденсат нейтрализуют также непосредственно известью и кипятят паром для обезвреживания имеющихся составных частей, причем спирт также отгоняется⁶.

Ртуть, непосредственно выделенная известью (и содой) главным образом в виде ртути и карбоната ртути, очищается перегонкой.

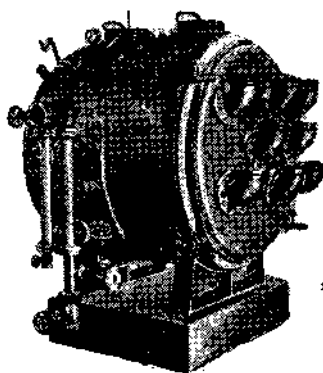


Рис. 91. Вакуум-сушильный аппарат для гремучей ртути и ударных составов (аппарат Пассбурга).

¹ О применении вакуум-сушильных шкафов для готовых средств воспламенения, ср. Block, Z. f. Sch. u. Sprst., 12, 205 (1917).

² Ср. об этом Langhans, там же, 14, 300 (1919).

³ Ср. Hagen, там же, стр. 44.

⁴ Ср. Echo du monde savant, 491 по Dingl. p. J., 75, 78 (1840) (способ Деллона).

⁵ Ср. Gaultier de Claubry, Echo du monde savant, 499, по Dingl. p. J., 76, 220 (1840).

⁶ О применимости способа, ср. Gaultier de Claubry, там же; Friederich, Ch.-Ztg., 8, 504 (1884); Kammerer, там же, 16, 1148 (1892).

По исследованиям автора¹, от ретортной кислоты при выпаривании остается около 3% остатка, содержащего 3—6% ртути и 90—96% щавелевой кислоты². Во всяком случае при выпаривании часть остатка теряется с водяными парами. Кроме того ретортная кислота, по наблюдениям, при обработке известью, выпадении оксалата и выпаривании раствора, содержит значительные количества гликолевой кислоты³, появляющейся, вероятно, как переходный продукт при образовании щавелевой кислоты.

Продукция. Гремучая ртуть производится в сравнительно больших количествах. Количество капсюлей, ежегодно изготавливаемых в Германии, равняется, по Виллю⁴, 40—50 млн. штук, что соответствует около 40 000 кг гремучей ртути и половине ежемесячной продукции во время войны (см. стр. 385). При этом во всяком случае не принята в расчет часть производства, пошедшая на нужды военного ведомства. Велер⁵ оценивает производство гремучей ртути в Германии в 100 000 кг, и, между прочим, указывает, что только один из заводов Англии производит более чем в два раза. По подсчетам автора, производство гремучей ртути в Германии выразилось:

Г о д ы	На германских		Всего, кг
	госуд. заводах, кг	частных заводах, кг	
1910	ок. 8 300	96 500	104 800
1912	» 10 700	113 700	124 400
1914	» 23 500	85 400	108 900
1916	» 40 000	195 500	235 500
1917	» 40 600	317 000	357 600
1918	» 23 400	155 300	178 700

Пелуз⁶ оценивал французскую продукцию капсюлей уже в 1846 г. в 1 200 млн. В военной продукции см. стр. 385.

Свойства продукта. Продукты, получаемые по способу германского военного ведомства, были подробно исследованы автором⁷ в отношении их химической чистоты и взрывчатых свойств. При этом было установлено нижеследующее.

а) Так называемая «серая» гремучая ртуть, приготовленная без добавки соляной кислоты, имеет слабокоричневую окраску и состоит из правильно образовавшихся, прозрачных и светлых кристаллов. Углы, образуемые двумя смежными ребрами кристалла, были измерены Риттером (Ritter)⁸ в Militärversuchsammt в 126° и 53,5°. Поэтому кристаллы (рис. 92) относятся к моноклинической системе, и согласно этому ука-

¹ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 13, 79 (1908).

² Ср. также Langhans, там же.

³ Clötz, Jahresber. f. Chemie f. 1852, стр. 495.

⁴ Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbeff., 1913, стр. 219.

⁵ Z. f. ang. Ch., 24, 2098 (1911).

⁶ C. r., 23, 932 (1846).

⁷ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 13, 79 (1908).

⁸ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 13, 94 (1908).

зание, что они кристаллизуются в правильной (октаэдрической) или ромбической системе, не соответствует действительности. Продукт считается весьма чистым, если он содержит 99,7—99,9% растворимой в соляной кислоте ртутной соли и растворяется в водном аммиаке со слабым помутнением. Нерастворимый в соляной кислоте остаток на фильтре окрашивается с аммиаком в весьма слабый серый цвет и состоит, вероятно, из хлористой ртути от некондиционных сырых материалов.

б) Так называемый «белый» продукт имеет почти чисто-белый цвет с весьма слабым серым оттенком и состоит не из отдельных кристаллов, а из сросшихся в продольном направлении кристаллических систем. Вследствие своего сращивания кристаллы (фиг. 93) непрозрачны и очень сильно отражают свет, почему они и кажутся белыми. Продукт менее

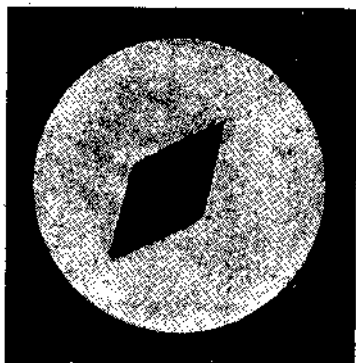
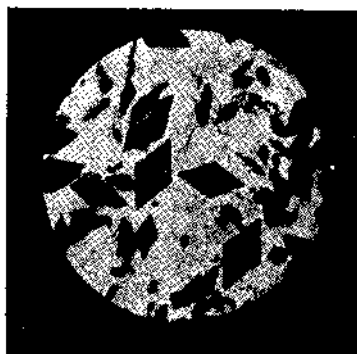


Рис. 92. Кристаллы «серой» гремячей ртути.

чист, чем серый, содержит 99,3—99,4% растворимых в соляной кислоте солей ртути и растворяется в водном аммиаке с образованием темного осадка. Нерастворимый в соляной кислоте остаток (0,6—0,7%) на фильтре с аммиаком окрашивается в немного более темный цвет, чем остаток серой гремячей ртути.

Наблюдение, что белая гремячая ртуть более загрязнена, чем серая, впоследствии было подтверждено Филипом (Philip)¹.

На основании последних исследований вряд ли приходится сомневаться в том, что различная окраска гремячей ртути зависит главным образом от физических явлений, т. е. объясняется более или менее сильным преломлением света. Предположение, что серый цвет происходит от мелких частиц металлической ртути² или от загрязнения³ органическими частицами, так же мало выдерживает критику, как и предположение, что белая ртуть окрашена присутствием посторонних веществ.

Подтверждение этой гипотезы отчасти можно видеть в том, что при растирании серых кристаллов под водой получается почти белый

¹ Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 158 (1912).

² Cp. Wöhler, Ber., 38, 1348 (1905).

³ Wöhler, в сочинении Herzog, «Chemische Technologie usw.», стр. 524; Philip, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 161 (1912).

продукт, с другой стороны, в том, что окраска зависит от величины кристаллов. При очень быстрой реакции по способу Вёлера¹, при применении альдегида вместо спирта, можно и без прибавления соляной кислоты получить почти белый, мелкокристаллический продукт.

Причину срачивания следует искать в нарушенной кристаллизации вследствие присутствия загрязняющих примесей, особенно тонкораздробленной полухлористой ртути, а в случае примеси меди, вероятно, в разрушении поверхностей кристалла, но, возможно, и в ускоренной реакции вследствие каталитического воздействия. Если увеличить примесь соляной кислоты², то выход понизится, а содержание каломели, едва заметной при нормальном способе получения, сильно возрастает. В таком случае при вливании раствора нитрата ртути в спирт имеет

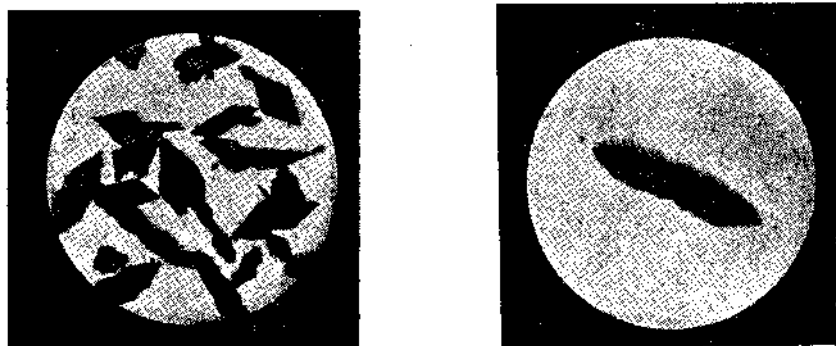


Рис. 93. Кристаллы «белой» гремячей ртути.

место уже перед наступлением настоящей реакции более или менее сильное помутнение жидкости вследствие образующейся полухлористой ртути. При двойном количестве соляной кислоты (0,12%) содержание хлорида составляет уже 1,4%, а выход уменьшается на 1,5—2%; при 6-кратном количестве (0,36%) соответствующие значения суть 5,2 и 7%; при 10-кратном количестве (0,64%) загрязнение каломелью составляет 7,6%. С увеличением содержания соляной кислоты изменяется и внешний вид кристаллов; они становятся все более шелковисто-блестящими, и от примеси воды получается более сильный белый оттенок. Вообще белый продукт при промывании осаждается труднее, чем серый.

Щавелевокислая ртуть, по различным данным, должна содержаться, между прочим, и в готовой гремячей ртути³ (см. также стр. 370).

Название гремячей ртути «серой» для чистого продукта не подходит, так как окраска, о чем уже упомянуто, ясно-коричневая. Конечно, иногда получается, действительно, серый продукт⁴, но в таком случае

¹ Вег., 38, 1345 (1905).

² О влиянии хлористой меди на чистоту, ср. Солонина, там же.

³ Ср. Шишков, Lieb. Ann., 97, 54 (1856); Hagen, там же, стр. 29.

⁴ Ср. Ure, Repertory of. pat. inventions 1831, стр. 381; Dingl. p. J., 39, 287 (1831); Arch. f. Off. d. preuss. Art.- u. Ing.-Korps, 7, 176 (1838); Lobry de Bruyn, Вег., 19, 1370 (1886); Hottsema, Z. f. ph. Ch., 21, 147 (1896) и об опытах получения см. Солонина, там же.

окраска связана с выделившейся металлической ртутью. Такого рода выделение ртути, приводящее к слишком глубокому восстановлению нитрата ртути, вызванному весьма сильным разведением реагирующей жидкости водою, от незначительного содержания азотной кислоты в нем или слишком низкой температуры реакции должно, безусловно, устраняться, так как сильно уменьшается не только выход, но таким образом загрязненный гремучий состав действует на медную гильзу. Кроме того, образовавшаяся амальгама меди, по данным Солонины (см. там же, стр. 68), должна легко реагировать с образованием гремучей меди, и поэтому процесс разложения ускоряется. Нормально изготовленная гремучая ртуть не содержит никаких следов ртути.

Для достижения неизменно однообразного кристаллического продукта, величина кристаллов которого влияет на применение, необходимо строго поддерживать условия температуры и концентрации.

Химические и физические свойства. По данным Бертело и Вьеля¹, гремучая ртуть имеет уд. в. 4,42. По данным Солонины (там же, стр. 69), он составляет 4,394 для продукта, очищенного цианистым калием. Гравиметрическая плотность неспрессованного порошка должна быть 1,22—1,25, по Брюно²—1,6.

Гремучая ртуть несколько растворима в воде, а именно, по Голлеману (Holleman)³

100 частей воды при 12°	растворяют 0,07 г
100 » » » 49°	» 0,175 »

При охлаждении горячего водного раствора она кристаллизуется с $\frac{1}{2}$ *mol* воды со слабозелтой окраской, зависящей от окиси ртути⁴. При кипячении с водою она легко разлагается с образованием, по Либиху⁵, окиси, затем, по Кекуле⁶, фульминуровокислородной ртути и углекислоты. Разложение, впрочем, происходит в незначительной мере уже во время сушки при высокой температуре.

Несколько лучше гремучая ртуть растворяется в спирте, значительно лучше—в водном аммиаке⁷ и ацетоне⁸, насыщенном аммиаком. Водный раствор аммиака, подогретый до 30—35°, растворяет, по Штейнеру (Steiner)⁹, 4-кратное весовое количество ее; при 60° наступает разложение с образованием мочевины, гуанидина и т. д.

По данным Филипа (там же, стр. 223), из аммиачного раствора ее можно снова выделить в очень чистом виде водою или, лучше, уксусной кислотою; происшедшее при этом незначительное разложение не влияет на чистоту выделенного продукта.

¹ Ann. chim. phys. [5], 21, 569 (1880); C. r., 90, 946 (1881); Mém. poudr. salp., 2, 3 (1884—1889).

² Mém. poudr. salp., 3, 70 (1890).

³ Rec. trav. chim., Pays-Bas, 15, 159 (1896).

⁴ Ш и ш к о в, Lieb. Ann., 97, 54 (1856); ср. также H o l t s e m a, Z. f. ph. Ch., 21, 147 (1896).

⁵ Lieb. Ann., 95, 282 (1855).

⁶ Там же, 101, 209 (1857).

⁷ Steiner, Ber., 8, 1177 (1875); С о л о н и н а, там же, стр. 70.

⁸ Jones a. Willcox, Ch. news, 74, 283 (1896).

⁹ Ber., 8, 1177 (1875).

В цианистом калие¹ она растворяется с образованием двойной соли, из этого раствора ее можно снова выделить кислотами, лучше всего разбавленной азотной кислотой².

Однако в этом виде она несколько менее чиста, чем продукт, полученный из аммиачного раствора³.

По данным Солонины⁴, хорошим растворителем является также пиридин. При нагревании в нем растворяется 14,5 частей гремучей ртути. При выпаривании раствора выделяется соединение пиридина с гремучей ртутью в виде больших кристаллов, теряющих при высушивании пиридин и распадающихся. Но при длительном нагревании с пиридином происходит полное разложение с сильным окрашиванием раствора. При вливании пиридинового раствора в воду (100 см³ на 1 г) она выпадает; отфильтровав и промыв большим количеством воды (200 см³ на 1 г), ее можно получить в чистом виде. Пиридин можно восстановить отгонкой над негашеной известью (темп. кип. 115°).

Ни в одном из упомянутых растворов даже при обыкновенной температуре гремучая ртуть не отличается длительным постоянством⁵. Еще менее это имеет место в водном растворе дитионовокислого натрия и иодистого калия⁶. Оба раствора реагируют, как щелочи, что Броунсдон (Brownsdon)⁷, а также Филип⁸ и использовали для определения гремучей ртути титрованием. От приливания раствора тиосульфата в роданистый калий гремучая, ртуть снова выделяется⁹.

При кипячении в воде в присутствии металлического цинка и меди выделяется ртуть с образованием фульминатов цинка и меди.

Напротив, гремучая ртуть относительно постоянна к разведенным кислотам, особенно к разведенной азотной кислоте. Она разлагается концентрированной дымящей азотной кислотой с образованием окислов азота, углекислоты, уксусной кислоты и азотнокислой ртути (Говард).

При действии концентрированной соляной кислоты образуются гремучая кислота, по запаху сходная с цианистым водородом, и, по данным Карстаньена (Carstanjen) и Эренберга (Ehrenberg)¹⁰,—хлоргидраты гидроксилamina, муравьиная кислота и хлористая ртуть. Как переходная ступень гидроксилamina, получается, по данным Шолля (Scholl)¹¹, формилхлоридоксим.

От соприкосновения с концентрированной серной кислотой она взрывает (Говард).

¹ Steiner, там же, 9, 786 (1876); Григорьевич, Журн. русск. физико-химич. общества, 1905, стр. 115; Brownsdon, Ch. news, 89, 303 (1904); Levy u. Kissel, Ber., 32, 1364 (1899).

² Солонина, там же, стр. 69; ср. там же относительно применявшихся концентраций.

³ Ср. Philip, там же, стр. 199.

⁴ Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 69 (1910); ср. также Philip, там же, 7, 222 (1912).

⁵ Ср. также Солонина, там же, а также Philip, там же, стр. 199 и 223.

⁶ Шишков, Lieb. Ann., 97, 55 (1856).

⁷ Ch. news, 89, 303 (1904).

⁸ Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 161 (1912).

⁹ Wolf, там же, 7, 272 (1912).

¹⁰ J. pr. Ch. [2] 25, 232 (1882); 30, 38 (1884); ср. также Steiner, Ber., 16, 1484, 2419 (1883); Divers a. Kawakita, J. ch. soc., 45, 13, 19 (1884); Beckmann, Ber., 19, 993 (1866).

¹¹ Там же, 27, 1816 (1894).

Сильными щелочами она тоже легко разлагается, равным образом, по данным Штэйнера¹, анилином, который образует фенилмочевину, дифенилгуанидин и металлическую ртуть. С гомологами анилина разложение происходит лишь при кипячении. Сероводород, сернистые щелочи и другие растворимые сульфиды дают сернистую ртуть; в первом случае получается также, по данным Камби (Cambi)², формотиогидроксамовая кислота.

От приливания фенилгидразина гремучая ртуть окрашивается, по Лангхансу (Langhans)³, сначала в оливково-зеленый, затем серый цвет, причем происходит восстановление до ртути; между тем получающаяся жидкость окрашивается сперва в коричневатый цвет, затем в красно-бурый и через несколько часов при разбавлении спиртом и разведенной серной кислотой—в красно-фиолетовый. Реакция может быть использована для анализа.

При нагревании наступает по мере возрастания температуры ускоренное разложение. То же самое замечается при очень продолжительном нагревании до 50°. При нагревании до 90—95°, по данным Гесса и Дитля (Diell)⁴, через 34—50 час. разложение гремучей ртути выражается уже в понижении ее взрывчатых свойств, после 75—100 час. она превращается в коричнево-желтый трудновоспламеняющийся порошок. Напротив, она взрывает при длительном нагревании выше 130°. Однако разложение возможно, как это установил Гойтзема⁵, при осторожном нагревании до 132° (медленно) с образованием кислорода. При быстром нагревании она взрывает, по данным Бертело и Вьеля, а также Гесса и Дитля, при 187°, по данным Вёлера и Маттера (Matter)⁶, при 190°. При медленном нагревании (5° в минуту) в пробирке по обыкновенной пробе она вспыхивает при 160—165°⁷, между тем как при бросании в сосуд с постоянной температурой и продолжительностью действия в 5 сек. вспышка происходит по данным Вёлера⁸, при 215°.

Взрывчатые свойства⁹. От удара¹⁰ и толчка гремучая ртуть взрывает с большой силой, и тем легче, чем больше кристаллы. Напротив, если кристаллы мелки, то передача детонации, по крайней мере в спрессованном состоянии, протекает легче. Взрыв от удара происходит не только между твердыми, но и между мягкими металлами и даже, хотя и весьма трудно, между деревом.

Искра и пламя очень легко вызывают детонацию гремучей ртути. Вот почему она значительно чувствительнее к трению, чем к удару; так, она воспламеняется уже от трения между деревом.

¹ Ber., 7, 1244 (1874); 8, 518 (1875).

² Gazz. chim. ital., 41, 1, 166 (1911); ср. также Steiner, Ber., 8, 1177 (1875); 9, 779 (1876); ср. также Langhans, Z. f. ang. Ch., 31, 1, 163 (1918).

³ Z. f. ang. Ch., 31, 161 (1918).

⁴ Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 18, 405 (1887).

⁵ Z. f. ph. Ch., 21, 147 (1896).

⁶ Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 204 (1907).

⁷ Brunswick, «Explosivstoffe», стр. 28, Лейпциг, 1909.

⁸ Herzog, «Chemische Technologie usw.», стр. 524.

⁹ Cp. Aubert, Pellissier et Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2], 42, 5 (1829); Dingl. p. J., 36, 24 (1830); Berthelot et Vieille, Ann. chim. phys. [5] 21, 569 (1880); C. r., 90, 946 (1880); Mém. poudr. salp., 2, 3 (1884—1889); Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 256; затем примечание 2, стр. 363.

¹⁰ О сравнительных данных с другими веществами, ср. Wöhler, в сочинении Herzog, «Chemische Technologie usw.», стр. 512.

От воды сильно ослабляется взрывная способность и особенно—передача детонации тонкокристаллического продукта. Это становится заметным уже при 5% воды; по крайней мере при малых количествах передача детонации, вызываемой толчком, не имеет места. Однако от содержания воды менее 5%, по опытам Ф. Г. и П. В. Дюпре (F. H. и P. V. Dupré)¹, чувствительность понижается не настолько, чтобы можно было говорить о достаточно высокой безопасности в обращении. При содержании 10% воды она сгорает на открытом воздухе без детонации; при 30% воды передача совсем прекращается.

Так же действуют на уменьшение взрывчатости масла, жиры, глицерин, парафин и т. д. Это свойство было использовано в Австрии для приготовления детонирующих шнуров (см. стр. 405).

О пробивании (бризантности) свинцовых пластин в сравнении с азидами свинца и серебра ср. табл. 12, стр. 382.

Применение. Кроме приготовления ударных и воспламенительных составов, гремучая ртуть употребляется при снаряжении ружейных гранат и составов для иллюминационных огней (см. также стр. 219).

Азид свинца PbN_4 .

Общие замечания об азидах. Указанные на стр. 358 свойства, предъявляемые к гремучему составу, в особенности требуемая большая плотность наряду с достаточным химическим постоянством вещества, долгое время служили препятствием к нахождению нового взрывчатого вещества взамен существовавшей гремучей ртути или ударного состава совместно с нею. Лишь возросшие в новейшее время требования в отношении работоспособности гремучего состава вследствие повышенного спроса безопасных в обращении взрывчатых веществ и в отношении постоянства в хранении военных взрывчатых веществ при высокой температуре (на военных кораблях и в тропическом климате) поставили конкретно вопрос о более сильном и более постоянном в хранении гремучем составе. Первое требования достигают теперь—по крайней мере частично—заменой большей части гремучей ртути другими бризантными взрывчатыми веществами в такой степени, насколько это допускает расчет; в этом случае получается более сильное действие комбинированного капсюля-детонатора (см. стр. 361) из нечувствительного взрывчатого вещества и небольшого количества запрессованного гремучего состава. Очень часто, при условии равновеликого объема, что для военных целей во многих случаях, например во взрывателях фугасных снарядов, важно, обыкновенный гремучий состав заменяется комбинированным. Но применением комбинированных капсюлей-детонаторов была существенно ограничена, кроме фабрикации, и опасная обработка чувствительной гремучей ртути, что в свою очередь дало возможность еще более чувствительные взрывчатые вещества, чем гремучая ртуть, применить для инициирующего воспламенения. Так, в новейшее время обратились к известным с 1890 г. солям открытой Куртиусом (Curtius)²

¹ Ann. rep. Insp. explos., f. 1916 г.

² Ber., 23, 3023 (1890); 24, 3341 (1891); 29, 759* (1896); J. f. pr. Ch. [2], 43, 207 (1891); Curtius и Rissom, там же [2], 53, 261 (1898) (постоянство в отношении кислот и в водном растворе), ср. также Dennis a. Isham, J. am. ch. soc., 29, 18 и 216 (1907); Ber., 40, 458 (1907) (физические и химические свойства); Spiegel в «Fehlings Handwörterb.», 6, 1338 (1898); Darapsky, Z. f. Sch.- u.

азотистоводородной кислоты (азоимид N_3H). Эти соли¹ по взрывчатым свойствам были испытаны в Германии и Франции уже 20 лет назад, однако изучение их из-за различных несчастных случаев неоднократно приостанавливалось. Из них для взрывчатых веществ не принимаются во внимание менее чувствительные щелочные и щелочно-земельные соли² вследствие их большой растворимости в воде и вследствие возможного легкого обменного разложения с солями тяжелых металлов, с образованием нерастворимых очень чувствительных азидов тяжелых металлов. Даже азид аммония³ (N_3NH_4), имеющий, по исследованиям Бертелло и Вьеля⁴, большие преимущества в отношении взрывчатых свойств (низкая температура взрыва, большой объем газов), неприменим вследствие своей большой летучести и вследствие ядовитости своих паров. Кроме того, по данным Ленце⁵, в прессованном виде он (обыкновенным способом) не детонирует.

Большая чувствительность азидов тяжелых металлов⁶ исключает их применение в качестве взрывчатых веществ. Чувствительность некоторых из этих солей (азиды ртути и меди, менее серебра и свинца), особенно в хорошо кристаллизованном состоянии (в больших кристаллах), в виде которых они выделяются из растворов, так велика, что иногда при малейшем соприкосновении, даже без видимой внешней причины, они детонируют сами по себе⁷. Из этих солей Бертелло и Вьель (там же) исследовали взрывчатые свойства окисного азиды ртути N_8Hg и закисного азиды ртути (азотистая каломель N_3Hg)⁸. Первый особенно интересен потому, что он обладает такими же физическими свойствами (моле-

Sprst., 2, 41 (1937); Oddo, Ann. chim. appl., 11, 172 (1919) (часть общая); Angeli, Atti r. acad. Linc. Roma [5], 20, 1, 626 (1911); Thiele, Ber., 44, 2522 и 3336 (1911); Turrentine, J. am. ch. soc., 34, 385 (1912); Sommer, Ber., 48, 1833 (1915); Sommer u. Pinkas, там же, 49, 259 и 1147 (1916); Browne a. Overman, J. am. ch. soc., 38, 285 (1916); Z. f. anorg. Ch., 94, 217 (1916); Sommer, там же, 96, 75 (1917); Oliveri-Mandala, Gazz. chim. Ital., 46, II, 137, (1916) (строение).

¹ О взрывчатых свойствах вообще, ср. Martin, «Über Azide und Fulminate usw.», Дармштадт, 1913; Wöhler u. Martin, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 1 (1917); Z. f. ang. Ch., 30, I, 33 (1917); Ber., 50, 586 (1917).

² О получении и химических свойствах. ср. Curtius, Ber., 23, 3032 (1890); 24, 3346 (1891); Curtius, Rissom u. Darapsky, J. f. pr. Ch. [2], 58, 272 (1898); 61, 408 (1904); Dennis, Benedict a. Browne, J. am. ch. soc., 20, 225 (1898); 26, 600 (1904); Z. f. anorg. Ch., 17, 18 (1898); 40, 97 (1904); Martin, «Über Azide usw.», стр. 22. О температурах разложения, ср. Tiede, Ber., 49, 1742 (1916).

³ О химических свойствах, ср. Curtius, Ber., 24, 3344 (1891); Curtius и Rissom, J. f. pr. Ch., [2], 58, 271 (1898).

⁴ Ann. chim. phys. [7], 2, 339 (1894); Bull. soc. chim. [3], 11, 744 (1894); Mém. poudr. salp., 8, 7 (1895/96).

⁵ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 1, 5 (1894) и неопубликованные опыты.

⁶ О химических свойствах, ср., особенно, Curtius, Rissom и Darapsky, там же; Dennis a. Isham, J. am. ch. soc., 29, 18 (1907); Wöhler, Z. f. ang. Ch., 24, 2, 95 (1911). О разложении при нагревании, ср. Hitch, J. am. ch. soc., 40, 1195 (1918).

⁷ Ср. Curtius, Ber., 24, 3344 (1891); Will u. Lenze, там же; Chenel, Mém. poudr. salp., 8, 24 (1895/96); Curtius u. Rissom, J. f. pr. Ch. [2], 58, 268, 295 (1898); Wöhler, Z. f. ang. Ch., 24, 2094 и след. (1911); Wöhler u. Krupko, Ber., 46, 2055 (1913).

⁸ О химических свойствах, ср. Curtius, Ber., 23, 3032 (1890); 24, 3345 (1891).

кулярный вес, плотность, теплообразование, объем газа), как и гремучая ртуть. Но он в то же время—одна из чувствительнейших и опаснейших солей¹.

Азид ртути и другие соли тяжелых металлов азоимида (азиды серебра, свинца, меди, таллия) в отношении применяемости их для гремучих составов были под руководством Вилля впервые в 1892 г. испытаны Ленце (там же). По этим исследованиям, были признаны как наиболее применяемые особенно соль свинца² и серебра³ и даже, если они находятся в хорошо кристаллизованном состоянии (в больших кристаллах), как значительно более сильные, чем гремучая ртуть.

Независимо от этих исследований, которые не были опубликованы, Вёлер и Маттер⁴ в отношении азидов серебра пришли к тем же результатам. Вёлер затем предложил азид серебра⁵ и азид ртути⁶ взамен гремучей ртути, однако эти соли не были введены вследствие своей высокой цены. Большой успех имел дешевый, позже рекомендованный Гиронимусом (Hirónimus)⁷, азид свинца.

Азид свинца может применяться как иницирующее вещество⁸ не только в чистом состоянии, но и в смеси с другими иницирующими веществами. Вопрос о его практической применимости пока остается открытым. Вёлер⁹ на основании поставленных позже исследований азидов свинца пришел к заключению, что эта соль обладает не только большей иницирующей силой, чем гремучая ртуть, но что она в хранении значительно более постоянна к влиянию теплоты и влажности, чем эта последняя. В соответствии с этим азид свинца должен был бы удовлетворять не только требованию в отношении взрывчатых свойств, но и требованию постоянства в хранении гремучего состава. Однако, чтобы сделать окончательное заключение, необходимо подтверждение этого взгляда, основанное на практических данных¹⁰.

Уже за несколько лет до мировой войны были поставлены опыты в горной промышленности. Эти опыты сопровождались многочисленными несчастными случаями, возникавшими благодаря отщеплению азотистоводородной кислоты двууглекислым газом в присутствии влажности и образованию азидов меди на стенках капсулы (см. стр. 381).

Позже Швейцария ввела азид свинца для военных целей. Во время мировой войны к нему перешли САСШ и, в ограниченных размерах, Германия—из-за недостатка ртути.

Приготовление азидов. В качестве исходного материала для приготовления азидов свинца, как и вообще азидов тяжелых металлов, слу-

¹ Ср. также Wöhler, Z. f. ang. Ch., 24, 2094 (1911).

² О химических свойствах, ср. Curtius, Ber., 24, 3345 (1891); Curtius u. Rissom, J. f. pr. Ch. [2], 58, 261 (1898).

³ О химических свойствах, ср. Curtius, Ber., 23, 3032 (1890); 24, 3344 (1891); Dennis, Browne a. Isham, J. am. ch. soc., 26, 602 (1904); 29, 22 (1907).

⁴ Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 267 (1907).

⁵ Ср. также Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 36 (1916).

⁶ Г. п. 196824 (1907).

⁷ Фр. п. 384792 (1907); г. п. 224663 (1908); англ. п. 1819 (1908); ам. п. 908674 (1908); Wöhler, ам. п. 904289 (1908).

⁸ Г. п. 238942 (1910).

⁹ Z. f. ang. Ch., 24, 2095 (1911).

¹⁰ Ср. также Netzel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 211 (1913); Zahn, Z. f. ang. Ch., 27, 1, 267 (1914).

жит совершенно безопасный азид натрия; целесообразно исходить не из свободной кислоты¹, так как обращение со свободной азотистоводородной кислотой вследствие ее летучести, ядовитости² и легкой взрываемости даже в очень разведенном растворе весьма опасно, а готовить соль непосредственно. Для получения ее имеются различные методы³, дающие однако частью небольшой выход, частью—слишком хлопотливые или слишком дорогие для технического применения. Относительно простой технический метод есть способ получения, данный Вислиценусом (Wislicenus)⁴, условия выполнения которого усовершенствованы Денни (Dennis) и Броуном⁵. Амид натрия нагревают в атмосфере закиси азота при 190°, по другим данным⁶, при 150°. Амид натрия⁷ в свою очередь получается пропусканием аммиака над расплавленным натрием при 250°⁸.

Гиронимус⁹, рекомендовавший этот метод для получения азидов свинца, указывает, что плавленный амид натрия целесообразно перед реакцией подвергнуть пропусканию с закисью азота через химически индифферентные пористые тела.

Затем, по данным Тиле (Thiele)¹⁰, очень хороший выход азидов натрия получается действием азотистотетилевого эфира в присутствии щелочи на гидразин. Получается приблизительно количественный выход, если оставить стоять сначала во льду, а затем при комнатной температуре 5 г гидрата гидразина, 37,5 см³ 4-нормального раствора метилата натрия (1½ mol), 12,6 см³ азотистотетилевого эфира (1½ mol) и 50 см³ абсолютного эфира. Выделившийся через 24 часа азид натрия промывается сначала смесью древесного спирта и эфира, затем чистым эфиром. Сырая соль содержит немного щелочи и весьма незначительные количества восстановленного вещества.

На такой же реакции основывается способ получения, указанный Штолле (Stollé)¹, по которому гидрат гидразина кипятится с обрат-

¹ Cp. Loew, Ber., 24, 2947 (1891); Schattenfrohn, Arch. f. Hyg., 27, 231 (1897).

² Cp. Curtius, Ber., 26, 1263 (1893) (из гидрата гидразина и окислов азота); Dennstedt u. Göhlich, Ch.-Ztg., 21, 876 (1897) (из бисульфата гидразина, калиевой селитры и серной кислоты); Сабанеев и Денгин, Z. f. anorg. Ch., 20, 29 (1899) (из сульфата гидразина и азотной кислоты); Танатар, там же, 32, 1399 (1899) и 35, 181 (1902) (из гидразина и хлористого азота или окислением раствора гидразин-гидроксилamina); ср. также Browne, J. am. ch. soc., 27, 551 (1905); 29, 1305 (1907); 30, 53 (1908); Ber., 38, 1825 (1905); Browne u. Overman, Z. f. anorg. Ch., 94, 217 (1916); J. am. ch. soc., 38, 285 (1916).

³ Cp. Curtius, Ber., 24, 3341 (1891) (из бензоилазоимида и натрия или диазопирида и аммиака через азотистый аммоний); ср. также Chenel, Mém. poudr. salp., 8, 18 (1895/96). Затем Nöbling, Grandmougin u. Michel, Ber., 24, 2546 (1891); 25, 3328 (1892) (из ароматических *o*- и *p*-бром-или нитродиазоимидов), Thiele, г. п. 66836 (1891); Lieb. Ann., 270, 53 (1892) (из азотно-кислого диазогуанидина и едкого натра).

⁴ Г. п. 66813 (1892); Ber., 25, 2084 (1892); ср. Chenel, там же, стр. 17; Szarvasy, J. ch. soc., 77, 603 (1900).

⁵ J. am. ch. soc., 26, 587 (1904); Z. f. anorg. Ch., 40, 82 (1904).

⁶ Seyfferth, в Ost, «Chemische Technologie», стр. 212, Брауншвейг (1918).

⁷ О получении и свойствах. (т. пл.) ср. Wöhler, Z. f. Elektroch., 24, 261 (1918).

⁸ О получении из амидов и цианидов, Ashcroft, ам. п. 1197329 (1916).

⁹ Дополнение 8772 (1908) к фр. п. 384792 (1907); ср. также г. п. 224669 (1908).

¹⁰ Ber., 41, 2681 (1908); ср. также «Янус» 2, стр. 379.

¹¹ Г. п. 205683 (1908).

ным холодильником в спиртовом растворе с азотистоамиловым эфиром и метилатом натрия или сульфат гидразина смешивается с соответствующим количеством водного гидрата натрия и встряхивается со спиртом и азотистоамиловым эфиром. В основании реакции лежит уравнение



Наконец, по новейшему способу Штаудингера (Staudinger)¹, употребляют вместо азотистоамилового эфира при той же реакции дифенилнитрозамин.

Метод Штолле является единственным, по которому до сих пор приготавливается в заводских размерах азид натрия. Необходимый гидразин получается по методу Рашига (см. стр. 307).

Азид натрия² можно выкристаллизовать из воды или он выпадает из водного раствора со спиртом, в котором, равно как и в эфире, он не растворяется. Он обнаруживает слабо щелочную реакцию. К механическим воздействиям он очень мало чувствителен. От пламени он взрывает со слабым звуком. Разведенными минеральными кислотами он разлагается, как и все азиды, с выделением свободной азотистоводородной кислоты.

Азид свинца³ выделяется в виде белого порошка из раствора натриевой соли от уксуснокислого свинца (в растворе), который приливается тонкой струей при 10—15° во вращающийся никелированный барабан. В избытке уксуснокислого свинца осадок растворяется; следовательно, избытка при осаждении необходимо избегать. В технике таким способом приготавливается сразу до 4½ кг азид свинца. Осадок, смытый на полотняный фильтр, промывается водою. Готовый продукт, подобно ртутной ртутной, сохраняется под водою и не изменяется в течение многих лет [Курциус и Риссом (Rissom)].

Свойства азид свинца. Удельный вес азид свинца составляет, по Вёлеру и Крупко (Krupko)⁴, 4,7969 (16,5°/16,5°).

Соль в воде почти нерастворима. По данным Солопины⁵,

в 100 см ³ воды растворяется	при 18° 0,023 г
	» 70° 0,090 »
в 100 см ³ раствора 4-нормального азотнокислого натрия	при 18° 0,125 г
	» 80° 0,487 »
в 100 см ³ раствора 4-нормального уксуснокислого натрия	при 18° 1,542 г
	» 80° 2,020 »

При охлаждении горячих растворов соль выделяется в виде игол белого цвета в сантиметр длиною, сходных с хлористым свинцом и чрезвычайно сильно детонирующих уже при легком нагревании.

¹ Г. п. 273667 (1913).

² Ср. Curtius, Ber., 24, 3341 (1891). О ядовитости, ср. Loew, там же, 24, 2947 (1891).

³ Ср. также Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 35 (1916); Matter, г. п. 310090 (1917).

⁴ Ber., 46, 2056 (1913).

⁵ Ср. Wöhler u. Krupko, Ber., 46, 2056 (1913).

В теплой уксусной кислоте он растворяется с разложением. В концентрированном водном аммиаке он не растворяется.

Кристаллизация азид свинца, которая может быть произведена из растворов вышеуказанных солей или, лучше, из воды с прибавкою небольшого количества уксуснокислого аммония, не является безопасной операцией, так как соль, как показывают опыты Ленце (см. стр. 378), может при кристаллизации детонировать сама собою¹. Поэтому азид свинца применяют не в кристаллизованном виде, а только в форме менее деятельного осажженного продукта.

На свету азид свинца, по Ленце², в короткое время окрашивается в желтый цвет, но при этом не замечается уменьшения его силы (фугасного действия), так как первоначально образовавшийся окрашенный слой предохраняет от дальнейшего действия света в глубину кристалла (см. стр. 239). Но разложение, по данным Вёлера и Крупко³, распространяется очень глубоко, когда разложившийся слой постоянно во время освещения удаляется встряхиванием. Однако чувствительность сухой соли, несмотря на прогрессирующее разложение, не уменьшается; по Фёргу (Förg)⁴, она даже увеличивается. Напротив, на воздухе или под водою взрывчатые свойства изменяются; имеет место окисление свинца с образованием свободного азонида, азота и аммиака. Разложению очень благоприятствует присутствие двууглекислого газа (см. стр. 378). При продолжительном нагревании до 50° азид свинца, по Фёргу, изменяется, как и гремучая ртуть, т. е. происходит незначительное уменьшение действия. В темноте, нагреваемый до 115°, он в сухом виде остается, по данным Вёлера, неизменным в течение 24 час., между тем при 170° в то же самое время происходит уже заметная потеря веса. Выше 200° наступает разложение уже в короткий промежуток времени, причем взрывчатые свойства его совершенно исчезают (Вильд и Ленце).

Гичу (Hitch)⁵ удалось совершенно разложить соль осторожным нагреванием до 245—250°.

Температура вспышки, по Вёлеру, равна 345°, по Мартину 327°⁶, по Гичу 360°.

При кипячении с водою азид свинца, как уже установил Курциус, разлагается с выделением азотистоводородной кислоты.

К толчку и удару азид свинца, по Ленце, несколько менее, по Вёлеру⁷, значительно менее чувствителен, а после смешения с кварцевым порошком, как установил Фёрг (см. там же, стр. 350), значительно чувствительнее, чем гремучая ртуть. Все же последний вывод свидетельствует о большой чувствительности к трению, которая и на практике часто наблюдалась, хотя эта чувствительность, как указал Ленце, не обнаруживается при растирании в фарфоровой ступке и на дереве.

¹ Ср. также Wöhler u. Krupko, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 46, 2056 (1913).

² Ср. также Curtius u. Rissom, там же.

³ Z. f. ang. Ch., 24, 2097 (1911; Ber., 46, 2052 (1913).

⁴ Mitt. Art- u. Gen.-Wes., 47, 518 (1916).

⁵ J. am. ch. soc., 40, 1195 (1918).

⁶ Herzog, «Chemische Technologie usw.», стр. 511. О сравнении с другими азидами и фульминатами, ср. Martin, там же.

⁷ Там же.

Прибавка воды не влияет на детонационную способность в той же мере, как на гремучую ртуть. По Велеру и Крупко¹, влажный азид свинца с 30% воды так же чувствителен, как и сухой. От сильного прессования не получается сколько-нибудь заметного уменьшения способности детонировать. В то время как для гремучей ртути такое уменьшение ощутимо уже при 600 кг/см², азид свинца, по Велеру², должен воспламеняться еще при применении давления в 2000 кг/см².

ТАБЛИЦА 12

Действие гремучей ртути и ударного состава в сравнении с азидами и динитродиазофенолом на свинцовые плитки в 6 мм толщиной

	Гремучая ртуть				Ударный состав (13% хлората калия)
	белая		серая		
Число навесок	4	5½	4	5½	4
Величина навесок г	1,14	1,45	1,12	1,5	1,1—1,2
Давление (см. стр. 388) . . . кг/см²	560 + 175	560 + 175	560 + 175	560 + 175	640 + 210
Величина отверстия мм²	67,0	74,5	63,5	85,5	78,5

	Азид свинца		Азид серебра		Динитродиазофенол
	осажденный	кристаллизованный	осажденный	кристаллизованный	
Число навесок	4	4	4	4	5
Величина навесок г	1,2—1,3	1,3	1,2—1,3	1,5	0,85
Давление (см. стр. 388) кг/см ²	640 + 210	640 + 210	640 + 210	640 + 210	320 + 88 + 4
Величина отверстия . . . мм ²	30,5	86,5	16,0	122,0	31

Это обстоятельство хотя и делает соль более действительной, но, несомненно, и более опасной в практическом обращении.

Особый недостаток азида свинца состоит в том, что он от острого пламени воспламеняется значительно труднее, чем гремучая ртуть. Поэтому для улучшения воспламеняемости применяются промежуточные составы³, располагаемые в капсулах-детонаторах перед навеской азида свинца. Такое расположение устраняет одновременно упомянутое на стр. 378 и 381 действие влажного двууглекислого газа на азид свинца, но во взрывателях, применяемых в снарядах, оно имеет тот недостаток, что вызывает замедление воспламенения.

О брызганности и затем способности воспламенения (инициирующей силе) азида свинца сравнительно с гремучей ртутью, ударным составом и азидом серебра дает понятие табл. 12, в которой собраны опыты

¹ Там же, стр. 2052; ср. также Fölg, там же, стр. 514.

² Z. f. ang. Ch., 24, 2098 (1911).

³ Ср. Friedrich, г. п. 308539 (1918).

Ленце. Кроме того было установлено, что детонационное действие азидов свинца в отношении пикриновой кислоты и тринитротолуола не уступает таковому гремучей ртути¹.

Другие легко взрывчатые соединения.

Из других веществ, кроме фульминатов и азидов, испытанных и предложенных в качестве основных материалов для ударных и зажигательных составов, каковы нитроманнит и нитропентаэритрит (см. стр. 158), ацетиленовое серебро, диазосоединения, сернистый азот, нитрометановая ртуть, хлорато- и перхлоратотримеркуральдегид, смеси жидкого воздуха (см. стр. 357), тринитрорезорцинат свинца (см. стр. 251), — по своим взрывчатым свойствам подходят для этих целей лишь немногие; практически ни одно из них не было применено.

Из названных веществ описываются вкратце нижеследующие, поскольку это не сделано в других местах.

Ацетиленовое серебро. Из металлосоединений ацетилена², по данным Штетбахера (Stettbacher)³, должно быть пригодно в качестве ударного состава ацетиленовое серебро (Silberacetylenid) Ag_2C_2 ⁴. В действительности оно должно находиться между азидом серебра и гремучей ртутью. Его можно получить пропусканием ацетилена в аммиачный или нейтральный или слабо подкисленный азотной кислотой раствор азотнокислого серебра в виде белого, на свету делающегося красно-фиолетовым, осадка; но, по всей вероятности, продукт, полученный только из нейтрального и особенно из слабокислого раствора⁵, должен быть несколько более постоянным к нагреванию. Смотря по приготовлению, продукты получают весьма различными по чистоте и содержат более или менее значительные количества окиси серебра и азотнокислого серебра. Они детонируют при нагревании до 200°. Только то, что при детонации имеет место газообразование, делает его пригодным, по опытам Эггерта и Шиманка⁶, для инициирующего действия (см. стр. 25). Высокая цена серебра препятствует, впрочем, введению этого взрывчатого вещества.

Диазосоединения. Из диазосоединений были специально исследованы нитрат диазобензола, динитродиазофенол и перхлораты диазобензола. В литературе имеются также данные о нитрате диазогуанидина⁷ и производных нитрованного дифениламина⁸.

Азотнокислый диазобензол $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$ по своим взрывчатым свойствам был впервые испытан Бертело и Вьелем⁹. Позднее

¹ Ср. также относительно способности воспламенения азидов в сравнении с фульминатами, Kibler, VIII intern. Congr. f. angew. Chem., Нью-Йорк, 1912, 25, 235 (1912); Martin, «Über Azide usw.», стр. 40.

² О термохимии металлосоединений ср. Berthelot et Delépin, Ann. chim. phys. [7], 19, 5 (1899); Moreu et André, там же [9] 1, 113 (1914).

³ Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 1 (1916).

⁴ Ср. также Venier и Ullrich, г. п. 222308 (1939).

⁵ Фр. п. 321285 (1902).

⁶ Ber., 51, 454 (1918); ср. также Z. f. Elektroch., 24, 150 (1918).

⁷ Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 3, 13 (1896).

⁸ Steppes, г. п. 291156 (1915).

⁹ Mém. poudr. salp., 1, 99 (1882/83).

Велер и Маттер¹ испытывали соль в качестве ударного состава. Они нашли, что она для этих целей неприменима. Причину такого отрицательного опытного результата Велер² усматривает в незначительной скорости возбуждения детонации, делающей соль пригодной в лучшем случае для воспламенителей.

Нитрат диазобензола готовят действием азотистой кислоты на нитрат анилина. Соль детонирует уже при нагревании до 90° и поэтому весьма малоустойчива в отношении тепла.

Лучших результатов в отношении инициирующей способности взрывчатых веществ достигал Ленце (см. стр. 378) с динитродиазофенолом³ $C_6H(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot OH$ — продуктом действия азотистой кислоты на пикраминую кислоту. Он нашел, что это вещество по действию не уступает гремучей ртути, но что оно значительно чувствительнее, чем эта последняя (см. стр. 382, табл. 12).

Из перхлоратов диазосоединений были приготовлены Гофманом (Hofmann) и Арнольди (Arnoldi)⁴ перхлорат диазобензола, перхлорат нитродиазобензола и *m*-бисдиазобензолперхлорат. Из этих солей, которые были рекомендованы Риттер-фон-Герцем⁵ в качестве средств воспламенения, в некоторой степени постоянен только перхлорат нитродиазобензола $C_6H_4(NO_2) \cdot N:N \cdot ClO_4$. По данным Штетбахера⁶, он должен подойти для приготовления гремучего гороха (Knallerbsen), так как он по бризантности, но не по скорости возбуждения детонации, сходен с фульминатом серебра.

Гексаметилентрипероксиддиамин. Тот же недостаток имеет гексаметилентрипероксиддиамин $N(CH_3 \cdot O \cdot O \cdot CH_3)_3N$, приготовленный Гирзевальдом (Girsewald)⁷, так как он, как и большинство диазосоединений, разлагается во влажном воздухе.

Предложенный Жаком (Jaques) и Уэльсом⁸ бензокси пероксид также относится к этому классу взрывчатых веществ.

Сернистый азот. Вероятно, более пригоден для средств воспламенения сернистый азот N_4S_4 соответственно своей высокой плотности (уд. в. 2,22), но, по данным Велера⁹, он имеет тот же недостаток незначительной скорости возбуждения детонации, как и нитрат диазобензола. Он, кроме того, гигроскопичен, во влажном виде химически не постоянен, а также относительно легко (при 110°) летуч¹⁰.

Сернистый азот получается, по данным Грегори (Gregory)¹¹ и Субейрана (Subeiran)¹², действием аммиака на двуххлористую серу, растворенную в сероуглероде, в форме золотисто-желтых ромбических

¹ Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 203 (1937).

² Z. f. ang. Ch., 24, 2094 и 2095 (1911).

³ О строении диазофенола ср. Клеменс, Ber., 47, 1407 (1914). Ср. также англ. п. 1256J0 (1916).

⁴ Ber., 36, 3147 (1906).

⁵ Г. п. 258679 (1911).

⁶ Prometheus, 27, 531 (1916); Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 147 (1916).

⁷ Ber., 45, 2571 (1912); г. п. 274522 (1912); ср. также Leullier, J. pharm. et chim. [7], 15, 222 (1918).

⁸ Англ. п. 23450 (1912).

⁹ Ср. также Wöhler и Matter, там же.

¹⁰ Ср. также Hoitsema, Z. f. ph. Ch., 21, 146 (1896).

¹¹ Journ. Pharm., 21, 315.

¹² Ann. chim. phys., 67, 71 (1838), ср. также Fordos и Gélis, Ann. Pharm., 78, 71 (1851); 80, 256, 260 (1851); Clever u. Muthmann, Ber., 29, 341 (1896).

кристаллов¹, немного растворимых в метиловом и этиловом спиртах, эфире, сероуглероде и терпентиновом масле.

В отношении взрывчатых свойств сернистый азот испытывался Бертелло и Вьелем². По этим исследованиям, он вспыхивает при постепенном нагревании до 207°. Он чувствительнее, но имеет и несколько меньшую силу, чем гремучая ртуть³.

Из солей хлорноватой и хлорной кислот следует назвать рекомендованный Штелером⁴ хлорат этилендиамин (CH₂·NH₂·HClO₃)₂ со слишком незначительной бризантностью и соли, приготовленные впервые Гофманом⁵ пропусканьем ацетилена в раствор ртутных солей, содержащих хлорато- и перхлоратотримеркуральдегиды. Последние (с формулой ClO₄Hg·(Hg₂O):C·COH) испытывались Вёлером и Маттером (см. там же). При этом оба показали себя более совершенными, чем гремучая ртуть, но слишком мало постоянными, чтобы мог возникнуть вопрос о применении их в качестве гремучих составов.

Точно так же испытанная Вёлером и Маттером нитрометановая ртуть (HgO₂:C:NO₂)₂Hg по действию была забракована Нёфом⁶.

III. КАПСЮЛИ-ДЕТОНАТОРЫ И КАПСЮЛИ-ВОСПЛАМЕНИТЕЛИ⁷

Общие замечания. Фабрикация капсюлей-детонаторов, капсюлей-воспламенителей и относящихся к последней группе оружейных воспламенителей, каковы ударные и винтные трубки и т. п.⁸, состоит в изготовлении металлических гильз для наполнения состава, в подготовке состава и запрессовке состава в гильзы. Первая часть этого производства носит чисто механический характер⁹ и не входит в рамки этого сочинения, последняя часть рассматривается лишь постольку, поскольку она касается оборудования, но не механизмов. Вторая же часть вследствие своего химико-технического характера трактуется самостоятельно.

Способы фабрикации различных видов воспламенителей в остальном не различаются, и в дальнейшем они подразделяются друг от друга, по практическим соображениям, по роду составов, а, именно, на ударные составы для капсюлей-детонаторов и воспламенительные составы для капсюлей.

О германской продукции капсюлей-детонаторов в мирное время см. стр. 370. Во время мировой войны немецкая потребность (максимальная) в месяц составляла 20 млн. капсюлей-детонаторов и 400—500 млн. винтовочных капсюлей¹⁰.

¹ Michaelis, Jenaer Zeitschr., 6, 79 (1870); Smith, Miner. mag., 16, 97 (1914); Z. f. Kristallogr., 53, 188 (1914).

² Mém. poudr. salp., 2, 10 (1834—1889); Berthelot, «Sur la force etc.», 2, 173.

³ О применении ударных составов, ср. г. н. 277566 (1913).

⁴ Г. п. 299999 (1915).

⁵ Ber., 38, 1999 (1905).

⁶ Lieb. Ann., 280, 272 (1894).

⁷ О патентной литературе, ср. Oelker, Z. f. Sch.-u. Sprst., 10, 140 (1915).

⁸ О номенклатуре и применении, ср. Wille, «Waffenlehre», 1, 24, Берлин, 1905.

Об истории, ср. Utescher, Z. f. Sch.-u. Sprst., 9, 101 (1914). Для Соединенных Штатов, ср. Ames, Journ. U. S. art., 23, 1, 140 (1905); Schull, там же, 27, 97 (1907); для Англии: «Handbook of ammunition 1909», Лондон.

⁹ Ср. Josten, Dingl. p. J., 139, 162 (1856); 141, 161 (1856); 226, 486 (1877). Knoll, там же; Neumann, Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 124 (1909).

¹⁰ Galewsky, Z. f. ang. Ch., 33, II, 65 (1920).

Фабрикация. Гремучая ртуть для изготовления ударных составов употребляется либо в чистом виде, либо в смеси с веществами, богатыми кислородом, особенно с бертолетовой солью. Назначение примеси бертолетовой соли было в первую очередь придать однообразную плотность непрессованному порошку гремучей ртути, в сухом виде представляющей затруднения при снаряжении капсюлей вследствие различной и изменяющейся величины своих кристаллов. Поэтому смесь во влажном состоянии формуется в мелкие зерна; бертолетова соль вследствие своей растворимости в воде является в этом случае связывающим веществом, препятствующим распадению кристаллов гремучей ртути, по крайней мере, поскольку речь идет о запрессованном составе. От примеси бертолетовой соли взрывчатые свойства практически не изменяются. Если даже плотность и, вероятно, скорость детонации уменьшаются, то возрастает энергия вследствие полноты сгорания. Бризантность и иницирующая сила остаются те же. Но от прибавки бертолетовой соли воспламеняемость облегчается¹, так что оказывается возможным достигнуть зажигания спрессованного ударного состава; гремучая же ртуть при тех же условиях частично дает отказы. Для скрепления кристаллов требуется по крайней мере 10% бертолетовой соли. При испытании на свинцовых пластинках пробивная сила увеличивается с увеличением содержания бертолетовой соли до 15%; затем, при дальнейшем увеличении примеси до 25%, пробивная сила остается постоянной и, начиная с этого количества, падает.

По опытам автора², расширение в небольшом свинцовом цилиндре, при содержании бертолетовой соли около 13%, примерно на 30% больше, чем без примеси хлората, и в то же время в иницирующем действии на плавленном тринитротолуоле нельзя заметить никакой существенной разницы.

Обычная прибавка бертолетовой соли колеблется между 15 и 25 г на 100 г гремучей ртути.

Вместо бертолетовой соли, Альвизи³ рекомендовал перхлорат аммония, примешиваемый к гремучей ртути в отношении 83 : 17 и обнаруживший несколько более сильное действие, чем обыкновенный ударный состав, но значительно более высокий в цене, из-за чего, вероятно, не вошел в технику.

Из других предложений заслуживает внимания предложение Гесса⁴; рекомендовавшего для повышения безопасности в обращении «флегматизировать» основную массу ударного состава прибавкой парафина, а иницирующую силу этой части повысить запрессовыванием незначительного количества обыкновенной гремучей ртути. Впрочем, упоминаемое в этом патенте предложение—сообщать нечувствительность основной части сильным прессованием—применяется уже приблизительно около 35 лет германским военным ведомством (см. стр. 386).

¹ K a s t, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts, 14, 68 (1909); 15, 64 (1910).

² K a s t, там же, 13, 91 (1908).

³ Г. п. 124103 (1898).

⁴ Англ. п. 3238 (1902).

Азид свинца применяется в чистом виде; прибавка бертолетовой соли в этом случае бесцельна благодаря наличию неокисляющихся продуктов взрыва и влияет неблагоприятно на взрывчатые свойства¹.

Подготовка² к зернению производится смешением влажной, перемешиваемой вручную, гремучей ртути с водным раствором гуммиарабика и соответствующим количеством бертолетовой соли в глиняном тазу; затем масса освобождается на полотняном-фильтре от избытка раствора гумми стеканием, отжимкой вручную и отпрессовкой ручным прессом и вслед за тем протирается посредством шпателя из мягкой резины через сито в 49 отверстий на см². Полученные зерна сушатся 2—4 часа при 30—35° на деревянных рамах, покрытых бумагой, и затем на соответствующих ситах³ освобождаются от получающихся при сушке зерен пыли, могущей при насыпке и запрессовке состава в капсулы стать причиной взрыва.

Насыпка капсулей и запрессовка состава производится на приборах, описанных у Гутмана («Die Industrie usw.», стр. 564)⁴. Мерки, служащие для отмеривания состава, имеют объем максимум на 0,4 г; для капсулей-детонаторов, которые должны содержать более указанного количества, насыпка производится несколько раз мерками же; равным образом запрессовка производится в несколько приемов, коль скоро готовые капсули-детонаторы должны содержать более чем 0,8 г гремучего состава.

Насыпка нитросоединений производится при комбинированных капсулях-детонаторах (см. стр. 360 и 391) таким же образом, как и ударного состава в зерненном виде (см. стр. 232). Запрессовка этих веществ совершенно безопасна и не требует никаких мер предосторожности.

Если насыпается гранулированный⁵ состав, формируемый протиранием во влажном состоянии резиновым шпателем в отверстия, проделанные в пластинке, то прибавка гуммиарабика и отсеивание пыли являются излишними, так как гранулы достаточно прочны, чтобы устранить вышеуказанное образование пыли. Само собою разумеется, каждая гильза должна быть насыпана отдельно, а одновременно запрессовывать можно только небольшое число капсулей. Но зато насыпка капсулей и запрессовка производятся весьма однообразно, и получается большая гарантия однообразия готовых капсулей. Этот способ применяется и для капсулей, предназначенных для военных (артиллерийских) целей. При этом применяют цилиндрики, которые несколько (на 0,25 г) тяжелее и всегда запрессовываются по два цилиндрика одновременно.

Оболочки капсулей-детонаторов состоят, как правило, из цилиндрической медной гильзы⁶, закрытой с одного конца. Вместо меди допускается применение труднее, конечно, обрабатываемой латуни, употребляемой исключительно для внутренних оболочек (см. стр. 388)⁷. За-

¹ О применении нитросоединений для уменьшения раскрошивания, ср. R u n g e, ам. п. 1185830 (1916).

² Ср. также Z. f. Sch.- u. Sprst., II, 295 (1916).

³ Ср., например, г. п. 260405 (1912).

⁴ Ср. также H a g e n, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 177 (1915). О прессовании на пневматических прессах, ср. E s c h b a c h, г. п. 303930 (1916).

⁵ Ср. P a n t h e r, Schuss u. Waffe, 2, 391 (1909).

⁶ Nobel, англ. п. 1345 (1867). Ср. также Mechanics magazine (1869), стр. 240.

⁷ О других (заменяющих медь) металлах, ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., II, 189 (1916); 14, 157 (1919); I. г. 304358 (1917); затем Jahresber. d. Versuchsstr. d. westf. Berggewerkschaftskasse 916/17, по Glückauf, 53, 668 (1917); о других суппоратах (целулоид и пр.), ср. с. п. 108708 (1898) и 182985 (1905).

крытый конец, дно, как правило, плоское; так как действие капсюля-детонатора начинается с него, то дно капсюля должно иметь повсюду одинаковую прочность, однако применяются нередко и капсюли, дно которых вогнуто внутрь, так как наблюдалось, что такие капсюли дают более сильное действие на свинцовых пластинках. Это более сильное действие основывается на явлении, упоминаемом на стр. 242 и 243. Это свойство обнаруживается лишь при испытании, но, вообще говоря, не сказывается на инициирующей силе.

Давление, при котором состав запрессовывается в капсюль, не должно превосходить определенной величины. Если оно становится значительно более, чем 250 кг/см^2 , то получают в отдельных случаях отказы вследствие затрудненного воспламенения. При 660 кг/см^2 нельзя достигнуть однообразной детонации; поэтому применяют или меньшее давление, и тогда не достигается возможное максимальное действие, или при тщательном изготовлении капсюлей запрессовывают нижнюю часть состава при 600 кг/см^2 , а верхний слой для облегчения воспламенения—под меньшим давлением (примерно $175\text{—}210 \text{ кг}$). При таком давлении в нижней части достигают плотности $3,0\text{—}3,1$. Однако можно для нижней части дойти до давления 1000 кг/см^2 и соответственно достигнуть плотности $3,1\text{—}3,2$. Капсюли-детонаторы, употребляемые в горной промышленности, изготавливаются с однообразным давлением 250 кг/см^2 . Состав, по данным Вёлера¹, в таком случае имеет плотность около 2,8, по определению автора²,—от 2,4 до 2,6.

Во Франции принято для чистой гремучей ртути давление 260 кг/см^2 ; поэтому состав запрессовывается примерно на половину объема, и плотность поднимается от 1,60 до $2,80^3$.

Для азида свинца вполне можно применять и произвольно высокие давления (см. стр. 382).

Для уменьшения опасности при вынимании снаряженных капсюлей из-под пресса Кёлер⁴ сконструировал механическое предохранительное приспособление.

После запрессовки капсюли, изнутри и снаружи, очищаются от приставшей пыли, просеиванием или осторожной очисткой кисточкой.

Состав часто покрывается так называемой чашечкой в виде пластинки с отверстием⁵. Чаще всего для этой цели применяют наперсток (внутренний капсюль) с более или менее высокой закраиной имеющий в середине dna небольшое отверстие для зажжения и вставляемый или дном, или, в большинстве случаев,—открытой частью на состав. Под прикрывающей чашечкой находится иногда еще тонкая матерчатая или бумажная прокладка, имеющая в середине небольшое отверстие. Первоначальное назначение этого запрессовываемого открытой стороной на состав наперстка, впервые примененного Виттенбергом (Wittenberg)⁶, было усиление действия состава книзу. Но, кроме того, этим и другими вышеупомянутыми средствами защищается поверхность гремучего состава

¹ Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 184 (1907).

² Kast, Jahresber. d. Mil-Vers.-Amts, 15, 65 (1910).

³ Cp. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 70 (1890).

⁴ Г. п. 281436 (1914).

⁵ Waydelin, г. п. 12119 (1880).

⁶ Г. п. 1759 и 4140 (1878).

от случайного механического воздействия (например, при введении шнура).

Во Франции¹ пытались посредством этой чашечки, и одновременно применяя более сильное давление и оболочку с более прочными стенками, усилить действие еще больше и повысить безопасность, но с этими «усиленными» капсюлями (*amorce renforcées*) не достигли никаких существенных успехов.

Комбинированные капсюли также имеют наперсток в виде чашечки из латуни, в котором находится состав для воспламенения нитросоединения (ср. рис. 94). Таким образом удается безопаснее внести состав в снаряженный капсюль.

При изготовлении капсюлей-детонаторов первым условием является строжайшая чистота. Даже малейшие количества состава, просыпавшегося или пристававшего к инструменту и сосудам, надлежит тотчас удалять мокрым путем. Твердые предметы следует, безусловно, устранять в работе².

Капсюли-детонаторы укупоривают, как правило, в жестяные коробки, заполняя промежутки опилками или корковыми обрезками³. Но такая укупорка не во всех случаях рекомендуется, во-первых, вследствие, гигроскопичности опилок⁴, во-вторых, если они не вполне удалены перед употреблением капсюля или если они удаляются выдуванием при помощи рта, то это ведет к отказам и нередко служит причиной несчастных случаев⁵.



Рис. 94. Тетриловый капсюль-детонатор.

Свойства капсюлей-детонаторов. Капсюли-детонаторы в том виде, как они впервые вошли в применение по изобретении их Нобелем (см. стр. 22), Абелем и Броуном⁶ для взрывания свободно располагаемых взрывчатых веществ, имели несколько коническую форму при длине в 56 мм и заряде в 0,65 г.

Капсюли, применяемые в настоящее время для горнопромышленных целей, напротив,—цилиндрические и имеют, соответственно интернациональному соглашению, определенные внешние размеры, смотря по весу заряда. Они обозначаются возрастающими номерами с возрастанием веса заряда (см. табл. 13 на стр. 390).

Капсюли-детонаторы, предназначенные для взрывателей к снарядам, имеют специальные размеры.

Ударные составы для капсюлей. Ударный состав капсюлей-детонаторов для горных работ должен содержать примерно 20% бертолетовой соли, но так как она смешивается с влажной гремучей ртутью, то содер-

¹ Ср. Ann. d. mines [9], 14, 275 (1888); Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 136.

² О правилах, ср. «Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie», стр. 364, Берлин, 1916; для Бельгии, ср. королевский приказ от 27 октября 1894 и 9 октября 1903, Art. 93, по Gody, «Matières explosives», стр. 801 и 858.

³ О правилах, ср. Eisenbahnverkehrsordnung от 23 дек. 1908, Anl. C.; для Бельгии: Gody, «Matières etc.», стр. 806. Об одном типе английской укупорки, ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 2 (1919).

⁴ О влиянии влажности на капсюли-детонаторы, ср. Bigg-Wither, Arms a. explos., 10, 109 (1902); Rinesch, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw., 50, 549. (1902)

⁵ Ср. Buju-Duval, Mém. poudr. salp., 8, 79 (1895/96); Vieille, там же, 9, 138 (1897/98).

⁶ Англ. п. 3115 (1868).

Обозначение, заряд и размеры капсюлей-детонаторов

Торговый №	Заряд г	Высота ударного состава мм	Диаметр капсюля- детонатора ¹		Длина капсюля- детона- тора ¹ мм
			внутрен- ний мм	наруж- ный мм	
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

жание ее несколько колеблется. От среднего значения она может уклоняться примерно на 3% ². Капсюли-детонаторы, изготавливаемые на германских государственных заводах для военных целей, содержат на 100 г влажной «белой» гремучей ртути 12 г бертолетовой соли, поэтому сухой состав содержит ее около 13%. Вес состава капсюлей-детонаторов для инженерных войск составлял раньше 1 г, а с введением подрывного материала О2 (тринитротолуол) был повышен до 1,5 г.

Австрийские ³ капсюли-детонаторы для военных целей содержат в оболочке бутылочной формы под чашечкой 2 г состава из

90% гремучей ртути и
10% бертолетовой соли.

В гражданской технике употребляются капсюли-детонаторы, содержащие состав из

85% гремучей ртути,
15% бертолетовой соли;

затем употребляются капсюли с составом из

87,5% гремучей ртути,
10 % бертолетовой соли,
2,5% калиевой селитры.

В САСШ ⁴ употребляют капсюли-детонаторы с 10%, в России—с содержанием бертолетовой соли.

¹ Knoll, «Das Knallquecksilber usw.», стр. 97, дает для наружных размеров капсюлей-детонаторов несколько другие числа. О прежних французских зарядах (0,25 г — 3 г) и размерах, ср. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 71 (1890).

² Ср., например, Mém. poudr. salp., 12, 136 (1903/04).

³ Ср. Wachtel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 57 (1907); Hagen, там же, 5, 312 (1911).

⁴ Bur. of mines, Bull., 59 (1913).

В Великобритании ¹ изготавливаются капсули, содержащие совместно с 86 частями гремучей ртути и 9,3 частями бертолетовой соли—4,5 частей измельченного пироксилина (пыль).

Французские ² капсули-детонаторы содержат большей частью (до 5 г) чистую «серую» гремучую ртуть, но вместе с тем применяются и комбинированные из ликриновой кислоты (0,3; 0,6; 0,8—0,9 г) и чистой гремучей ртути (0,2—0,4 г).

Во время войны бельгийцы, англичане и русские применяли также капсули-детонаторы с чистой гремучей ртутью.

Из комбинированных капсулей-детонаторов ³ изготавливались, кроме вышеупомянутых французских, только такие, которые соответствовали торговым номерам 5—8. Они содержат тринитротолуол ⁴ («толовые») или тетранитрометиланилин ⁵ («тетриловые» капсули), а именно ⁶:

	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Ударный состав	0,3	0,4	0,5	0,5
Тринитротолуол или тетранитрометиланилин	0,3	0,4	0,75	0,9

Оба сорта во время войны употреблялись в Бельгии, тетриловые же капсули—в Германии, Великобритании ⁷ и России. Бельгийские толовые капсули содержали:

0,5 г состава из $\begin{cases} 80\% \text{ гремучей ртути,} \\ 20\% \text{ бертолетовой соли и} \end{cases}$
1,1 г тола (тринитротолуола);

русские тетриловые капсули:

0,14 г гремучей ртути,
1,06 г тетрила.

Вестфалитовые капсули-детонаторы (Westfalitsprengkapseln) состоят из латунной, открытой ⁸ снизу, гильзы, содержащей в нижней части 0,8 г запрессованного тротила и под чашечкой 0,4 г состава.

Такие же количества имеют комбинированные капсули-детонаторы (с азидом свинца) ⁹, содержащие его поверх заряда тетрила. Обычно в

¹ P. V. Dupré, Rep. insp. explos., 199, 6 (1911).

² Ср. Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 70 (1890); затем там же, 12, 136 (1903/04).

³ О сравнительных исследованиях обыкновенных и комбинированных гремучертуговых и азидных капсулей в отношении влияния влажности, нагревания и механических воздействий на действие и безопасность обращения, ср. Förg, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 48, 331 (1916).

⁴ Wöhler, англ. п. 21065 (1900); Rudeloff, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 5 (1907).

⁵ Will, ам. п. 827768 (1905); г. п. 166804 (1905); 168490 (1905); англ. п. 13340 (1915); ср. также для Испании Arana, Mem. de artill., anp. 1908; de Garantía, там же, 68, май 1913.

⁶ Ср. Chalon, «Les explosifs modernes», стр. 416.

⁷ Journ. soc. chem. ind., 38, 369, R. (1919).

⁸ Герм. промышл. образец № 180417 (1902), ср. также Waydelin, г. п. 12119 (1880).

⁹ О получении, ср. Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 273 (1916).

иных капсюлях-детонаторах внутренней гильзы может и не быть вследствие добавочного заряда гремучертутного состава или другого непосредственно воспламеняющегося взрывчатого вещества [черный порох, пикросилин, пикраты, воспламенительные составы и т. д. (см. стр. 397)], назначение которых, кроме того, предохранить азид от влажности и других влияний (углекислоты, сероводорода и др.¹; см. стр. 378 и 381). Такие капсюли-детонаторы были весьма употребительны во время войны.

Воспламенительные (зажигательные) составы.

Фабрикация². Изготовление и обработка воспламенительных составов отличаются от ударных составов лишь постольку, поскольку безусловно необходимо хорошее и равномерное смешение при весьма значительном разнообразии составных частей и при большом влиянии их на свойства состава. На этом основании, без сомнения, оставлена безопасная обработка воспламенительных составов во влажном виде, употреблявшаяся прежде для дешевых капсюлей, но легко приводившая к распадению смеси при обработке и к химическому действию на металл гильз.

Для смешения составных частей применяется еще и в настоящее время мокрый способ с последующим гранулированием и сушкой в том же виде как и для ударных составов (см. стр. 387); однако отсортировка надлежащей величины зерен посредством сит производится значительно более тщательно, чем для ударных составов, так как точное отмеривание небольших количеств состава возможно только при весьма однообразных зернах. Но этот способ применялся прежде для лучших капсюлей³. Видоизменением его является детально описанный Гегеном⁴ способ смешения Альдера (Alder), применяемый в Австрии при изготовлении военных капсюлей, при котором вещества, находящиеся в растворе (например бертолетова соль, желатина и т. д.) осаждаются перед отжатием спиртом. Пользуясь таким методом, можно избежать распада смеси, которое обычно имеет место при отжатии жидкости из сырого остова.

Совершенно особо установился однако сухой способ смешения. В этом случае перемешивание производится или в мешках (Beutelmischer)⁵ или, еще чаще⁶, — в барабанах из крепкой папки, за предохранительным щитом или предохранительной стеной. Сначала состав смешивается без гремучей ртути посредством шариков из мягкой резины, затем по удалении шариков прибавляется гремучая ртуть.

¹ Г. п. 281497 (1913); 284400 (1913); 300660 (1914); англ. п. 13086 (1913); фр. п. 459979 (1913) и дополнение от 7 июля 1913; Wöhler, ам. п. 1128394 (1915).

² Ср. E. v. Meyer, «Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei», стр. 88, Брауншвейг, 1874; Josten, Dingl. p. J., 228, 518 (1878); Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 553; Knoll, «Das Knallquecksilber usw.», стр. 151; Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 4, 124 (1909); Hagen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 201 (1911).

³ Ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 94.

⁴ Lux, австрийск. п. 8821 (1901) и дополнение 17993 (1903); Hagen, там же, стр. 226.

⁵ Ср. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 556.

⁶ Ср. Knoll, «Das Knallquecksilber usw.», стр. 153.

Насыпка¹ производится меркой² в предварительно лакированные внутри колпачки, набранные в сборки; запрессовка состава—посредством рычажного (механического) или гидравлического пресса после подпрессовки вручную³. После того как с капсулей удалена пыль, оседающая на них во время предварительной и окончательной запрессовки состава, они для предохранения от выкрашивания и, особенно, поглощения влаги лакируются⁴ или для лучших сортов покрываются на вырубном станке (Deckmaschine) металлическим (станиолевым) кружком⁵.

Состав. Первоначально воспламенительные (зажигательные) составы⁶ состояли из легковоспламеняющихся, большей частью содержащих серу, хлоратных смесей. Воспламенительный состав первых капсулей:

70,6% бертолетовой соли,
17,6% серы,
11,8% угля.

Когда затем Райт (см. стр. 21) предложил гремучую ртуть как основную часть для составов, долгое время применяли смеси ее с селитрой, серой и черным порохом. Однако хлоратный состав в некоторых отношениях⁷ давал преимущества, так как гремучая ртуть является слишком чувствительной в обращении и поэтому слишком опасной. Дрейзе (Dreuse) употреблял для игольчатого ружья⁸ состав, содержащий 52,4 частей бертолетовой соли и 47,6 частей сернистой сурьмы⁹. Это—менее чувствительная и менее быстро горящая смесь, чем смесь из бертолетовой соли и серы. С незначительными изменениями она часто употребляется еще и в настоящее время. От прибавки гремучей ртути получился затем обыкновенный воспламенительный состав, общеупотребительный в настоящее время. Этот воспламенительный состав отличается, следовательно, от первых гремучертутных воспламенительных составов применением бертолетовой соли вместо селитры и сернистой сурьмы вместо серы. Бертолетова соль способствовала уменьшению расхода относительно дорогой гремучей ртути (см. стр. 386) и была, кроме того, менее гигроскопична, чем селитра; сернистая сурьма сравнительно с серой имела известное преимущество—меньшую чувствительность и более высокий удельный вес.

¹ Ср. также подробное описание, Hagen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 277 (1912); 10, 177 (1915); 11, 213 (1916).

² Ср. также о первоначальных мерах безопасности, Gaupillat, Jilig, Guindorff и Masse, Monit. industr., 1846, № 1051, по Dingl. p. J., 101, 434 (1846); Josten, Dingl. p. J., 138, 338 (1855).

³ Ср. также Hellwig, Sprengst., Waff. u. Mun., 3, 258 (1908) (о свойствах прессов).

⁴ Ср. также Josten, Dingl. p. J., 138, 14 (1855).

⁵ О приготовлении, ср. Hagen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 385, 409 (1916).

⁶ Ср. также Abel, Ch. news, 5, 275 (1862); Utescher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 103 (1914).

⁷ Ср. Gill, Techn. repository, 1825, стр. 345, по Dingl. p. J., 12, 463 (1823); Zeller, Bayer. Kunst-, u. Gew.-Bl., янв. 1842, по Dingl. p. J., 83, 488 (1842); Achleitner, Polyt. Zentralbl., 29, 408 (1863); Darapsky, Dingl. p. J., 172, 274 (1854) (постоянство в хранении); затем, 175 357 (1865).

⁸ Ср. также Reich, Dingl. p. J., 171, 235 (1864); Wiederhold, там же, 172, 72 (1864); Darapsky, там же, 175, 357 (1865).

⁹ О его применении и суррогатах (сульфид свинца и железа), ср. Cushman, J. ind. eng. chem., 10, 376 (1918).

а) Гремучертутные воспламенительные составы.

Компоненты введенного во всех государствах гремучертутного состава—гремучая ртуть, бертолетова соль, трехсернистая сурьма (антимоний)—отличаются друг от друга лишь в количествах. Для повышения надежности воспламенения прибавляется еще какое-нибудь фрикционное средство; наиболее подходящим является порошок стекла. В качестве примесей испытывались и бризантные взрывчатые вещества (пироксилин¹, ароматические нитросоединения); однако от этого весьма сильно возрастает бризантность составов. В качестве связующих средств применяются шеллак, гуммиарабик и желатина.

Количества состава, содержащиеся в капсюлях, весьма различны. Для воспламенения черного пороха достаточно 0,008—0,016 г. Для трудно-воспламеняющегося бездымного пороха требуется не только большее количество (0,025—0,05 г), но и более сильный воспламенительный состав; для крупных зерен орудийного пороха стало необходимым располагать между средством воспламенения и пороховым зарядом воспламенитель² из легковоспламеняемого черного или бездымного пороха. Воспламенительный состав патронов германского пехотного ружья образца 1871—1884 гг. состоял из

30,0% гремучей ртути,
25,0% бертолетовой соли,
40,0% антимония (сернистой сурьмы),
5,0% порошкообразного стекла,
0,5% связывающего средства (шеллак).

Позже (1888) состав был изменен на следующий:

27,0% гремучей ртути,
37,0% бертолетовой соли,
29,0% антимония,
7,0% порошкообразного стекла,
0,6% связывающего средства (шеллак).

Для более значительных средств воспламенения (орудийных или артиллерийских) часть гремучей ртути заменяют пороховой мякотью или смесью бертолетовой соли и антимония.

По данным Гагена³ воспламенительный состав (0,027 г) австрийской винтовки Манлихера состоит из

13,7% гремучей ртути,
41,5% бертолетовой соли,
33,4% антимония,
0,7% желатины,
10,7% порошкообразного стекла,

в то время как капсюльный состав для орудийных патронов содержит

33,9% гремучей ртути,
21,6% бертолетовой соли,

¹ Ср. Schulz, фр. п. 312510 (1901).

² Ср. Exler, Z. f. Sch. u. Sprst., 7 246 (1906).

³ Z. f. Sch. u. Sprst., 7, 246, 369 (1912) (условия для влажного и сухого составов).

1,3% желатины,
43,2% порошкообразного стекла,

Английский¹ состав для заряда черного пороха ружья Мартини-Генри был

37,5% гремучей ртути,
37,5% бертолетовой соли,
25,0% антимония.

напротив, для кордита употребляется состав с длинным пламенем из

15,0% гремучей ртути,
35,0% бертолетовой соли,
45,0% антимония,
2,5% серы,
2,5% пороховой мякоти.

Старый английский воспламенитель (орудийный) содержал:

50% гремучей ртути,
25% бертолетовой соли,
25% антимония.

Кроме того в английских воспламенительных составах употреблялся стеклянный порошок как фрикционное средство. Капсюльный состав одной из русских вурф-мин, употреблявшихся во время мировой войны, состоял из:

16% гремучей ртути,
67% бертолетовой соли,
17% антимония.

В САСШ² для винтовок в 1902 г. употреблялся следующий воспламенительный состав (в процентах):

	Калибр 0,30" (0,0194 г)	Калибр 0,45" (0,0129 г)	Для тройсдорф- ского ружейного пороха (0,027 г)
влажной гремучей ртути . . .	64	61,5	59,4
бертолетовой соли	18	19	21,9
стеклянного порошка	18	18	15,6
пороховой мякоти	—	1,5	3,1

Такой же состав (с гремучей ртутью) имеют пороховые составы для спортивной стрельбы в тире и для так называемых патронов для стрельбы в цель (Zielfmunition). Эти составы содержат большей частью еще и другие окисляющие и газообразующие примеси, а также примеси, ослабляющие их силу, как-то: калиевую и баретовую селитру, перекись свинца³, хромовосвинцовую соль, желтую кровяную соль, черный порох, нитроцеллюлозу⁴ и др.

¹ Ср. Cundill, «Dictionary etc.», стр. 95; Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 201.

² Ср. Matossi, Schweiz. Z. f. Art. u. Gen., 38, 206 (1902).

³ Ср. также Winniwater, англ. п. 13935 (1852); 306 (1853).

⁴ См. сноску³

Так, один наиболее старый французский состав содержал¹:

50% гремучей ртути,
25% калиевой селитры,
25% антимония.

Он отличается, следовательно, от упомянутого английского орудийного состава для пороха только тем, что в нем бертолетова соль заменена калиевой селитрой.

б) Воспламенительные составы, не содержащие гремучей ртути.

Состав для первых капсюлей с бертолетовой солью дан на стр. 393. Для орудийных средств воспламенения, каковы капсюльные втулки и вытяжные трубки² (ударные), в настоящее время берут еще и так называемые муриатовые (хлоратные) составы³, не содержащие гремучей ртути. Так, австрийские ударные трубки (Brandeln), по данным Гагена (см. там же), содержат:

33,1% порошкообразной бертолетовой соли,
33,1% зернистой бертолетовой соли,
33,1% антимония,
0,7% гуммиарабика;

итальянские обыкновенные капсюльные втулки «М 91»:

1 часть бертолетовой соли,
2 части антимония

и «М 97»:

1 часть бертолетовой соли,
1 часть антимония.

Последний состав может употребляться и в капсюлях, если при лакировке к спиртовому лаку, применяемому для покрытия оловянной фольги (см. стр. 393), прибавляется аморфный фосфор и, как стабилизатор к нему, дифениламин⁴.

В противоположность этому состав для капсюльных втулок состоит из

59,7% бертолетовой соли,
39,8% антимония,
0,5% желатины.

Часто к этому составу прибавляют пороховую мякоть; тогда получается состав из

52,9% бертолетовой соли,
29,5% антимония,
17,6% пороховой мякоти,

применяемый в Германии для снаряжения капсюльных втулок и воспламенения звездок от так называемого Zündschloss—приспособления, имеющего ударник, освобождаемый посредством курка, удерживаемого зубом.

¹ Bull. soc. d'encour., 12, 26 (1885); о других смесях, см. Knoll, там же, стр. 174.

² Ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 106; Haggen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 33 (1916).

³ Г. п. 274000 (1912); см. также Wolf, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 6 (1916).

Состав без гремучей ртути для ружейных капсюлей¹, состоящий из

47,2% бертолетовой соли,

30,8% антимония,

22,0% серы,

должен быть в употреблении, между прочим, и в САСШ². Он имеет тот же состав, как и прежний прусский воспламенительный состав³ зернами:

57,1% бертолетовой соли,

28,6% антимония,

14,3% серы.

Взгляд, что составы, соответствующие вышеупомянутой смеси, особенно содержащие серу, безопаснее, чем гремучертутные составы, оказывается верным лишь условно. Наоборот, эти составы подвергаются легко самовоспламенению, коль скоро в сере имеется небольшое количество серной кислоты, особенно, если сера взята в виде серного цвета, а не в виде измельченной черенковой серы или содержит трехсернистую сурьму⁴. К тому же весьма трудно получить тонкораздробленную серу (серный цвет), свободную от серной кислоты. Поэтому сера в большинстве случаев не допускается. В Англии, где А. Дюпре⁵ в этом отношении были поставлены исследования, она допускается только после производства очень строгого испытания.

Для замены гремучей ртути наряду с бертолетовой солью были испытаны и другие легковоспламеняющиеся вещества. Здесь следует назвать смеси с родановыми соединениями⁶ (роданистый аммоний⁷, роданистая ртуть⁸), которые, однако, менее надежны для воспламенения и поэтому для военных целей неприменимы, а для других целей, как, например, роданистортутные составы, относительно дороги. Поэтому роданистые соли пытались заменить тиосульфатами, например медноаммониевым тиосульфатом и свинцовым тиосульфатом⁹, и в особенности роданистую ртуть роданистым свинцом¹⁰. Так, по данным Гагена (см. там же), в обыкновенных французских ружейных капсюлях для верхнего слоя применяется состав из

50% бертолетовой соли,

10% роданистого свинца,

40% железистосинеродистого свинца¹¹

¹ Cp. Weaver, «Notes on military explosives», стр. 166.

² Cp. также Schull, Journ. U. S. art., 27, 97 (1907).

³ Данные Gottlieb, cp. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 105.

⁴ Cp. Clarke, Ch. news, 14, 251 (1866); Arnall, Pharm. journ. trans. 2], 8, 163 (1866).

⁵ Rep. insp. expl., 141, 17 (1900); Ann. rep. insp. expl., 25, 23 (1900), cp. также Junk, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 431 (1913).

⁶ О применении солей персульфоциановой кислоты, cp. Calvet, r. n. 263231 (1912); англ. п. 9557 (1913).

⁷ Г. п. 148203 (1901).

⁸ Wetter, англ. п. 24633 (1902); Bielefeldt, ам. п. 751605 (1902); Malherbe, cp. Hagen, там же, стр. 266.

⁹ Herz, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 284 (1912).

¹⁰ Cp., между прочим, Buell, ам. п. 1027814 (1912); cp. также Calvet, англ. п. 13501 (1913); ам. п. 1189238 (1916).

¹¹ Cp. также Сапоул, англ. п. 970 (1860).

Затем для капсюлей-детонаторов с азидом свинца (см. стр. 391) Рейнско-Вестфальское акционерное о-во взрывчатых веществ пользовалось в качестве дополнительного заряда составом из роданистого свинца и хлората калия.

Весьма ненадежными для воспламенения в свежеприготовленном виде являются смеси, содержащие красный фосфор совместно с бертолетовой солью. Но они очень чувствительны, трудно обрабатываются и вследствие легкой окисляемости фосфора мало постоянны в хранении. Можно ли эти недостатки устранить добавкой дифениламина (см. стр. 396), подскажет опыт; во всяком случае пока не может быть речи об этих смесях с красным фосфором для военных целей. Раньше они употреблялись в Англии в виде так называемой массы Армстронга (Armstrong) в увеселительных огнях и ударных трубках¹. Химические свойства их впервые были исследованы Либихом².

Для обработки³ к зажигательным составам примешиваются еще фосфорные смеси с различными добавками вроде смолы, парафина, муки, мела, порошка стекла, наждака⁴, окиси цинка, магнезия⁴ и неорганические соли, как, например, калиевая селитра⁴ и пр. Составные части применялись в смеси и одна за другой⁵. Вместо аморфного красного фосфора рекомендовались⁶ менее сильно действующие соединения сернистого фосфора⁷.

в) Воспламенительные составы, не вызывающие ржавчины.

Уже давно (1823) было сделано наблюдение, что твердый остаток воспламенительных составов, содержащих бертолетову соль, является причиной образования ржавчины в канале оружия, и, таким образом, одной лишь необходимой основательной чисткой канала вызывалось быстрое изнашивание оружия⁸. Следовательно, желание иметь воспламенительные составы, не вызывающие ржавчины, так же старо, как и применение воспламенительных составов вообще; но замена обыкновенного воспламенительного состава таким, который не имел бы недостатка в виде образования ржавчины, стала неотложной задачей лишь в новейшее время вследствие того, что требования в отношении меткости оружия⁹ в значительной степени повысились.

¹ Ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 104 и 107.

² Ср. Vohl, Dingl. p. J., 182, 143 (1866).

³ Ср. также о составе Benedict, Dingl. p. J., 246, 185 (1882); Чарман, англ. п. 16997 (1888); Hagen, там же, стр. 247; затем англ. п. 21931 (1909). Об опасности солей, ср. Berthelot, «Sur la force etc.», 1, 82, 120; о ядовитости: Mezger, Z. f. ang. Ch., 26, III, 296 (1913).

⁴ Чарман, англ. п. 16997 (1888).

⁵ Г. п. 181386 (1905) и 181387 (1906); г. п. 274000 (1912); ср. также Wolf, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 4 (1916).

⁶ Г. п. 204508 и 204644 (1907).

⁷ О других предложенных смесях, ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 103.

⁸ Ср. Wright, Phil. mag., 62, 203 (1823); Aubert, Pellissier et Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2], 42, 5 (1829).

⁹ Ср. Ziegler, г. п. 122389 (1901); австрийск. п. 7074 (1901); Schweiz. milit. Blätter, 7, 283 (1902); Mertens, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 70 (1914); Utescher, там же, стр. 104.

Устранение ржавчины, вызываемой воспламенительным составом, было достигнуто введением Рейнско-Вестфальским акц. о-вом¹ бариевой селитры вместо бертолетовой соли, но вследствие большой реакционной инертности этой соли пришлось по необходимости повысить содержание гремучей ртути (примерно до 40%) и добавить немного (5%) бризантного взрывчатого вещества в виде ароматического нитросоединения при пониженном содержании антимония (9%). Первоначально для этой цели применялась пикриновая кислота, но оказалось, что она вследствие своих кислотных свойств не подходит.

Поэтому она была заменена нейтральными соединениями (тринитротолуол², пикрат калия³ и др.). Циглер (Ziegler)⁴ прибавлял наряду с азотнокислым барием и углекислый барий, чтобы связать образующиеся кислоты, но в остальном сохранил прежнее количественное соотношение орудийных капсюльных составов (40 частей гремучей ртути на каждые 25 частей азотнокислого бария и антимония). Вместо азотнокислого бария были рекомендованы также хромовокислые соли⁵, а для повышения воспламеняемости—перекись свинца⁶, перекись бария⁷ и кремнистый кальций⁸, вместо гремучей ртути—двойное соединение из азотнокислого свинца и гипофосфита свинца $Pb(NO_3)_2 \cdot Pb(H_2PO_2)_2$ ⁹.

г) Переходные составы (запалы)¹¹.

К воспламенительным составам относятся и так называемые переходные составы (запалы), располагаемые в верхней части электрозапалов¹¹ и служащие для передачи ударному или воспламенительному составу теплоты, образуемой электрическим током, или накалом платиновой проволоки (запалы с мостиком), или от небольшого искрового промежутка (искровой запал). Электрозапалы употребляются или самостоятельно и непосредственно перед употреблением соединяются с обыкновенным капсюлем-детонатором, или (при непосредственно взрывающихся веществах) в соединении с зарядом, или они укрепляются в гильзы (ударные трубки), содержащие капсюль-детонатор (минный запал) или черный порох.

¹ Ср. Utescher, там же.

² Англ. п. 2682 (1911); ам. п. 1029287 (1912).

³ Англ. п. 23493 (1911).

⁴ Там же; ср. также Hagen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 248 (1911).

⁵ Г. п. 176719 (1904); англ. п. 27005 (1904).

⁶ Г. п. 176719 (1904); англ. п. 27005 (1904); Meyer, англ. п. 21337 (1911); фр. п. 435049 (1911).

⁷ Англ. п. 2682 (1911); ам. п. 1029287 (1912).

⁸ Meyer, англ. п. 25550 (1912) и дополнение 16400 (1912) к фр. п. 435049 (1911).

⁹ Ritter v. Herz, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 365, 388 (1916).

¹⁰ О патентах, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 3 и 90 (1917).

¹¹ Об устройстве электрических взрывателей и аппаратах для воспламенения, ср. Wächter, «Die Anwendung der Elektrizität für militärische Zwecke», Bena, Пешт, Лейпциг, 1883; Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 239; Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 161; Stavenhagen, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 36, 807 (1905); Guttmann, «Handbuch der Sprengarbeit», стр. 34 и 77, Брауншвейг, 1906; v. Lauer, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 439 (1906); Wachtel, там же, 2, 90 (1907); Hohage, «Die elektrische Minenzündung», в Heinke, «Handbuch d. Elektrotechnik», 11, II, Лейпциг, 1908. Для России, ср. Waldmann, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 37, 836 (1906). О патентах, ср. Oelker, там же.

Как переходные составы¹ применяют легковоспламеняющиеся вещества. Для важнейших все более и более получающих распространение типов электрозапалов—запалов с мостиком накаливания—эти вещества должны быть плохими проводниками электричества, чтобы уменьшить потерю энергии; поэтому берут для них чистый пироксилин, чистую ртуть², смесь ртутной ртути с бертолетовой солью (3:1), и менее подходящий вследствие своей гигроскопичности черный порох.

Для искровых запалов необходим, напротив, состав, являющийся более или менее хорошим проводником, в особенности для запалов накаливания с промежутками должны быть определенные по проводимости составы, заполняющие промежуток между обоими проводниками, чтобы они (составы) при прохождении тока накаливались. Проводимость состава должна быть определена соответственно применяемому для воспламенения току очень высокого напряжения (искровые запалы), или соответственно току сравнительно высокого (запалы искровые с промежутками), или низкого (запалы накаливания с промежутками), или весьма слабого напряжения (запалы с мостиком накала). Поэтому применяют составы из ртутной ртути или из равных частей³ бертолетовой соли и антимония с более или менее значительной добавкой порошков меди, алюминия и некоторых других металлов⁴, а также кокса, ретортного угля и ретортного графита⁵.

В Германии для запалов накаливания с мостиками применяют состав, содержащий

57,0% пироксилина,
21,5% бертолетовой соли,
21,5% антимония.

Смесь бертолетовой соли и фосфористой меди с прибавкой порошка кокса для повышения проводимости была предложена Абеlem⁶ для искровых запалов; кроме того Абель и Броун⁷ применяли состав из сернистой меди, фосфористой меди и бертолетовой соли, содержащий, по данным Гейзе,

64% сернистой меди,
14% фосфористой меди,
12% бертолетовой соли.

Составы применяют или в непрессованном состоянии, обернутые бумажными оболочками, или посредством связующих веществ, в случае пироксилина⁸—желатинирующих веществ, или приготавливается паста, которую наносят на концы проводников и сушат.

¹ Для Соединенных Штатов, ср. Hall a. Howell, Bur. of mines, Bull., 59 (1913).

² Ср. Gaiffe et Comte, Bull. soc. d'encour., 1865, стр. 595; Kurtz, г. п. 10448 (1879) (устройство взрывателей).

³ Böttger, Jahresber. d. physik. Ver. Frankfurt (1854/55), по Dingl. p. J., 140, 314 (1856).

⁴ Brain, англ. п. 14091 (1893); Pichler, г. п. 214705 (1906); 216619 (1907).

⁵ Kändler, г. п. 120588 (1899); англ. п. 20800 (1900).

⁶ Les mondes, 15, 275 (1867), по Dingl. p. J., 186, 419 (1867); ср. также v. Ebnep, там же, стр. 331.

⁷ Ch. news, 19, 220 (1867); ср. также, Mowbray, ам. п. 93113 (1869) а. Ott, Dingl. p. J., 228, 190 (1873).

⁸ Ср. также Linke, г. п. 92813 (1896); англ. п. 2592 (1897).

д) Фитили, пистоны, гремучие пробки и т. п.

К классу воспламенительных составов принадлежат пистоны¹ для детских пистолетов, фитили для безопасных рудничных ламп, гремучие пробки и заряды для пугачей². Воспламенительные составы этих изделий состоят из наскоро приготовленных смесей, приклеиваемых во влажном виде к бумажным листам и бумажным лентам и покрываемых бумагой. Для приготовления фитилей большей частью применяется еще ядовитый желтый фосфор; вместо бумажных лент употребляют ленты из хлопчатобумажного материала. Для гремучих пробок состав помещают в отверстия пробок с капсулом из папки или без него и затем отверстие заливают парафином и т. п.

В качестве воспламенительных составов применяют, вследствие высокой стоимости, только в исключительных случаях гремучертутные воспламенительные составы, но, как правило, их изготавливают без гремучей ртути, в особенности применяется смесь фосфор-хлорат калия (см. стр. 398). В Англии количество состава должно составлять самое большее 4,5 мг (0,07 гран) и при этом фосфора самое большее 0,65 мг (0,01 гран)³.

Фабрикация фитиля подробно описана Биндером (Binder)⁴. Она впрочем, не имеет каких-либо специальных особенностей.

IV. ОГНЕПРОВОДЫ.

Виды огнепроводов. Различные виды огнепроводов, в том виде, как они употребляются в горном деле, а в особенности для военных целей, а именно:

а) медленногорящий безопасный (бикфордов) гуттаперчевый зажигательный шнур,

б) быстрогорящий или «моментальный» зажигательный шнур,

в) детонирующий шнур,

равно как их приготовление, были подробно описаны (см. также стр. 422) Гутманом, «Die Industrie usw.», стр. 568.

а) Медленногорящий шнур

Бикфордов зажигательный шнур⁵, изготавливаемый в большом числе сортов, смотря по его применению в сухих или сырых рудниках или под водою, потерял свое значение в пользу электрического воспламенения вследствие запрещения применения его в опасных в отношении взрыва рудничного газа штреках; в настоящее время, принимая во внимание, по крайней мере, общие расходы, не соответствует действитель-

¹ Ср., между прочим, Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 25; об опасности, ср. Harttenau, Waffen, Sprengst. u. Mun., 4, 283 (1909); о безопасности перевозки, Lheure, Mém. poudr. salp., 10, 287 (1899/1900).

² Ср. Bujard, Z. f. ang. Ch., 19, 18 (1906).

³ Cundill, «Dictionary etc.», стр. 94.

⁴ Waffen, Sprengst. u. Mun., 12, 25 и 33 (1916).

⁵ Литература: Smith в «The rise and progress etc.», стр. 112; Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 87 (1910). для Франции, ср. Aguilhon, Ann. d. mines [10], 11, 255 (1907); о патентах, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 4 (1915).

⁶ Литература: Snelling a. Cope, «The rate of burning of fuse etc.», Bur. of mines, Techn. paper, 6 (1912); о сортах, ср. также Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 68 (1890); Hall a. Howell, «Investigations of fuse etc.», Bur. of mines, Techn. paper, 7 (1912) (испытание, требования, меры предосторожности при употреблении).

ности мнение, что он будто бы значительно дешевле в сравнении с электрическим воспламенением¹. При всем том во Франции² в 1906 г. общее производство составляло, например, около 28 000 000 м, в Германии военная продукция—примерно 2 000 000 м ежемесячно³.

Но соревнование между обоими видами воспламенения имело последствием существенное улучшение фабрикации. Так, в настоящее время для получения равномерности горения вообще применяют специальный порох для зажигательных шнуров определенного состава, однообразной плотности и однообразный по величине зерна⁴. В Германии он состоит из

70% калиевой селитры,
14% серы,
16% угля (из них 6 частей 25%-ного,
10 частей 31%-ного).

Кроме того, шнур перед нанесением последней оболочки исследуется сантиметр за сантиметром вручную на отсутствие дефектов. Таким образом облегчается изготовление непрерывной пороховой сердцевины, достигается контроль и устраняются как опасные «прорывы» (*Durchschlagen*), так и медленное тление⁵ на значительной длине. Но все попытки⁶ заменить черный порох другими взрывчатыми веществами, сгорающими с возможно малым пламенем, или напитывать оболочку пламегасителями⁷ и этим повысить часто оспариваемую безопасность⁸ шнура—потерпели неудачу. Точно так же попытки устранить выделение искр посредством специальных приспособлений оказывались не всегда успешными⁹. Данные о скорости распространения огня, которую целесообразно считать метрами в секунду, колеблется между 40 и 150 м/сек; однако обыкновенно принимаемая средняя скорость составляет около 100 м/сек. Скорость горения зависит, между прочим, от образующегося давления газа, т. е. от сопротивления внешней среды и наконец от таких климатических условий, как, например, температура воздуха и влажность¹⁰ (см. также стр. 406 и 407).

Огнепровод в соединении с электрозапалом составляет так называемый воспламенитель дистанционного действия; электрозапал воспла-

¹ Cp. Bulgis, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 361 (1908); 4, 41 (1909) u. Sammlung berg- u. hüttenmänn. Abhandlungen, сборн. 77, Карловиц, 1911; ср. также Blum Montan. Rundsch., 5, 58 (1913); 7, 210 (1915).

² Cp. Aguilon, там же.

³ Galewski, Z. f. ang. Ch., 33, II, 65 (1920).

⁴ Cp. Guttmann, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 6; Snelling и Core, там же, стр. 6.

⁵ Cp. относительно таких неправильностей Winkhaus, Glückauf, 32, 409 (1896); Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 133; Aguilon, там же; Snelling и Core, там же.

⁶ Cp. Neumann, там же, стр. 149.

⁷ Cp. также Smith, англ. п. 12741 (1886).

⁸ Cp., между прочим, Mém. poudr. salp., 2, 422 (1884—1889); Ann. d. mines [8], 14, 197 (1888); Beyling, Jahresber. d. Versucht. Gelsenkirchen 1908/09; Hall u. Howell, там же, стр. 13.

⁹ Cp. об этом Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 140.

¹⁰ Cp. Winkhaus, Glückauf, 32, 409 (1896); ср. также Aguilon, там же; Loiret a. Aron, Eng. a. min. journ., 88, 1074 (1909); Snelling a. Core, там же.

меняет кусок шнура, вызывающий детонацию капсюля-детонатора. Такое воспламенение особенно употребительно для взрывчатых веществ на основе жидкого воздуха ¹.

б) Быстрогоорящий шнур.

Значительно меньше применяется открытый в 1855 г. Давэ (Davey) ² быстрогоорящий (моментальный) шнур, имеющий неспрессованную пороховую сердцевину; скорость горения его может изменяться между 30 и 40 м/сек. По одним данным ³, скорость составляет 150 м/сек, другим ⁴—даже 234 и 300 м/сек. Быстрогоорящий шнур, введенный в германской армии, имеет скорость распространения огня 90 м/сек. Он имеет значение почти только для военных целей, особенно для одновременного воспламенения нескольких зарядов, и не может заменить электрического воспламенения при длительной эксплуатации.

Таким же быстрогоорящим шнуром (70 м/сек) был, по данным Гомера (Gomer) и Мильса (Mills) ⁵, употреблявшийся раньше в Австрии зажигательный шнур, имевший сердцевину из шерстяных нитей, пропитанных бертолетовой солью и смесью из свинцового сахара и желтой кровяной соли, и оболочку из хлопчатобумажной ленты, обмотанную пржею.

в) Детонирующий шнур.

Быстрогоорящий шнур в настоящее время все больше и больше вытесняется детонирующим шнуром, после того как удалось применением подходящих взрывчатых веществ устранить недостатки такого воспламенения. Первые детонирующие шнуры, готовившиеся во Франции с 1879 г., были снаряжены порошкообразной нитрогидроцеллюлозой ⁶ Жирара (см. стр. 136) и затем, по способу, данному впервые Карбином (Carbines) ⁷, заключались в свинцовые трубки. Позже (с 1906 г.) ⁸ во французской армии, а также в Италии ⁹, применялся мелинитовый шнур из пикриновой кислоты, но вследствие опасности образования пикратов не имел успеха, несмотря на применение дорогих оловянных трубок взамен свинцовых. Мелинитовый шнур имеет, по данным Дотриша ¹⁰, скорость детонации 6880 м/сек ¹¹. Этот шнур принят лишь в отдельных странах (во Франции и временно в Италии) ¹²,

¹ О его устройстве, ср. Z. f. Sch.- u. Sprst., 15, 45 (1920).

² Ср. Smith, там же, стр. 120.

³ Ср. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 573; Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 15).

⁴ Bruneau, Mém. poudr. salp., 3, 70 (1890).

⁵ Англ. п. от 29 дек. 1857; Polyt. Zentralbl., 1858, стр. 514; Dingl. p. J., 150, 430 (1858); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 18, 394 (1887).

⁶ Ср. Mém. poudr. salp., 2, 36, 100, 584, 603, 609 (1884—1889).

⁷ Ср. Smith, там же, стр. 119; ср. также Victor и Polglase, англ. п. 1334 (1862); Dingl. p. J., 165, 395 (1862); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 18, Not. стр. 11 (1887).

⁸ La France militaire, 1906, № 6676; Deutsches Offizierblatt, 1906, стр. 192.

⁹ Spaccamela, Rivista art. e gen., 26, III, 199 (1909).

¹⁰ Ср. Mém. poudr. salp., 14, 215 (1906—07).

¹¹ О скоростях детонации прежних французских детонирующих шнуров, ср. Berthelot, Ann. chim. phys. [6], 6, 556 (1885); C. r., 100, 314 (1885).

¹² Ср. Spaccamela, там же.

хотя область применения его и была расширена возможностью использования для измерения скорости детонации по методу Дотриша¹. Лишь с применением легкоплавкого тротила, упростившего снаряжение свинцовых трубок, детонирующий шнур, кажется, приобретает более широкое применение². Лер, рекомендовавший этот шнур и описавший³ различные методы его изготовления, полагает⁴, что непосредственным детонированием заряда в шнуре этим шнуром можно достигнуть (см. стр. 361) более полной детонации труднодетонирующих (аммиачных и хлоратных) взрывчатых веществ⁵ и таким образом повысить антигризутность⁶ упомянутых взрывчатых веществ.

Обычный тип шнура имеет внешний диаметр 6 мм. Диаметр взрывчатой сердцевины около 4,5 мм, плотность взрывчатого вещества 1,45—1,50. Такого типа шнур имеет скорость детонации 4900—5000 м/сек⁷. Дотриш⁸ дает скорость свыше 5270 м/сек. Кроме этого типа изготовлялись еще шнуры и большего диаметра, имевшие несколько большие скорости детонации. Детонирует шнур только от капсюля-детонатора; от пламени не воспламеняется.

Тетранитрометиланилин более подходящ для снаряжения шнуров вследствие своей более легкой взрываемости сравнительно с тротилом, однако он более затруднителен в изготовлении вследствие своей более высокой точки плавления и своей легкой разлагаемости в плавленном виде; употребляется в новейшее время при приготовлении детонирующих шнуров⁹.

Затем во Франции для снаряжения употреблялась, кроме тетрила, смесь его с нитрогуанидином¹⁰. Внешняя форма этих шнуров не цилиндрического, а овального сечения. При диаметре взрывчатого вещества в 3 мм и такой же плотности, как и упомянутая плотность тротилового шнура, скорость детонации «тетрилового шнура» (Tetryl-Zündschnur) достигнет 5100 м/сек.

Гремучертутный шнур, введенный в Австрии в 1887 г. по предложению Гесса¹¹, был значительно усовершенствован¹². В то время как раньше употреблялся материал для снаряжения, приготовлявшийся из некоторого количества бумажных нитей, напитанных гремучертуговым водным тестом и имевший по испарении воды сердцевину сухой гремучей ртути, с 1906 г. введен «гремучертутный шнур M 03 (Knall-

¹ С. г., 143, 641 (1906); 144, 1030 (1907).

² Ср. Souder, Bull. amer. min. eng., 1914, стр. 2547.

³ Швейцарск. п. 32446 (1904); австрийск. п. 27312 (1906); г. п. 182031 (1904); ам. п. 869219 (1906).

⁴ Г. п. 183419 (1904); Ann. d. mines [10], 12, 169 (1907); Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 141 (1908); ср., однако, Mém. poudr. salp., 15, 232 (1909/10).

⁵ Ср. также Spaccamela, там же.

⁶ Ср. Mallard et Le Châtelier, Mém. poudr. salp., 2, 423 (1884—1889); Ann. d. mines [8], 14, 197 (1888).

⁷ Kast, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 134 (1913).

⁸ Mém. poudr. salp., 15, 232 (1909/10).

⁹ Ср. Barthélemy, Mém. soc. ing. civ. de France, ноябрь 1910, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 4:7 (1911); Mém. poudr. salp., 1, 233 (1909/10).

¹⁰ Фр. п. 410252 (1909); Barthélemy, VII intern. Congress f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. IIIb, стр. 84 (1910).

¹¹ Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 18, 393 (1887).

¹² Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 33, 115 (1907); Wachtel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 70, 73, 106 (1907).

zündschnur) ¹, изготовляющийся из смеси гремучей ртути с 20% твердого парафина ² таким образом, что влажный шнур на продолжительное время погружается в нагретую баню из расплавленного парафина. Взрывчатое вещество заключено в бумажную ленту, оплетенную нитками. Оболочки парафинируются и восчатся. Наружный диаметр около 4,5 мм, диаметр сердцевины—2 мм. Скорость детонации составляет 5300 м/сек. Вследствие своего небольшого диаметра и мягкой оболочки австрийский шнур легче по весу, подвижнее и менее подвержен повреждениям, чем французский. Поэтому он дает и меньше отказов; передача детонации лучше в смеси гремучая ртуть-парафин, чем в тротиле. В то время как при тротильном шнуре в свинцовых трубках передача детонации на другие шнуры успешна только при тесном соприкосновении сердцевин, передача при гремучертутном шнуре может осуществляться простым узлом.

Исследованный, автором в военной испытательной комиссии зажигательный шнур голландского происхождения, сконструированный подобно австрийскому, содержал состав из 30 частей гремучей ртути и 30 частей парафина.

При зажигании пламенем гремучертутный шнур сгорает весьма медленно, со слабым дымом, без шума. К удару и трению он весьма нечувствителен, также к теплоте. Всегда необходима некоторая осторожность при разрезании и воздействии повышенных температур, так как в первом случае при неосторожном обращении возможно воспламенение, а во втором случае отделение парафина значительно повышает чувствительность.

Следовательно, гремучертутный шнур чувствительнее к механическим воздействиям и теплоте, чем тротильный шнур; точно так же работа со значительными количествами гремучей ртути опаснее, чем с тротилом, но большие преимущества его в практическом применении далеко превосходят эти незначительные недостатки ³.

Сомнительно, пригоден ли гремучертутный шнур, воспламеняющий легкодетонирующие взрывчатые вещества (динамиты) даже без капсуля-детонатора, для применения в горном деле и в тех случаях, где оказался безуспешным французский шнур ⁴.

Также была сделана попытка сконструировать зажигательный шнур, который можно было бы применять не только как медленногорящий, но и как детонирующий. Так, Гарле (Harlé) ⁵ рекомендовал шнур с черным порохом, содержащий внутри тротильный шнур в свинцовой трубке; затем в Италии были поставлены детальные опыты со шнуром в виде свинцовой трубки, снаряженной порошкообразным баллиститом, о котором более точные сведения дал Спакамела (Spaccamela) ⁶. При зажигании пламенем этот шнур сгорает медленно, со скоростью 10—15

¹ *Ergänzungsheft zum technischen Unterricht der k. k. Pioniertruppe*, ч. 6, Вена, 1908.

² Англ. п. 3238 (1902).

³ Ср. также Guttmann, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 64.

⁴ Ср., напр., *Ann. d. mines* [8] 14, 197 (1888); Mallard, там же, 16, 23 (1889); Heise, «Sprengstoffe usw.», стр. 151.

⁵ Г. п. 205287 (1908).

⁶ *Rivista art. e gen.*, 26, III, 199 (1909); *Mitt. Art- u. Gen.-Wes.*, 41, 64 (1910).

м/сек, но под водой только тогда, когда баллистит содержит некоторое количество черного пороха. В этом виде 1 м сгорает в 4 мин., между тем как при детонации скорость достигает 5000 м/сек.

Е. ФЕЙЕРВЕРОЧНЫЕ СОСТАВЫ¹.

Общие замечания. Фейерверочные составы употребляются для различных целей в пиротехнике—как осветительные составы для факелов, сигнальных звезд, осветительных снарядов, осветительных ракет² и для производства вспышек в фотографии; в качестве дымовых составов для производства дымов; в качестве петард и сигналов для военных и ж.-д. целей; в качестве зажигательных составов для воспламенения зажигательных шнуров, для поджигания зданий и т. п. и, наконец, как материалы для приготовления увеселительных огней³.

По своему составу это, большей частью, смеси нитратов и хлоратов, запрессованные в гильзы из разных материалов, чаще всего из бумаги, разнообразные по форме, горящие с большей или меньшей скоростью. Но применяются также горючие и дымообразующие вещества, выделяющие пламя, и смеси. Для сообщения специального эффекта (например, для повышения силы света, для окрашивания пламени, для образования искр и дыма и т. д.) они содержат специальные примеси.

Для фейерверочных составов можно применять вышеуказанные средства воспламенения, особенно зажигательные составы, не содержащие гремучей ртути, переходные зажигательные составы и составы для зажигательных лент и шнуров.

Требования⁴. Фейерверочные составы имеют те же химические и взрывчатые свойства, как и вышеуказанные типы взрывчатых веществ; поэтому к ним надлежит предъявлять те же общие требования, как и к этим последним. Но одну специальное и главное, с физической точки зрения, требование—это требование совершенно определенной продолжительности горения. Оно зависит, как и в метательных средствах, от давления и температуры, при которых протекает горение. На давление и температуру влияют внешние условия, с которыми приходится считаться при приготовлениях, устройстве и применении составов; к таким условиям относятся:

- 1) химический состав,
- 2) содержание влажности,
- 3) степень измельчения составных частей (величина зерен),
- 4) однородность смеси,

¹ Литература: Ruggieri-Hartmann, «Praktischer Unterricht in der Feuerwerkerei», Кведлинбург и Лейпциг, 1832; v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.»; Chalon, «Les explosifs etc.», стр. 393.

² Maudry, «Explosive Präparate usw.», стр. 134, Вена, 1895; Engel, Prometheus, 25, 737 (1914); Techn. Rundschau, 21, 150 (1915); Brähmer, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 235 (1918); Bartels, Indisch militair tijdschrift, 917, стр. 425. Относительно развития военных ракет, ср. Kriegstechn. Zeitschr., 18, 193 (1915).

³ Bujard, «Leitfaden der Pyrotechnik», Штутгарт, 1899; его же, «Die Feuerwerkerei», Берлин и Лейпциг, 1912 (библиотека Гешен); его же, в «Muspratts Enzyklopädie», т. X.

⁴ Относительно общих требований к составам (содержащим дымный порох) для дистанционных трубок, ср. Dolleczek, Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 247 (1910).

- 5) гравиметрическая плотность,
- 6) толщина слоя,
- 7) свойства оболочки (теплопроводность),
- 8) прочность оболочки (величина запального отверстия).

Влияние первых четырех пунктов сказывается на теоретической температуре горения, пунктов 5, 6 и 7—на указанной передаче тепла и затем практически достигаемой температуре горения, наконец, п. 8—на давлении, при котором происходит горение. Что давление имеет значение, особенно для спарядных дистанционных трубок, показывает зависимость времени горения этих трубок от показания барометра и от высоты слоя воздуха, в котором движется снаряд. На основании специальных опытов можно принять, что с каждым изменением деления барометра в 1 мм продолжительность горения изменяется приблизительно на 0,1%, т. е. с возрастанием давления воздуха становится меньше, а с понижением—больше¹. Эти значения остаются в силе как для неподвижных, так равно и для движущихся (вращающихся) трубок.

Совершенно особое влияние на скорость горения оказывает химический состав. Насколько он влияет на время горения, легко усмотреть из приводимой ниже табл. 14².

ТАБЛИЦА 14

Химический состав и время горения трубчатого пороха

Трубчатый порох			имеет на каждые 2,6 см время горения в секундах
селитра	сера	уголь	
74,95	24,01	1,04	42,62
74,85	22,61	2,54	22,91
74,76	21,21	3,03	7,21
74,57	18,41	7,02	3,45
74,47	17,01	8,52	2,97
74,38	15,60	10,02	2,76
74,19	12,80	13,01	2,50
74,00	10,00	16,00	2,29

Влияние величины зерна у трубчатого пороха из 75% селитры, 10% серы и 15% ольхового угля с содержанием 74% углерода и 0,9% влажности показывает табл. 15 (стр. 408)³.

В отношении влияния величины запального отверстия на продолжительность горения Бюжар (Bujard) (там же) полагает, что замедление времени горения становится заметным лишь тогда, когда запальное отверстие составляет менее $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ диаметра гильзы.

¹ Относительно опытов и вычислений, ср. Wolff, Z. f. Sch. u. Sprst. 14, 90 (1919).

² См. также Dolleczeck, там же, стр. 273.

³ Dolleczeck, там же, стр. 245.

Величина зерна и время горения трубчатого пороха

Величина зерна, мм	Удельный вес	Время горения, с. к
0,10—0,20	1,67	18,50 ± 0,34
0,20—0,40	1,65	18,87 ± 0,31
0,40—0,60	1,60	19,92 ± 0,32
0,60—0,80	1,59	20,01 ± 0,30
0,80—1,00	1,57	19,92 ± 0,435
1,00—1,20	1,53	20,20 ± 0,30
1,30—1,40	1,48	20,48 ± 0,34

Нужно заметить, что при практическом применении вышеуказанных данных эти значения нельзя произвольно перенести на другие смеси, так как твердый остаток оказывает влияние вследствие закупоривания запального отверстия. Это особенно касается движущихся светящихся тел (вращающихся снарядов и т. д.).

Фабрикация. Из предыдущего следует, что смеси для фейерверочных составов должны готовиться весьма тщательно и однообразно. Но при весьма чувствительных составах, при отсутствии дымного пороха, можно производить измельчение составных частей самих по себе и перемешивать в малых количествах.

Измельчение производится в мельницах; перемешивание чувствительных составов в количествах, не превосходящих 10—12 кг, производится в обыкновенных барабанах, устанавливаемых в здании, окруженном валами; более чувствительные составы (хлоратные) смешиваются в сухом или влажном виде (со спиртом) на гладких столах или в ступках, деревянных или из папье-маше и т. п., шпателями или руками, а когда обстоятельства того требуют, то применяются сита. В исключительных случаях производится также сплавлением, например, «селитросера» получается размешиванием селитры в расплавленной сере. Для чувствительных составов используются, между прочим, и вращающиеся барабаны, приводимые в движение вручную.

При смешении принимается еще и такая мера предосторожности, как примешивание в последнюю очередь самых опасных составных частей (хлорат, магний и т. д.).

Мокрый способ смешения является рискованным для алюминиевых смесей, для смесей же с магнием—недопустимым.

Дальнейшая обработка составов заключается в «набивке» посредством бронзовых или деревянных набойников и бронзовых молотков или в запрессовке в гильзы ручными (веретенными) или гидравлическими прессами. Последний способ более продуктивен и имеет то преимущество, что прессование можно производить из-за сита.

Основные материалы. Так называемыми основными составами пиротехники, из которых готовят различные смеси, являются:

1) дымный порох, применяемый в виде зерен или пороховой мякоти,

2) селитро-сера, смесь 75 частей селитры и 25 частей серы,
3) серый состав из 93,5 частей селитро-серы и 6,5 частей пороховой мякоти.

Сюда же относятся:

4) угольный состав—пороховая мякоть, к 500 частям которой примешано 6—8 частей угля, и

5) подмазка—пороховое тесто, приготовляемое на спирте или растворе гуммиарабика из пороховой мякоти, которым пропитываются хлопчатобумажные нити и получают так называемые стопины (зажигательные шнуры).

Состав дымного пороха для фейерверка обыкновенно тот же, как и для минного пороха, изготовляемый по Вебскому (Websky) (см. там же) из

75% селитры,	} по другим данным из ¹	{ 60,2 ч. селитры,	
12% серы,			18,4 » серы,
13% угля,			21,4 » ольхового угля.

Во Франции такой минный порох, если он применяется в виде мякоти, называют *pulvérisé*. Его точный состав указан на стр. 106. Он, между прочим, введен в 1598 г. Буалло (Boillot) ² и упоминается также у Руджери (Ruggieri) (см. там же).

Для военных фейерверочных изделий в Германии пользуются новым ружейным порохом 71 (п. Gew. P. 71) состава:

76% селитры,
9% серы,
15% крушинного угля (31%-ного).

и специально для дистанционных колец ³—«трубчным порохом», который первоначально употреблялся в качестве шрапнельного (Schr. Z. P. 71); его зерна были несколько мельче и по составу он походил на «новый ружейный порох», позднее же состав его был следующий:

74% селитры,
10% серы,
16% ольхового угля (25%-ного).

В Италии также принят для дистанционных трубок и для замедлительных составов к взрывателям ружейный порох состава:

75% селитры,
10% серы,
15% угля.

Известен ⁴ того же состава (но с ольховым углем) и австрийский трубчатый порох.

¹ Bujard, «Leitfaden usw.», стр. 16.

² Boillot, «Modèles artificiels de feu et divers instruments de guerre etc.», Шомон, 1598.

³ О требованиях к трубчатому пороху и изготовлении его в Австрии, ср. Dolleczek, там же, стр. 245.

⁴ Ср. Dolleczek, там же, стр. 246.

Пороховая мякоть, как правило, получается не взаимным смешением составных частей, но перетиранием пороховых зерен, чтобы сообщить ей однообразное горение.

Четыре основных состава были первоначально ¹ единственными для специальных составов, а именно для быстро- и медленногорящих, метательных и искровых осветительных составов. Лишь с половины прошлого столетия в осветительные составы вошли хлораты ² как важнейшая составная часть. При этом применяется прежде всего хлорат калия в виде так называемой калихлоратсерной смеси, имеющий следующий состав: 125 частей хлората калия и 35 частей серы.

Общий состав. Для приготовления разноцветных огней служат щелочные, щелочноземельные и медные соли, в особенности углекислый и щавелевокислый натрий, азотнокислый, хлорноватокислый и углекислый барий, азотнокислый, сернокислый и углекислый стронций, сернистая медь, основная углекислая медь (горная синь) и хлористая медь для желтого, зеленого, красного и синего огней. Хлорат стронция вследствие своей гигроскопичности имеет значение лишь в исключительных случаях ³.

Для получения ярких, так называемых бриллиантовых составов прибавляются искровые составы, состоящие из смесей селитро-серы и угля, железных, медных, цинковых опилок, металлической и трехсернистой сурьмы ⁴, латуни, фарфорового порошка, а также—с конца прошлого столетия—магния и алюминия ⁵, когда получение их стало дешевле. Тем же свойством обладает дисульфид мышьяка (реальгар), реже трисульфид мышьяка (аурицигмент) ⁶, цинковая амальгама и пиролюзит. Для повышения силы света (окрашенного), особенно зеленого и синего огня, применяют каломель ⁷, свинцовый сурик, хлористый аммоний и безводные квасцы.

Равным образом употребляются и пикраты, например, пикрат аммония ⁸, для приготовления цветного огня, пикрат калия (наряду с пикратом магния и селитрой) в качестве средства, дающего шум для приготовления «свистящих швермеров».

Наконец, в качестве вяжущих и регулирующих скорость горения средств применяют смолы, как, например, мастики и особенно шеллак ⁹, и заменяющие их канифоль и бакелит вместе с ликоподием, молочным сахаром, ламповой сажой, стеарином ¹⁰ и древесной мукой. От прибавле-

¹ О старых австрийских пороховых составах для воспламенителей, ср. Do I. Ieszek, там же.

² Ср., напр., Marchand, J. f. pr. Ch., 55, 250 (1852).

³ Ср. Bujard, «Leitfaden usw.», стр. 64.

⁴ Ruggieri-Hartmann, см. там же.

⁵ Ср. сноски 5 стр. 22 и Weiffenbach, англ. п. 7579 (1898) (фейерверк)

⁶ Ср. Rep. insp. explos., 170 (1905).

⁷ Ср., между прочим, Ch. news, 56, 139 (1887).

⁸ Désignolle et Castelholz, Mon. scient., 10, 713 (1868). Ср. также о применении других (щелочных земель) пикратов, Jacobsen, Chem. techn. Rep. (1874), стр. 197.

⁹ Ср. Braunschwelger, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl., 1871, стр. 19; Dingl. p. J., 201, 178 (1871). О применении шеллака с нитратами вместо хлората калия, ср. Jacobsen, Chem. techn. Rep., 1871, II, стр. 123. (бенгальский огонь Гольца); Kerber, Pyrotechn. Zentralbl., 1878, по Wagn. Jahresber., 24, 464 (1878).

¹⁰ Ср. Thénies, Dingl. p. J., 173, 411 (1864).

ния металлов, именно алюминия, магния и цинка, составы становятся более легко воспламеняемыми и в химическом отношении—чувствительнее к сырости; именно это влияние становится заметно уже при незначительно повышенных температурах от появления водорода, который может привести к образованию гремучего газа. Животные и растительные жиры и масла благоприятствуют этому разложению. Самовоспламенение хлоратных составов в присутствии серной кислоты (см. стр. 397) должно в большей степени иметься в виду и для фейерверочных составов, так как кроме серы и трехсернистой сурьмы они могут содержать и другие аналогичные примеси, как это доказал Дюпре¹ для ламповой сажи и стеарина и для сульфата и сульфида меди.

Рецепты. Многочисленные рецепты для приготовления так называемых увеселительных фейерверочных составов² приведены в соответствующей литературе в значительном количестве; менее известны составы военной пиротехники³, поэтому мы на описании такого рода составов несколько остановимся.

1. Осветительные составы.

Осветительные составы вообще служат для приготовления иллюминационных фейерверочных изделий, а в военном деле—для приготовления осветительных факелов, т. е. изделий для освещения гласисов, прикрытых путей и внешних стен рвов при обороне крепостей, а также светящих звездок, которыми стреляют из осветительных пистолетов, или наконец в виде снарядов, бомб, ракет, служащих для подачи сигнала, для обозначения траектории снаряда или для освещения артиллерийских целей ночью.

Осветительные факелы состоят из металлических (оцинкованной жести) гильз, в которые состав впрессован рядами или вложен в виде спрессованных цилиндриков, обернутых в бумагу. Зажигательный состав («подмазка») состоит из неуплотненной пороховой мякоти и осветительного состава. Прежде для освещения окружающей местности на небольшие расстояния применяли так называемые Feuerballen—мешочки, наполненные медленногорящим составом дымного пороха, воспламенявшиеся запальными трубками. Осветительные звездки спрессовываются отдельно и большей частью помещаются в папковые, или алюминиевые оболочки. Осветительные звездки, служащие для стрельбы из пистолетов, вкладываются в латунные или папковые патронные гильзы, содержащие небольшой заряд дымного пороха, те же звездки, которые предназначены для стрельбы снарядами, вкладываются внутрь снаряда. Большие по величине осветительные звездки, между прочим, снабжаются парашютом, чтобы они могли дольше держаться в воздухе.

¹ Ann. rep. insp. explos., 6, 24 (1861).

² Ср. Winkelblech, Polyt. Zentralbl., 16, 1405 (1850); 17, 107 (1851); Dingl. p. J., 119, 208 (1851); Kern, Ch. news, 34, 139 (1876), а также сноска 9, стр. 410; затем по общей литературе: Websky, «Die Lustfeuerwerkskunst», 8 изд., переработанное Giesl v. Gieslingen, Вена, Пешт, Лейпциг, 1891; Eschenbacher, «Die Feuerwerkerei», там же, 1897; Falbesoner, «Lustfeuerwerkerei», Вена и Лейпциг, 1909; Gelingsheim, «Die moderne Kunstfeuerwerkerei», Штуттгарт, 1913.

³ Ср. Scherers nord. Ann. d. Chem., 2, 21 по Dingl. p. J. 6, 1 (1821) (о ракетах Congreve ср. также Ruggieri-Hartmann, там же, стр. 131); Weaver, «Notes etc.», стр. 59. О патентах, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 145 (1916).

а) Прежние немецкие смеси.

	Осветительный состав с антимони м	Факельный освети- тельный состав
Калиевая селитра	70,0	70,3
Сера	21,1	22,8
Уголь	2,4	0,9
Трехсернистая сурьма (антимоний)	6,5	5,5
	} зажигательный состав	} серый состав

	Осветительный состав с магнием		Осветительный состав с алюминием
	с серой	без серы	
Барит-сера { бариевая селитра	64,8	71	63,7
{ сера	16,2	—	15,9
Порошок магния или алюминия	19,0	23	20,4
Шеллак	—	6	—

	Красный состав	Зеленый состав
Хлорат калия	61,3	—
Хлорат бария	—	66,7
Щавелевокислый стронций	20,9	—
Каломель	3,5	22,2
Молочный сахар	7,0	—
Шеллак	7,0	11,1
Ламповая червь	0,3	—

	Белый магнелиевый факельный состав	Красный магнелиевый факельный состав
Азотнокислый барий	83,6	—
Азотнокислый стронций	—	78,0
Хлорат стронция	—	3,0
Порошок магния	2,4	3,0
Шеллак	9,3	8,0
Канифоль	4,7	8,0

б) Новые немецкие смеси.

Во время войны 1914—1918 гг. составы были по возможности упрощены, трудно получаемые вещества, как каломель и молочный сахар,

¹ С 1897 г. введен вместо осветительного состава с магнием.

заменены шеллаком и целым рядом других органических склеивающих веществ вроде бакелита и др. Таким образом получались составы для осветительных и сигнальных звездок; эти звездки были предназначены для стрельбы из пистолетов:

	Белый	Красный	Зеленый	Желтый
Калиевая селитра	—	—	—	28,2
Азотнокислый барий	65,0	—	—	—
Хлорат калия	—	65,0	—	—
Хлорат бария	—	—	86,0	—
Щавелевокислый натрий	—	—	—	28,2
» стронций	—	26,0	—	—
Порошок алюминия	19,9	—	—	—
» магния	—	—	—	42,2
Сера	12,6	—	—	—
Смолы или вещества, заменяющие шеллак .	2,5	9,0	14,0	1,4

Эти составы запрессовывались в увлажненном спиртом состоянии; состав их непостоянен; неоднократно имели место значительные отклонения.

в) Разные смеси.

Составом, аналогичным старому немецкому «зеленому составу», являлся состав, приготовлявшийся в Англии королевской лабораторией в Вульвиче¹. Он содержал вместо хлората бария азотнокислый барий вместе с хлоратом калия и серой:

20,4% хлората калия,
50,9% азотнокислого бария,
15,3% серы,
10,2% каломели,
2,4% древесного угля,
1,2% шеллака.

Во время войны англичане и французы применяли в осветительных снарядах состав, спрессованный в виде цилиндров или помещавшийся в небольших расположенных на дне снаряда мешочках и состоявший, с незначительными отклонениями, из

66% азотнокислого бария,
30% магния,
4% шеллака и т. д.

Другой английский состав, употребляемый для той же цели, содержал:

20% аммиачной селитры,
8% тринитротолуола,
72% алюминия;

¹ Ср. Ch. news, 55; 139 (1887). Относительно состава других английских осветительных средств, ср. Thoms on, Rep. insp. explos., 152 (1902).

вместе с тем трассирующие пули (см. также стр. 418) снаряжались составом, состоящим из азотнокислого бария, перекиси бария, магния, и каким-то органическим смолообразным веществом; артиллерийские трассирующие снаряды содержали («night tracer») смесь дымного порошка с магнием, заключенным в особую оболочку, следующего состава:

40% калиевой селитры,
23% серы,
20% угля,
17% магния.

Применявшиеся в мировую войну русские трассирующие снаряды¹ содержали смесь, обладавшую не бризантным, но сильным осветительным действием и состоявшую из

34,5% тринитротолуола,
7,5% хлората калия,
58,0% алюминия.

Русские и французские светящие шашки состояли из

Азотнокислого бария	78	70	65%
Калиевой селитры	—	—	6%
Алюминия	11	25	25%
Шеллакообразных склеивающих веществ	11	3	4%

Такого рода светящие вещества дают, кроме света, и сильное дымообразование; поэтому они с несколько измененным составом часто употреблялись, как дымовые шашки (см. стр. 417).

г) Составы для вспышки.

К осветительным составам относятся также вспышечные порошки² для фотографических целей. Первоначально они состояли из смесей, подобных хлоратным воспламенительным составам³, затем из смесей хлорат калия-магний. Позже вместо хлората калия употреблялся менее опасный перхлорат калия⁴. Эдер (Eder) и Валента (Valenta) (см. там же) рекомендовали смесь из

1 части магния,
0,75—1 » перманганата калия.

Своими опытами они твердо установили, что теоретическая смесь из 1 части магния и 3 частей перманганата для хорошего фотографического действия слишком быстро сгорает⁵. Кроме того, для этих целей

¹ О конструкции этих снарядов, ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 5, рис. 2 (1919).

² Ср. Eder, «Handbuch der Photographie», стр. 517 и 539 и сл., Галле, 1912.

³ Ср. Gaudin и Delamarre, фр. п. 23697 (1855).

⁴ Ср. Müller, «Bedeutung u. Verwendung des Magnesiumlichts in der Photographie», Веймар, 1889; Eder u. Valenta, Photogr. Korresp., 28, 511 (1891); Schnauss, Neueste Erfindungen u. Erfahrungen, 20, 104 (1893).

⁵ Об испытании, ср. Novak, Photogr. Korresp., 44, 388 (1907).

были еще предложены смеси перекиси бария, и перекиси марганца ¹, не образующие неприятного дыма, и смеси с окислами, карбонатами, сульфатами ², а также с надсерниокалиевой солью ³, дающие сравнительно мало дыма, и, наконец, с азотнокислыми солями ⁴, в особенности с азотнокислыми солями редких земель ⁵, наряду с незначительным дымообразованием, обладающими весьма большой силой света. Прибавкою металлов, окрашивающих пламя, пытались ⁶ получить ортохроматический свет.

2. Вещества, обладающие звуковым эффектом.

В качестве *шлагов* (*Kanopenschläge*) для имитации артиллерийского огня на маневрах или для обозначения фальшивых позиций на войне и для фейерверка применяются взрывчатые вещества, воспламеняемые зажигательным шнуром, как, например, дымный порох, мелкозернистый или пористый бездымный (холостой или охотничий) порох ⁷ в бумажных мешочках, коробках или жестянках, покрытых клеем и обвязанных бечевкой (стеклядь). Для имитации дыма выстрела последний (см. стр. 416) окрашивается.

В железнодорожных сигналах, располагаемых на рельсах для остановки поездов, порошкообразная смесь, по составу сходная с осветительной, помещается в коробки из тонкой жести или—во избежание получения осколков ⁸, опасных для окружающих,—в коробки из целлюлоида и пр. Так как эти составы в прочной оболочке сгорают подобно взрывчатым веществам, то одновременно со световым действием они производят и сильный звуковой эффект. Они могут состоять из смесей алюминия или магния с азотнокислым барием или калием ⁹, а также из хлоратных смесей (хлорат калия и трехсернистая сурьма и т. д.). Подобного же рода состав имеют также и сигналы, употребляемые во время тумана на море.

3. Дымовые средства.

Дымообразователи ¹⁰, в виде спрессованных шашек, помещаемые в разрывном заряде, служат для обозначения позиций, особенно для указания места разрыва артиллерийских снарядов днем, или вводимые в специальную камеру снаряда—как медленногорящие смеси в соединении со светящими составами (см. стр. 411)—в «дымовых» и «трас-

¹ Г. п. 136313 (1901).

² Окислы и карбонаты: г. п. 133690 (1900); карбонаты и сульфаты: г. п. 101528 (1899); г. п. 111155 (1898); г. п. 205499 (1904).

³ v. Janko, Photograph. Rundschau, 10, 28 (1896).

⁴ Eder u. Valenta там же; Lainer, Jahrb. f. Photogr. u. Reprod., 13, 313 (1899) (азотнокислый аммоний).

⁵ Г. п. 158215 (1903).

⁶ Г. п. 201285 (1904).

⁷ Для Италии, ср. Kriegstechn. Zeitschr., 3, 113 (1903).

⁸ Ср. Вигнеан, Mém. poudr. salp., 6, 217 (1893); Zigall, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 30, 455 (1899); Hess u. Grotowski, там же, 32, 612 (1901).

⁹ Ср. Zigall, см. там же; Ross, ам. п. 1059214; 1059767; 1059768 (1913); 1094596 (1914).

¹⁰ Ср. Häussermann, «Sprengstoffe usw.», стр. 16; Wille, «Waffenlehre», дополнит. вып. III, стр. 4 и дополнит. вып. IV, стр. 49; Goebel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 2, 187 (1907); о патентах, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 145 (1916).

сирующих» снарядах—для указания траектории снаряда, или в соединении с дающими сильный звук составами (см. стр. 415)—для имитации орудийного огня, и, наконец, испаряемые и выбрасываемые в сравнительно больших количествах—для прикрытия позиций и образования тумана на позициях (дымовая завеса¹ и т. д.). Прежде к дымовым составам предъявляли также требование, чтобы они оказывали своим запахом неприятное действие на органы дыхания. Например, так называемые ракеты, служившие для окуливания крепостных верков, состояли из металлических гильз, снаряженных под большим давлением составом дымного пороха, содержащего серу (20 частей серы и 80 частей дымного пороха). В настоящее время для этих целей применяют более сильно действующие химические вещества (см. стр. 91).

В качестве исходных материалов применяются прежде всего красный² и желтый фосфор, затем серный ангидрид³ далее сурьма³, мышьяк⁴ и его сульфиды⁵, магний⁶, соединения цинка⁷ и свинца⁸, сера, смеси⁹ дымного пороха с добавкой перечисленных металлов, а также с органическими соединениями хлора и, наконец, для цветного дыма—сажа, соединения богатые углеродом (нафталин, антрацен, пек и т. д.), тонкоизмельченная окись железа, соединения кадмия и органические красящие вещества¹⁰ разнообразнейших классов. Для лучшего горения особенно трудно сгорающих металлов примешиваются вещества, богатые кислородом, как, например, калиевая селитра¹¹, свинцовый сурик (см. выше) и т. д. Применение дымообразователей в снарядах является особенно необходимым в том случае, когда их приходится снаряжать суррогатами, например, шнейдеритом, аммоналом, и т. д., при детонации которых получается мало дыма.

В Германии для снарядов полевой артиллерии они в виде спрессованных смесей фосфора-парафина, помещаемых в папковые оболочки, стали применяться уже в мирное время вместе с пикриновой кислотой, которая при детонации, в противоположность ранее применявшемуся дымному пороху, образует слабый, трудно распознаваемый со значительного расстояния, дым.

В Бельгии дымообразователи также употреблялись для фугасных снарядов, снаряженных макаритом. Затем во французских 7,6-см шнейдеритовых гранатах употреблялась такая же смесь (86—88% красного фосфора и 14—12% парафина).

Английские снаряды содержали дымообразователи, обладавшие вместе с дымовым действием и световым. Составы насыпались в мешочки и располагались у дна снаряда.

¹ Ср. Svensk artilleritidskrift 1918, no Kriegstechn. Zeitschr., 21, 198 (1918).

² Ср. Häussermann, см. там же, стр. 16; г. п. 71585 (1892).

³ v. Blittersdorf, Art. Monatsh., июль—декабрь, 55 (1908) (фосфористая сурьма).

⁴ Г. п. 288959 (1915).

⁵ Ср., между прочим, Berckholtz, г. п. 293569 (1914).

⁶ Ср. для России: Schmalz, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 263 (1912).

⁷ Schou, г. п. 14076 (1902).

⁸ Ср., между прочим, г. п. 312310 (1917).

⁹ Для Норвегии, ср. Berger, Z. f. Sch.- u. Sprst., 1, 169 (1906).

¹⁰ Haas, г. п. заявка, кл. 78d, H. 25329 (1901); ср. также Schrittzler, г. п. 235830 (1910).

¹¹ Ср., между прочим, г. п. 288959 (1915).

Состав этих дымообразователей таков:

32% калиевой селитры,
31% перхлората калия,
37% алюминия.

Один французский дымовой и осветительный состав содержал:

68% калиевой селитры,
6% серы,
26% алюминия.

Немецкий дымовой состав для снарядов состоял из

38—33% калиевой селитры,
7% серы,
55—60% цинковой пыли.

Русский дымовой состав для дымовых завес позиций состоял из

35% нафталина,
10% серы,
55% хлората калия.

Применявшаяся при этом зажигательная масса (подмазка) изготовлялась тем же способом; она содержала, за счет других составных частей, несколько больше хлората калия; например,

20% нафталина,
6% угля,
74% хлората калия.

Того же типа немецкие дымовые составы содержали серный ангидрид.

Английские дымовые свечи (smoke candles) состояли из смеси серы или трехсернистой сурьмы с селитрой. Дымовые шашки (single smoke cases) содержали смесь дымного пороха с остатком от дистилляции смолы или (тип S) смесь из

50% селитры,
40% угля или пека,
10% угля,

В английские дымовые ракеты входила смесь из

35% калиевой селитры,
53% трехсернистого мышьяка (реальгар),
12% металлического мышьяка.

Для дымообразования англичане применяли в больших количествах главным образом желтый и красный фосфор. Первый обыкновенно непосредственно заливался в снаряды, мины и ручные гранаты, второй — набивался. Снаряды имели обозначение «Fumite». Употреблялись также смеси из фосфора с четыреххлористым углеродом, четыреххлористым оловом и аммиаком, из хлористых углеводородов, соединений цинка и хлората калия. Фосфорные смеси производили вместе с дымовым действием и зажигательное (см. стр. 421).

В несколько измененном виде упомянутый на стр. 413 магниевый осветительный состав применялся для ружейных трассирующих светящихся и дымовых пуль. Он состоял из

55% азотнокислого бария,
35% магния,
10% шеллака,

в то время как для таких же артиллерийских снарядов французы употребляли медленно горящий состав, имевший состав наподобие термита, а именно:

20% магния,
80% сурика.

Для стрельбы по воздушным целям англичане употребляли ружейные пули с трассой, состоящей из желтого фосфора.

Окрашенный дым в шрапнелях австрийцы получали применением тонкоизмельченного гидрата окиси железа. Русские зажигательные шрапнели (см. стр. 421) для той же цели содержали в верхней части мешочек, наполненный окисью железа.

4. Зажигательные составы.

Прежде в качестве зажигательных составов, применяемых непосредственно или в снарядах¹ и аэропланых бомбах² в виде заряда или, большей частью, в виде цилиндрических шашек, употреблялся дымный порох с примесью серы, смолы, пакли и т. д. Эти зажигательные составы, воспламеняемые на полете или при падении зарядом дымного пороха, сбрасывались зажженными с целью вызвать пожар зданий, складов с огнеприпасами, дирижаблей³, аэропланов⁴ и т. д.⁵ Так, зажигательный состав для германских Pillenlichte, служивших для воспламенения огнепроводов и разных фейерверочных изделий и легко воспламеняющихся на открытом воздухе веществ, состоит из

74,8% калиевой селитры,
22,6% серы,
2,6% угля;

австрийский состав для зажигательных снарядов состоит из

28,7% калиевой селитры,
17,2% серы,
23,1% смолы,
2,3% мелконарезанной пеньки,
17,2% пороховой мякоти,
11,5% зерненого пороха;

¹ Ср., между прочим, Darapky, Dingl. p. J., 178, 279 (1865); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seew., 34, 565 (1906); Courvoisier, La science et la vie, 1917, стр. 234; Eriksson, Prometheus, 28, 352 (1917).

² Ср. Stettbacher, Z. f. Sch.- u. Sprst., 12, 227 (1917).

³ Ср. Engel, Prometheus, 22, 8 (1911).

⁴ О патентах, ср. Oelker, Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 472 (1912); 8, 54 (1913); 9, 377 и 404 (1914).

⁵ Ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 124; Maudry, «Explosive Präparate usw.», стр. 137.

русский, запрессованный в 15-см чугунные снаряды, состоит из

53% калиевой селитры,
42% серы,
5% угля;

другой русский состав для зажигательных шрапнелей, помещаемый в цилиндрические латунные оболочки, состоит из

80% калиевой селитры,
20% асфальта.

Для воспламенения в последнем случае служили стопины, проведенные в середине шашек, в свою очередь зажигаемых снизу от нитрованного хлопка, располагаемого слоями между картузами дымного пороха.

Один русский брандер был снаряжен составом из

70,5% калиевой селитры,
17,0% серы,
12,5% угля,

в то время как английский зажигательный состав, заключенный в парафинированный полотняный мешочек со стопином внутри, имел состав:

58% калиевой селитры,
9% серы,
10% угля,
23% парафина.

Но такие смеси, к которым принадлежат и упомянутые ниже на стр. 422 подмазки, действительны лишь для легко воспламеняющихся объектов (стога сена и т. д.), поэтому эти составы обладают лишь незначительными преимуществами сравнительно с обыкновенными шрапнелями, содержащими дымный порох, и бризантными снарядами¹, частично производящими пожары в строениях уже вследствие наличия огнеопасных предметов. Поэтому для повышения температуры горения к составам дымного пороха прибавляются магний и алюминий, вследствие чего они по составу ближе подходили к вышеупомянутым осветительным и дымовым средствам.

Затем с течением времени были сделаны многочисленные предложения по применению самовоспламеняющихся веществ, например, фтористый кальций, фосфор в растворе сероуглерода, смеси терпентинового масла, натрий² и т. д. Но эти вещества оказались неудовлетворительными, так как они, как жидкости, при ударе распыляются или слишком быстро горят, будучи помещены в прочную оболочку; или, наконец, как натрий,—скоро тухнут, вследствие образования корки.

Более широкое применение нашли алюминиотермические смеси³ Гольдшмидта из алюминия и магния с окислами металлов и солями металлов

¹ Cp. Rollinger v. Rolleg, Schuss u. Waffe, I, 587 (1908).

² Cp. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 125; г. п. 298089 v (1915); 298957 и 298958 (1915) (примесь окислителей и оболочка сгорающего металла).

³ Cp. также Schliephake, герм. промышленный образец 319674 (1907); Z. f. Sch.- u. Sprst., 7, 57 (1912); Tilschker, там же, 6, 403 (1911); далее Mém. de artill., 1913, стр. 226.

в разнообразнейших соотношениях. Эти смеси обладают очень хорошим действием, так как они совсем не образуют или дают очень мало газов и поэтому сторают с незначительной потерей тепла; алюминотермические смеси совершенно безопасны в обращении; наконец, для них можно, по желанию, изменять время горения, придав зерну составных частей соответствующую величину, и прессованием.

Для зажигательных целей были предложены смеси из металлических порошков (алюминий) с серою¹.

В качестве средств ближнего боя в новейшее время на войне применяли горючие вещества и выбрасывали их посредством огнетов² в горящем состоянии или в ручных гранатах (Англия). Таким образом вернулись к способу применения «греческого огня». Для этих целей применяются растворы пека, смол, смоляных масел и т. д. в органических растворителях, а также применяется сырая нефть.

Из всех этих предложений практически в числе других введены следующие.

В Германии во время войны применялись зажигательные снаряды, содержавшие цилиндрические шашки из целлюлоида. Первоначально шашки воспламенялись желтым фосфором, в который они помещались; позже они содержали по образцу, предложенному автором, оболочку из медленногорящего дымного пороха в качестве подмазки.

Французские зажигательные шашки³ состояли из свернутых в трубки хлопчатобумажных и муслиновых полос, пропитанных раствором селитры и смолы, между которыми размещался зажигательный состав из дымного пороха; получавшиеся таким образом пакеты обвязывались латунной или медной проволокой. Внутрь вводились стопины для воспламенения. Зажигательные шашки помещались или в зажигательные шрапнели, или вместе с раствором фосфора в сероуглероде—в гранаты. Вместо зажигательных пакетов употреблялись иногда и кружки фильм. Кроме того в аэропланых бомбах в качестве зажигательных шашек употреблялся пироксилиновый ленточный порох больших размеров (около 5 см шириною и 1/2 см толщиной).

Для воспламенения огнепроводов употреблялся также бездымный (нитроглицериновый) порох.

Английский зажигательный состав для аэропланной бомбы состоял из

37,5% азотнокислого бария,
3,0% угля,
26,5% алюминия,
23,0% связующих веществ типа шеллака;

зажигательная стрела составлялась из

65% калиевой селитры,
9% угля,
26% алюминия.

¹ Ср. Kriegstechn. Zeitschr., 16, 88 (1913).

² Fiedler, г. п. 256286 (1909) и 310148 (1918); исторические данные, ср. Houlgard, по Z. f. Sch.- u. Sprst., 11, 339 (1916), Neumann, там же, 14, 105 (1919).

³ Ср. Gruardet, «Cours des sciences appliquées aux arts militaires», Париж, 1902; Manuel à l'usage des sous-officiers etc., стр. 158, Париж, 1912.

Русский «зажигательный стержень» представлял деревянную трубку, сверху и снизу плотно заделанную нафталином, имевшую форму полого цилиндра и снаряженную зажигательным составом из

56% азотнокислого бария,
10% калиевой селитры,
14% серы,
20% алюминия.

Внутренняя пустота была выложена оберточной бумагой, пропитанной хлоратом калия и нафталином. Внутрь перед употреблением вкладывалась тонкая стеклянная трубка, наполненная концентрированной серной кислотой. При ударе зажигательного стержня о твердый предмет стеклянная трубка разбивается, и содержимое ее при соприкосновении со смесью хлората калия воспламеняет зажигательный состав.

Одна русская зажигательная аэропланная бомба в папковой оболочке содержала в качестве зажигательного состава смесь из 87% калиевой селитры и 13% угля, в качестве воспламенительной смеси—раствор желтого фосфора в сероуглероде в большей по величине бутылке и в двух меньших бутылках—дымящую азотную кислоту.

Очевидно, только для повышения зажигательного (и осветительного) действия свинцовые пули в русских шрапнелях часто укладывались с порошком магния и алюминия.

Французы применяли в качестве зарядов для зажигательных снарядов и бомб¹ куски желтого фосфора, которые в снаряде предохранялись от окисления кислородом воздуха какой-нибудь незамерзающей жидкостью (раствор мелассы, керосин и др.). Снаряды кроме того давали сильный дым (см. стр. 417). В ручные гранаты, как в английских дымовых гранатах (Fumite) (см. стр. 417), фосфор заливался непосредственно; частично он совместно со смоляным маслом и пр. растворялся в сероуглероде.

Термитные смеси применялись в широких размерах.

Так, немецкие аэропланные бомбы содержали во внутренней части слабоспрессованный, смешанный с пиролюзитом термит, в наружной—бензол². Так как бензол воспламеняется от удара ружейной пули, то позже он был заменен по предложению автора нафталином. Подобным же образом были осуществлены сконструированные автором зажигательные мины.

Русские 7,6-см снаряды, которые расходовались в больших количествах, были снаряжены порошком термита, состоящего из

85% окиси железа,
15% алюминия,

внутри которого находился заключенный в коробку из оцинкованной жести спрессованный термит следующего состава:

21% окиси железа,
13% алюминия,
44% азотнокислого бария,

¹ Ср. также Wellenstein, Ch.-Ztg., 40, 9 (1916).

² Ср. Stettbacher, там же.

6% азотнокислого калия,
12% магнезия или железа,
4% связующих веществ.

Английские аэропланные бомбы содержали совершенно подобную смесь из

50% железной окалины,
24% алюминия,
26% азотнокислого бария,

одна английская 10,5-см вурф-мина—смесь из

76% окиси железа,
22% алюминия,
2% кремнезема (как загрязнение)

и во внутреннем цилиндре зажигательный состав из

50% магнезия,
50% перхлората калия.

Английские 13,6-см снаряды (Anti-Zeppelins) тоже содержали термит, расположенный вокруг камерной оболочки, снаряженной, вероятно, дымным порохом; в нижней части его в различных местах находилась обычная воспламенительная смесь магниевых составов. Дно снаряда не имело нарезки и при воспламенении выталкивалось, так что раскаленная термитная масса могла вытекать.

Наконец, французские ручные зажигательные бомбы и итальянские аэропланные зажигательные стрелы¹ также содержали термит.

Примеси (пироселенит, азотнокислый барий, перекись свинца и т. д.), прибавлявшиеся повсюду для повышения горючести термита, являются необязательными и даже вредными, вследствие получающегося при этом выделения газов.

Даже очень сильно спрессованный термит, как установил автор детальными опытами, может воспламеняться и гореть без затухания, если произведено надлежащее снаряжение и подмазка (см. стр. 423).

5. Подмазки.

В качестве подмазок применяли, кроме упомянутого на стр. 409 старого состава, который наносился на фейерверочные изделия непосредственно, также и состав для Pillenlichte (см. стр. 418), а именно:

трубки, т. е. снаряженные зажигательным составом (см. стр. 411) бумажные и прочие² гильзы, служащие, как и сильно спрессованные столбики дымного пороха, для замедления передачи огня, и упомянутые на стр. 409 стопины, применяемые в качестве так называемых проводников (Leitfeuer) и затравок (Ludelfäden);

фитили, хлопчатобумажные плетеные шнуры, пропитанные теплым раствором нитрата свинца или ацетата свинца и хромата калия;

пироксилиновые огнепроводы из прядей слабо сплетенного нитрованного хлопка;

¹ Ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 435 (1918).

² Относительно целлюлоида, ср. г. п. 299080 (1916).

взрывчатую бумагу из непроклеенной бумаги, покрытой подмазкой, или из нитрованной (нитробумаги) и бездымный порох в виде лент.

Но кроме составов из дымного пороха и нитроклетчатки для определенных целей применялись и другие смеси; так, в Германии для осветительных составов применялась смесь из

30% бариевой селитры,
30% калиевой селитры,
26% магнезия,
13% 60%-ного угля черемухи,
1% шеллака.

Во Франции для упомянутых на стр. 418 артиллерийских дымовых трассирующих снарядов принималась смесь из

76% калиевой селитры,
13% серы,
11% трехсернистой сурьмы.

Для термитных смесей берут обыкновенный воспламенятельный состав (вишневый) из перекиси бария и магнезия или алюминия, однако, пригодны, по опытам автора, более медленно горящие составы дымного пороха с примесью алюминия, обладающие большим постоянством при хранении сравнительно с вишневым составом.

А. УНИЧТОЖЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ¹.

Отбросы взрывчатых веществ, которые не могут возвращаться в производство и не допускают повторной обработки,—что вообще в большинстве случаев наблюдается только для ароматических нитросоединений,—или разложившиеся взрывчатые вещества (динамиты, бездымные пороха) должны быть уничтожаемы.

Уничтожение взрывчатых веществ, содержащих главным образом растворимые в воде составные части (взрывчатые вещества типа дымного пороха, аммиачноселитренные взрывчатые вещества без нитроглицерина или с незначительным содержанием его и ядовитых составных частей, как, например, динитробензола и т. д.), производится потоплением.

Где нельзя воспользоваться этим способом уничтожения или когда речь идет об уничтожении значительных количеств взрывчатого вещества с ядовитыми составными частями, уничтожение должно производиться сжиганием. Однако сжигание ни в коем случае не должно производиться в металлических сосудах или на металлических (проводящих тепло) поверхностях.

Взрывчатые вещества, воспламеняемые непосредственно нагреванием (дымный порох), и взрывчатые вещества, легко воспламеняемые (динамиты), а также осветительные и зажигательные средства, если они не спрессованы, для сжигания рассыпают длинной, узкой дорожкой; патроны укладываются рядами без оболочек,—если оболочки не из тонкой бумаги,—и так, что дорожка или ряд располагается перпендикулярно направлению ветра или против ветра, с тем, чтобы пламя горящего взрывчатого вещества направлялось против ветра. После этого дорожка поджигается с одного конца шнуром или подложенной бумагой.

Замерзший динамит требует особо осторожного обращения; патроны его не допускается ломать руками или бросать в огонь.

Влажный пироксилин лучше всего сжигать, бросая кусками в огонь.

Трудно воспламеняемые аммиачноселитренные взрывчатые вещества,

¹ Österr. k. u. k. Ministerialverordnung от 2 июля 1877 (Reichsgesetzblatt № 68, Вена, 1877) относительно фабрикации и торговли взрывчатыми веществами, Anl. B., напечатанный в *Mém. poudr. salp.*, 1, 44 (1882/83); Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 189; Heiße, «Sprengstoffe usw.», стр. 126; Gody, «Matières explosives», стр. 721 (уничтожение невзорвавшихся снарядов, бомб, адских машин и т. п.); «Deutsche Sprengvorschrift von 1911», нов. изд., стр. 218, Берлин, 1918; Schuss u. Waffe, 1, 196 (1908) (взрывчатые вещества, патроны, артиллерийские снаряды; Горный журнал, 3, 90 (1914); 2, 212 (1915) по Z. f. Sch.- u. Sprst., 72, 385 (1917) (русские правила).

укупоренные в деревянные ящики, можно безопасно уничтожить, бросая на костер.

Нитроглицерин уничтожается сжиганием таким же образом, как и динамит, после того как он предварительно тесно смешан с опилками.

Бездымный порох¹ можно сжечь, как и дымный порох или динамит. При трубчатом порохе необходима особая предосторожность, так как горящие трубки разбрасываются, когда пламя под влиянием тяги воздуха проникает внутрь трубок. На этом основании следует и отдельные трубки при сжигании в руке воспламенять с верхнего конца и только в вертикальном положении.

Ароматические нитросоединения сжигаются так же, как динамит и пр., но при этом следует заметить, что это делается в малых количествах (5—10 кг), так как в данном случае опасность состоит в том, что расплавившиеся при нагревании взрывчатое вещество собирается в значительных количествах в углублениях на земле, где оно может сдетонировать от перегрева. Площадку для сжигания вследствие нагревания земли следует постоянно менять.

Капсюли-детонаторы и капсюли-воспламенители лучше всего подорывать посредством шнура или фитиля. Это можно безопасно сделать сразу с большим количеством, если капсюли насыпаны в использованный свинцовый цилиндр Трауля, отверстие которого после помещения электрозапала закрыто вторым свинцовым цилиндром. На заводах и в снаряжательных мастерских, где постоянно производится уничтожение негодных капсюлей, пользуются для этой цели также специальными печами, снабженными решеткой, в которые капсюли можно подавать по жолобу или по наклонно установленной трубе.

Печь должна быть установлена, так, чтобы рабочий не мог подвергаться вредному действию выделяющихся ртутных паров.

С целью разложения гремучей ртути при уничтожении капсюлей-детонаторов применяется и химический способ, при котором детонаторы обрабатываются в подходящем оборудовании едкими и сернистыми щелочами² или соляной кислотой, разрушающими ударный состав. Но действие химических реагентов при небольшой поверхности протекает медленно, и поэтому при последующем использовании пустых капсюльных гильз необходима особая осторожность. Использование допускается лишь тогда, когда гильзы предварительно выжжены и имеется гарантия в том, что в них ударный состав отсутствует³.

Порошкообразная гремучая ртуть обезвреживается только химическим путем, лучше всего приливанием небольшого количества соляной кислоты.

Снаряженные снаряды, если их разрывные заряды нельзя извлечь простым путем, например, выплавкой, выщелачиванием горячей водой или паром, должны подрываться шашками в яме. Во избежание разлета осколков снаряды и шашки засыпаются слоем земли, после того как все готово к подрыву. Опасная зона составляет 500—1 000 м, смотря по величине снаряда. Неразорвавшиеся снаряды с ввернутыми взрывате-

¹ Об опытах сжигания больших масс пороха, ср. Сапожников, Z. f. Sch.- u. Sprst., 9, 187 (1914).

² Brownson, Arms a. explos., 12, 74 (1904).

³ Ср., между прочим, Jahresber. d. Berufsgen. d. chem. Ind., 1905.

лями должны подрываться на месте нахождения; трогать и брать такие снаряды нельзя.

Безопасные и неповрежденные взрыватели перед уничтожением огнеприпасов вывертываются. Если взрывчатое вещество таким путем обнажается, то его можно уничтожить выжиганием с соблюдением обычных при подрывах мер предосторожности. С этой целью такие снаряды укладываются в небольшом количестве (10—20 штук) открытыми очками над ровиком, в котором разводят костер.

Закапывание взрывчатых веществ и огнеприпасов с целью их уничтожения должно применяться лишь в случае крайней необходимости, так как этот способ впоследствии часто является причиной несчастных случаев.

Потопление огнеприпасов должно производиться только в открытом море и в том случае, когда речь идет об уничтожении очень больших количеств, при которых подрыв или иной способ уничтожения невыполним. Впрочем, этот способ довольно дорогой и осуществим только тогда, когда таким образом не нарушается рыбная ловля.

Б. ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО ПО ВЗРЫВЧАТЫМ ВЕЩЕСТВАМ.

Законодательство в отношении взрывчатых веществ в отдельных странах весьма разнообразно. Так, во Франции¹ с 1797 г. введена государственная монополия, на основании которой взрывчатые вещества могут изготовлять только государственные заводы. Исключение составляют динамиты и средства воспламенения для них; ввоз взрывчатых веществ или фабрикация их на частных заводах допускается по особому в каждом отдельном случае разрешению. Антигризутные аммиачно-селитренные, затем содержащие натриевую селитру и хлоратные взрывчатые вещества также могут быть изготавливаемы на частных заводах, находящихся под наблюдением правительства. Такие огнеопасные и взрывчатые предметы и материалы, как фейерверк, коллодионный хлопок, целлюлоид, нитрованные углеводороды, в том числе и пикриновая кислота, разрешается изготовлять, но при условии, что они не предназначаются для взрывных целей. Испытание производится по распоряжению военного министра.

В Австро-Венгрии² существовала пороховая монополия. Частным заводам разрешалось изготовлять взрывчатые вещества только в том случае, если последние не предназначались для взрывных целей.

В Италии³ с 1860 г. существовала монополия по производству взрывчатых веществ, но законом от 5 июля 1869 г. она была упразднена,

¹ Cp. Thiele, «Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik», Тюбинген, 1905; De-Jean u. Le Play, «Code des explosives», Appas, 1906; Chalon, «Les explosives modernes», стр. 709.

² К. u. k. Minist.-Verordn. от 2 июля 1877 (Reichsgesetzbl. № 68); от 22 сентября 1883 (Reichsgesetzbl. № 156); от 24 декабря 1898 (Reichsgesetzbl. № 96); Feuchtinger, «Spreng und Zündmittelmagazine», стр. 59, Вена, 1907; относительно метода исследования, cp. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 7, 93 (1876).

³ Cp. Majendie, «Guide-book to the explosives act». Лондон, 1898; Thompson, Guide to the explosives act, Лондон, 1905; Desborough, «The administration of the explosives act», Лондон; история и применение закона, Braylay Hodgetts в «The rise and progress of the british explosives industry», стр. 137, Лондон, 1909.

и даны указания относительно фабрикации взрывчатых веществ. Закон от 5 июля 1869 г. был позднее дополнен в особенности законами от 7 сентября 1887 г., 14 июля 1891 г. и 2 марта 1902 г. с циркуляром от 9 марта 1902 г.

В Великобритании законодательство по взрывчатым веществам является наиболее совершенным¹.

Это законодательство берет свое начало от закона 1875 г., заменившего закон 1860 г. с дополнениями 1861 и 1862 гг. В этой стране допускаются к изготовлению и применению только такие взрывчатые вещества, которые подвергались специальному испытанию—«разрешенные взрывчатые вещества». Специальная инспекция, подчиненная департаменту по взрывчатым веществам, наблюдает за правильным соблюдением закона, а также и заводами взрывчатых веществ. Каждому инспектору по взрывчатым веществам подчинен особый округ. В каменноугольных копях допускаются только такие из разрешенных уже взрывчатых веществ, которые выдержали испытание на антигризутность. Физико-химическое испытание производится консультантом департамента, а испытание их на антигризутность производится на испытательной станции в Розергсме (прежде в Вульвиче). О значении² этого закона можно судить по тому факту, что при изготовлении, перевозке и хранении взрывчатых веществ за период времени с 1868 по 1870 г. в Англии и Уэльсе пострадало 129 человек (64 со смертным исходом), т. е. в среднем 43 человека в год; с 1871 по 1874 г.—128 человек, т. е. в среднем 32 человека в год; после же введения закона во всей Англии имели место с 1877 по 1887 г. 648 несчастных случаев (75 со смертным исходом), т. е. в среднем 7,5 чел. в год, или 1 на 1000; с 1897 по 1907 г.—528 несчастных случаев (69 со смертным исходом), т. е. в среднем 6,9 человек в год, или менее 0,5 на 1000.

О несчастных случаях при производстве работ см. стр. 441.

В Германии во время мировой войны тоже была учреждена специальная наблюдательная комиссия, которая с помощью подчиненных ей местных наблюдательных комитетов контролировала заводы в отношении безопасности производства; комиссией был издан ряд инструкций, касавшихся устройства заводов взрывчатых веществ и производства их; эти инструкции коснулись также и тех заводов, которые изготовляют боевые припасы³.

В Австрии декреты от 2 июля 1877 г. и 22 сентября 1883 г. в отношении взрывчатых материалов, неохватываемых пороховой монополией, аналогичны британскому законодательству в вопросах производства и транспорта определенных взрывчатых веществ.

В большинстве других стран⁴ производство взрывчатых веществ не подвергается никакому ограничению.

О законах и правилах в отношении мер безопасности при производстве работ, см. стр. 440.

¹ Италия: *Cp. Molinari e Quartieri. «Notices etc.»*, стр. 184.

² *Brayley Hodgetts*, там же, стр. 167.

³ *Cp. Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg.*, 6, 180 (1918); 7, 37 (1919); *Z. f. Sch.-u. Sprst.*, 14, 29, 207 (1919).

⁴ Относительно общих законодательных определений для Бельгии, *ср. Gody, «Matières etc.»*, стр. 789.

В. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ОТ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЕВ¹.

Общие замечания. Меры безопасности от несчастных случаев при производстве², перевозке и употреблении взрывчатых веществ являются весьма важными как с социальной, так и экономической точки зрения (во избежание ранений людей и материальных убытков). Возможно широкое внедрение правил предохранения от несчастных случаев связано не только с интересами промышленности, но и с общественными интересами; поэтому целесообразным техническим оборудованием, постоянно совершенствуемым по мере выявления причин опасности, и законодательными мерами, сопровождающими это выявление, стремятся предупредить несчастные случаи.

В какой степени законодательство оказывает влияние на число несчастий, показывают данные стр. 427; общие соображения, которые могут способствовать уменьшению числа несчастий, приведены ниже.

УСТРОЙСТВО И СОДЕРЖАНИЕ ЗАВОДОВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.

При устройстве и содержании заводов взрывчатых веществ, в целях возможного уменьшения числа пожаров и взрывов, необходимо руководствоваться нижеследующими правилами:

- 1) исключать по возможности возникновение опасностей;
- 2) ограничивать число рабочих в мастерских;
- 3) распределять опасные работы по отдельным мастерским;
- 4) ограничивать распространение пожара и взрыва в окружающей местности.

Первые два положения тесно связаны с обслуживанием, два последние предусматриваются соответствующим устройством заводов взрывчатых веществ.

1. Содержание заводов.

Для изоляции главных источников опасности, заключающихся в свойствах взрывчатого вещества, необходимо вести производство так³, чтобы по возможности избегать не только химического, термического и механического воздействия на взрывчатое вещество, но и соблюдать необходимые гигиенические меры предосторожности.

Допустимое количество⁴ взрывчатого вещества, находящегося в мастерской, зависит от его химических свойств. Вещества, реагирующие между собою с выделением тепла и образованием опасных соединений, не должны смешиваться наугад, а вещества, чувствительные к нагреванию, не должны подвергаться излишнему термическому и механическому воздействию.

¹ О статистике несчастных случаев при производстве взрывчатых веществ, ср. die Jahresberichte der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, в Chem. Ind.; о них же специально во время войны в Ch.-Ztg., 43, 620 (1919).

² Об общих законодательных и профессиональных правилах, ср. H a r t m a n n, «Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben», Лейпциг, 1911. Для пироксилиновых и других заводов, ср. также R a z o u s, Ind. chimique, 6, 260 (1919).

³ Общие сведения, ср. также F i s c h e r, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 7, 37 (1919); Z. f. Sch. u. Sprst., 14, 207 (1919).

⁴ Об общих опасностях при производстве взрывчатых веществ, ср. G u t t m a n n, J. soc. ch. ind., 11, 203 (1892); Dingl. p. J., 284, 80, 162 (1892); об опасности для работающих, B i l l w i l l e r, Z. f. Sprst., 11, 319 (1916).

На это не всегда обращают внимание; поэтому при всех работах со взрывчатыми веществами должны соблюдаться строжайший порядок и чистота. Хотя это давно известно, как основное правило производства работ, подтверждено в законодательном порядке и должно соблюдаться при работах с заведомо опасными, особенно легко воспламеняющимися взрывчатыми веществами (нитроглицерин, сухой пикросилин, гремучая ртуть и ударные составы, дымный порох, бездымный порох и т. д.),—все же при опасных производствах, например, в мастерских получения и плавления нитросоединений¹, часто пренебрегают порядком и чистотой.

Не допускается скопление пыли², отбросов, остатков взрывчатых веществ на полу и в недоступных местах (на балках, трубопроводах, нагревательных приборах, в вентиляционных устройствах, в центрофуговой мастерской и т. д.). Где этого невозможно избежать, необходимо заботиться о том, чтобы такого рода скопления время от времени удалялись, лучше всего мокрым способом.

Производственные здания, части и оборудования их (машинные отделения, площадки, станки, входы, лестницы, транспортные средства и т. д.) должны быть изготавливаемы по возможности не из дерева, так как дерево увеличивает опасность пожара, во-первых, своею собственной горючестью и, во-вторых, тем, что оно поглощает некоторые усиливающие его горючесть вещества (окислители, нитросоединения и т. д.), особенно если они растворимы в воде (аммиачная селитра, пикриновая кислота). Где дерева невозможно избежать, как, например, в сушильных установках для пикриновой кислоты, необходимо более часто производить смену установок. Пытались, правда, изделия из дерева обезопасить от огня, пропитывая их специальными составами³, но вследствие того, что такого рода средства затруднительно проверить в качественном отношении, они действительны лишь временно, и на этом основании целесообразность таких средств вызывает сомнение².

Аппараты, в которых получают взрывчатые вещества, опасные в пожарном отношении, ни в коем случае не должны располагаться одни над другими, даже если такое расположение имеет преимущества с механической и экономической точки зрения. В этом случае возникает опасение, что при пожаре нижестоящего аппарата содержимое верхнего нагреется пламенем; это в большинстве случаев может привести к взрыву, действующему тем опустошительнее на окружающую местность, чем менее она защищена валами и стенами от свободного распространения взрывной волны над фабричными установками.

¹ Ср., например, Guttman n, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 81.

² О пылесосных установках на заводах дымного пороха (оборудование порохового завода в Шпандау), ср. Z. f. Gewerbehyg., 15, 568 (1908); Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 27 (1908).

³ Ср., например, Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 15, 245 (1884); о предохранении деревянных конструкций огнестойкой краской, ср. там же, 12, Not. 127 (1836); о значении такой окраски и различных методах ее производства, ср. Moil, Kunststoffe, 15, (1915); далее Färberztg., 22, 1196 (1917).

⁴ О специальных производственных устройствах (сигнальные термометры, лампы и т. д.) для уменьшения взрывов, ср. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 15, 207 (1884); об одном сигнальном приспособлении, ср. также Pausinger (австрийск. п.), по Ch. Rep., 1907, стр. 17.

На этом же основании резервуары с взрывчатыми веществами не следует устанавливать высоко, но по возможности опускать в землю или окружать валами. Затем следует по возможности уменьшать число соединительных труб между отдельными аппаратами, потому что в них как-раз может иметь место перегрев и вследствие быстро нарастающего в трубах давления—взрыв, а затем и передача его от резервуара к резервуару. Но если соединений трубами избежать не удастся, то они должны иметь перерывы или соединительные части, которые можно снимать при производстве ремонта или при остановке действия трубопровода. Взамен жестких соединений труб хорошо иметь сифоны, с помощью которых легко осуществляется перерыв соединения при временных остановках производства. Передвижение жидких взрывчатых веществ по трубам производить под давлением не следует, лучше пользоваться самотеком по открытым жолобам или всасывающими насосами. Благодаря этому трубы, когда они не в работе, автоматически опоражниваются. Причем трубы должны быть так расположены, чтобы после опоражнения в них не могли оставаться где-либо взрывчатые вещества.

Если речь идет о плавящихся взрывчатых веществах, пнтросоединениях и пр., то необходимо озаботиться, чтобы в случае пожара расплавленные массы могли по возможности расширяться и растекаться, так как этим лучше всего устраняется перегрев¹.

В гигиеническом отношении² заводы взрывчатых веществ должны отвечать всем требованиям охраны здоровья рабочих. Законодательство должно предусматривать не только интересы рабочих, но принимать во внимание и безопасность производства³, поскольку оно часто является причиной взрывов и антигигиенично. Это справедливо в тех производствах, где образуется пыль и получают пары. Кроме того часто рабочие уклоняются от строгого соблюдения чистоты и внимательного наблюдения за обслуживаемым оборудованием, если сами они непосредственно не страдают от этого.

В мастерских и аппаратах, в которых получают вредные для здоровья вещества (нитросоединения, например, диинитробензол, тринитроанизол и т. д., см. стр. 206) должна иметься вентиляция для удаления пыли и ядовитых паров и притока свежего воздуха.

¹ О других мерах предосторожности, ср. Klocke, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 206 (1908); Waldmann; Mitt. Art.- u. Gen.-Wes., 39, 777 (1908); в отношении электричества: Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 82.

² Литература: Dalsace, Mém. poudr. salp., 8, 138 (1895/96) (вентиляция на пироксилиновом заводе в Ангулеме); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp., 16, 87 (1911/12); Chalon. «Les explosifs modernes», стр. 544; Oppenheim, Wiener Wochenschr., 28, 1273 (1915); Klocke, «Die Knallquecksilberfabrikation und ihre Gefahren» (Гамбург, 1907) и Soc. Med. u. Hyg., 1907, стр. 84; Piest, «Hygienische Einrichtungen bei der Nitrierarbeit», Sozial. Technik, 10, 129 (1911); Waff., Sprengst. u. Mün., 7, 83 (1912). О профессиональных заболеваниях на английских военных снарядных заводах, ср. Ch. Ind., 39, 202 (1916); относительно предохранительных устройств на английских пороховых заводах Hall & Sons, ср. Industrietidningen Norden, 1916, стр. 235; относительно ядовитых веществ в промышленности взрывчатых веществ и их действия, ср. Hamilton, J. Ind. eng. chem., 8, 1064 (1916); Razous, Ind. chimique, 6, 260 (1919).

³ Об экономии, получающейся благодаря гигиеническим устройствам, ср. Ramboisek, Hygiene, 1911, стр. 24; Waff., Sprengst. u. Mün., 6, 133 (1911).

Вентиляционные каналы необходимо устраивать так, чтобы не было никакой связи между отдельными аппаратами, так как иначе это способствует распространению пожара.

Кроме опасностей, связанных с характером производства, скопление рабочих в производственных помещениях также крайне опасно.

Мастерские должны быть так расположены, чтобы число рабочих было наименьшее, чтобы рабочие, не участвующие в определенном процессе фабрикации, не подвергались бы излишней опасности. Опасные производства, если они даже одинаковы по процессу работы, должны распределяться по нескольким зданиям, расположенным одно в отношении другого на безопасном расстоянии, исключающем передачу пожара и взрыва.

В помещения, в которых производится смешивание опасных (хлопчатых и других) взрывчатых веществ, во время работы машин вход воспрещается. Поэтому трансмиссии располагаются вне таких зданий.

2. Устройство.

Общие сведения. Меры, приведенные выше, относятся к устройству заводов взрывчатых веществ и затем к третьему пункту вышеупомянутых требований, касающихся размещения опасных работ. Даже в относительно безопасных производствах в помещении, назначенном для определенной цели, не должны производиться одновременно другие работы; например, не допускается производить в одном и том же рабочем помещении взвешивание и смешение сырых материалов, прессовку, патронирование и упаковку готовых фабрикатов; кроме того недопустимо в одном и том же хранилище производить раскупоривание и укупорку, а также производство исправлений. Смотря по роду работ, они должны производиться в различных местах помещения или, если работы по характеру опасные, в различных зданиях. Этими мерами лучше всего достигается вышеуказанное требование—ограничение числа работающих.

Но для достижения необходимой безопасности на заводах взрывчатых веществ гораздо важнее соблюдение четвертого из вышеприведенных требований, чем третьего, а именно устранения передачи пожара и взрыва на окружающую местность.

Это требование может быть выполнено лишь тогда, когда будет целесообразно устроено расположение завода и его оборудования (см. стр. 429). Однако взгляды специалистов в этом отношении сильно расходятся и с течением времени претерпели различные изменения. Прежняя точка зрения изложена у Гутмана («Die Industrie usw.», стр. 635).

В особенности следует заметить, что строитель завода взрывчатых веществ связан определенными законодательными правилами, до сих пор распространяющимися однако лишь на общее устройство, но не на способ производства постройки.

Правила относительно устройства, необходимых расстояний между производственными зданиями, способ возведения предписанных в отдельных случаях валов и т. д. различаются, смотря по стране 1.

¹ Для Пруссии, ср. об устройстве заводов нитроглицериновых взрывчатых веществ Minist.-Erl. от 10 октября 1893, Minist.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., I, 36 (1901) и от 5 февраля 1906, там же, 6, 105 и 195 (1906); об устройстве заводов

Расстояния, на которые распространяются повреждения более значительных взрывов и которые, следовательно, должны быть точно соблюдаемы при проектировании заводов, установлены по практическому опыту, полученному при таких взрывах, а также в результате специальных опытов, и приведены в виде таблиц¹ или формул (см. стр. 75 и 76). В общем можно сказать, что очень тяжелые повреждения самых прочных сооружений при очень больших взрывах редко распространяются далее 200 м. Легкие повреждения крыш, окон, деревянных построек и повреждения легких сооружений могут распространяться на много километров (см. стр. 76).

Необходимо указать, что принципиальные суждения в отношении расположения и постройки заводов² не всегда излагаются ясно, и потому применение различных данных, предусматриваемых правилами, допустимо настолько, насколько могут иметь место тяжелые повреждения. Так, например, при устройстве защитных валов, при установке запоров и дверей и при устройстве магазинов взрывчатых веществ на рудниках принимают во внимание прежде всего физические законы, которым подчиняется детонационная волна (см. стр. 33). Цель вышеуказанных устройств должна прежде всего состоять в том, чтобы отклонить детонационную волну в определенном направлении, в котором она не может произвести повреждений. Защита, которой являются валы благодаря одной своей массе, с этой точки зрения теряет свое значение. Валы должны иметь обязательно откос, благодаря которому взрыв направляется кверху, но они не должны быть так расположены, чтобы взрыв мог распространяться в сторону, в направлении других строений. Если невозможно избежать вертикальных валов, то они должны устраиваться только с одной стороны, так как даже самая прочная конструкция не выдерживает повторного отражения детонационной волны на две параллельно расположенные стены (см. стр. 78). Далее, двери, запоры и штабеля взрывчатых веществ не располагаются по продолжению входа, чтобы на них не приходился непосредственно удар взрыва, но они должны быть устроены по боковым стенам, по которым может пройти детонационная волна.

дымного пороха, Minist.-Erl. от 9 декабря 1903, там же, 3, 398 (1903); о постройке заводов бездымного пороха, там же, стр. 402; об устройстве заводов пикриновой кислоты, там же, стр. 349; о постройке заводов аммиачноселитренных взрывчатых веществ, Minist.-Erl. от 4 августа 1911, там же, 11, 316 (1911). Правила предохранения от несчастных случаев профессиональных союзов химической промышленности, стр. 184; Берлин, 1916; Ch. Ind., 38, 277 (1915).

Для Австрии, ср. Feuchtinger, «Spreng- u. Zündmittelmagazine», Вена, 1907; для Англии, ср. сводку 3, стр. 426; затем Desbrough, VII Intern. Congr. f. angew. Chem., Лондон, 1909, отд. III b, стр. 7 (1910);

для Франции: Chalon, «Les explosifs modernes», стр. 559;

для Бельгии: Gody, «Matières etc.», стр. 789.

¹ Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 638; Lheure, Mém. poudr. salp., 13, 161 (1905/09); Gody, «Matières etc.», стр. 751; Chalon, «Les explosifs modernes», стр. 526 и 551. Относительно расстояний, установленных в САСИ, ср. Rep. chief insp. bur. of safe transp. of explos. etc., 4, 65 (1911); Munroe a. Hall, Bur. of mines, Bull., 17, 64 (1911); Hall a. Howell, Bur. of mines, Techn. pap., 18, 10 (1912). Об удалении складов для хранения малых количеств взрывчатых веществ (25 и 50 кг), ср. Mém. poudr. salp., 15, 177 (1909/10); 16, 205 (1911/12).

² Ср. также Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg., 6, 139 (1918); Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 7 (1919).

Конструкция. Относительно наилучшей конструкции¹ зданий, целесообразность которых может подтвердить только практика, мнения также расходятся. Поэтому и принципиальные положения еще не установились.

В то время как некоторые предпочитают возможно более легкий тип постройки, так как этот тип постройки при взрыве внутри даст безвредные обломки²—мнение, особенно поддерживавшееся в прежние годы,—Гутман³ рекомендует стельно стоящие здания из железобетона, Бихель⁴—сводчатые здания из бетона с гравием, с добавлением сильных земляных насыпей. Оба предложения имеют общее в том, что они предохраняют постройки от действия обломков извне. По первому предложению, наличие железной обрешетки в стенах должно предохранять от удара молнии, по другому предложению, выдвигаемому Бихелем и имеющему в виду не только хранилища, но и производственные здания,—земляное покрытие должно предохранять от молнии⁵, а благодаря своей системе—и от удара взрыва.

Неясно, какие преимущества представляют эти типы построек (особенно конструкция Бихеля), предохраняющие во время войны от аэропланов (см. стр. 436); все это подтвердит практика; но они все же заслуживают внимания.

Возникает сомнение относительно строительных материалов, которые должны обладать при таких конструкциях не только достаточной прочностью и сопротивлением, но вместе с тем должны по возможности раздробляться взрывом. В последнее время часто применяют цементный бетон (с пемзой)⁶ или же известковый бетон (с пемзой). Савинон (Savinon)⁷ предложил так называемый саманный кирпич из глины, воды и соломы, который, конечно, недостаточно устойчив к погоде и поэтому применим только в сухих местностях (Мексика). Для предохранения от передачи взрывов на соседние помещения в тех случаях, когда речь идет о размещении отдельных станков для обработки взрывчатых веществ (бегуны, прессы и т. д.), оправдывает себя так называемая система с холостой стенкой (Ausblasesystem)⁸. Эта система состоит в том, что три стены производственного помещения строятся прочно, четвертая же сторона, направляемая на пустые заводские постройки или на защитный вал, и крыша должны быть легкой конструкции.

Устройству хранилищ для взрывчатых веществ во всех странах уделяют больше внимания, чем постройке самих заводских установок, потому, что в хранилищах хранятся продолжительное время

¹ Ср., между прочим, Müller, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbeff., 1900, стр. 46.

² Ср. Arms a. explos., 9, 104 (1911).

³ J. soc. ch. ind., 27, 669 (1938); 29, 930 (1910); Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 266 (1908); 5, 265 (1910); Guttman, «Zwanzig Jahre usw.», стр. 78; ср. также Klocke, Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 211 (1908); Cooper-Key, J. soc. ch. ind., 32, 626 (1913); C. J. Guttman, Arms a. explos., 21, 97 (1913).

⁴ Z. f. Sch.- u. Sprst., 5, 182 (1910); ср. также G ö p n e r, Ch. Ind., 35, 140 (1912).

⁵ Ср. также Rohland, Feuerungstechnik, 3, 197 (1915).

⁶ Ср. также Frenz, г. п. 313764 (1915) (пемзовый бетон с цельнорешетчатой арматурой).

⁷ J. soc. ch. ind., 34, 1039 (1915).

⁸ Ср. между прочим: «Die Unfallverhütungsvorschriften usw.», стр. 188. Ср. также Thomas, г. п. 303383 (1917) (применение упругих бетонных плит).

большие количества взрывчатых веществ, представляющие значительную опасность для всего окружающего. Об устройстве таких хранилищ имеются подробные данные в существующих правилах (см. там же)¹. Во Франции² ставились детальные опыты с хранилищами, построенными в земле и на поверхности земли, благодаря которым была установлена целесообразность таких построек.

Общепризнанная в настоящее время точка зрения, особенно после опыта европейской войны такова: конструкция хранилищ должна быть безопасна от огня. Это особенно важно в тех случаях, где необходимо считаться с тем, что взрыву предшествует пожар, что является правилом³ при современных взрывчатых веществах, может быть, с единственным исключением для нитроглицерина и дымного пороха. Горящие головни от зданий последующими взрывами разбрасываются по окружающей местности и образуют все время новые центры пожаров, а затем и новые центры взрывов. Опасность, которую представляют разлетающиеся обломки, является значительно меньшей по сравнению с распространением пожара. Поэтому можно считать целесообразным, если здания сами по себе по возможности прочны, а крыши — легкой системы и так сконструированы, что, при сотрясениях здания не могут обрушиться. При таком способе построения здания выдерживают давление соседнего взрыва, а крыши, которые по своей конструкции не могут противостоять взрыву, в той же степени при своем падении не разрушают здание. По этому соображению окна построек с верхним светом следует делать небольшими или по крайней мере обезопасить их провололочной сеткой.

Так как среди причин взрыва опаснейшую роль играет пожар, то как внутри здания, так и вне его необходимо устранять все, что повышает эту опасность. Поэтому крыши так же, как и производственное оборудование (см. стр. 429), не должны быть изготовляемы из горючих материалов. В зданиях, даже безопасных в отношении огня, должны находиться достаточные и надежные противопожарные средства, причем предпочитают такие, которые действуют не автоматически, так как они ненадежны, а те, которые можно пустить в действие как внутри, так и снаружи здания⁴. Противопожарные приборы (Минимакс и др.)⁵

¹ Ср. также относительно оснований устройства складов взрывчатых веществ в Пруссии, *Minist.-Erl. betr. Bauart von Magazinen für brisante Sprengstoffe* от 6 февр. 1900, *Min.-Bl. f. d. innere Verw.*, 1900, стр. 102. *Anweisung des Regierungspräsidenten zu Wiesbaden* от 2 апреля 1902 в книге *Escales, «Nitroglycerin usw.»*, стр. 285; *Dunn, U. S. geol. survey, Bull.*, 423 (1910), а также *Munroe a. Hall, Bur. of mines, Bull.*, 17, 61 (1911); *Hall a. Howell, Bur. of mines. Techn. pap.*, 18, 17 (1912). Относительно подземных складов, ср. *Sergio, Glückauf*, 42, 1684 (1906); *Ricker, Prometheus*, 25, 43 (1914); *Saladin et Dautriche, Ann. d. mines* [11], 3, 5 (1913).

² Ср. *Mém. poudr. salp.*, 8, 160 (1895/96); 9, 8 (1897/98); 10, 8 (1899/1900). *Ann. d. mines* [9], 11, 89, 517 (1897); 13, 644 (1898); 15, 523 (1899). *Chalon, «Les explosifs modernes»*, стр. 551; *Vennin et Chesneau, «Les poudres et les explosifs»*, стр. 492.

³ Для пикриновой кислоты ср., например, *Sington, Ch. a. eng.*, 17, 134 (1917).

⁴ О самых старых производственных устройствах этого рода ср. *Guttmann, Dingl. P. J.*, 252, 156 (1884); 253, 72 (1884); 263, 150 (1887).

⁵ О безопасности сухих огнетушителей по сравнению с водой ср. *Ann. rep. insp. explos.* за 1916 г.; о преимуществах автоматического огнетушения пикриновой кислоты и тротила, там же, за 1917 г., no *Ch. trade journ.*, 63, 108 (1918)

следует считать как вспомогательные средства достаточными при тушении небольших очагов огня, но не допускать их в качестве исчерпывающего противопожарного оборудования¹. Впрочем, пожар зданий, в которых хранятся большие количества взрывчатых веществ, большей частью исключает возможность прекращения огня в самом начале, и поэтому необходимо, принимая во внимание безопасность пожарных команд от могущих произойти взрывов, вообще отказываться от тушения пожара².

Пол³ должен быть гладкий, без щелей и легкомоющийся, но при этом по возможности должен быть сделан из песчаного твердого материала (цемент). Он не должен делаться из горючих материалов. В нитрационных мастерских и в мастерских для плавления взрывчатых веществ лучше всего держать его всегда во влажном состоянии. На пикриновых заводах не только пол, но и стены должны мыться, причем пол и стены не должны иметь на поверхности таких материалов, которые благоприятствовали бы образованию пикратов (например известковая штукатурка и т. д.).

Никакого освещения⁴ кроме электрического на заводах взрывчатых веществ не допускается. В опасных производствах и хранилищах проводка должна быть расположена с внешней стороны окон и быть защищена от огня. Отдельные лампы необходимо снабжать защитными колпаками.

Громоотводы. Устройства для предохранения от удара молнии (громоотводы)⁵ в настоящее время располагаются не на самом здании, а на определенных расстояниях от него и в определенном числе на защитных валах с таким расчетом, чтобы разряд направлялся на окружающую местность.

¹ О противопожарных средствах и мерах для химических материалов, ср. Leubold, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 1 (1918). Относительно литературных источников, касающихся разложения магния и алюминия водою, ср. Langhans, там же, стр. 123. О незамерзающих огнетушителях, ср. Neumann, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 74 (1919).

² Ср., между прочим, Ann. rep. insp. explos. за 1916 г. О противопожарных мерах и убытках, причиняемых пожарами на заводах взрывчатых веществ, ср. Schönvogt, Z. f. Sch.- u. Sprst., 14, 97 (1919).

³ О содержании полов на заводах (взрывчатых веществ и др.), подведомственных прусскому правительству, ср. Waff., Sprengst.- u. Mun., 6, 216 (1911). Об асфальтовых полах на заводах взрывчатых веществ, ср. Rheinfels, Z. f. Sch.- u. Sprst., 13, 205 (1918).

⁴ Об одном приспособлении на кораблях, ср. Newton, англ. п. от 22 авг. 1850, London, Journ. of arts, 38, 249 (1851); de Latours, La technique moderne, 3, 704 (1911).

⁵ Ср. Guttman, «Die Industrie usw.», стр. 636; Daniel, «Dictionnaire etc.», стр. 305; Knight u. Lesser, V intern. Congr. f. angew. Chem., Берлин, 1913, 2, 436 (1904); Mém. poudr. salp., 12, 4 (1903/04) (французские правила). Escales, «Nitroglycerin usw.», стр. 126; далее Minist.-Verf. от 13 ноября 1906; Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 6, 378 (1906) и от 1 июля 1907; там же, 7, 200 (1907) (прусские правила); Elektrotechn. Zeitschr., 22, 390 (1901); 34, 538 (1913) («Leitsätze usw.» и «Erläuterungen usw.» союза электротехников). Ср. далее Rinkel, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 141 (1911); v. d. Hagen, там же, 6, 162 (1911); Deguisne, Ch. Ind., 35, 480 (1-12); далее там же, стр. 480; Ruppel, Elektrotechn. Zeitschr., 34, 643, 953 (1913), далее Ch. Ind., 37, 510 (1914); Peters, Bur. of mines, Techn. pap., 55 (1916).

Так называемая сетка Фарадея, т. е. покрытие здания заземленными проволоками, не оправдала себя, хотя она и считалась во всех случаях весьма полезной.

Необходимо также по возможности устранять вторичные действия молнии (индукция) и принять меры, чтобы металлические массы (машины, аппараты, особенно нитрационные аппараты для нитроглицерина из свинца и др.), находящиеся внутри здания, хорошо заземлялись и были связаны не только с громоотводом, но и кольцеобразно между собою¹. Но при этом всегда необходимо иметь в виду, что абсолютная защита строений от молнии неосуществима, так как неизвестное напряжение разряда молнии не представляется возможным ввести в расчет конструкций.

Противоаэропланная оборона. При современном способе ведения войны необходимо обратить внимание на то, чтобы заводы взрывчатых веществ и склады огнестрельных припасов были по возможности защищены от наблюдения с аэропланов и бомбометания. Обычное до настоящего времени правильное (в шахматном порядке) расположение зданий выгодно только в том отношении, что благодаря этому затруднена передача взрыва, но оно дает возможность легко открыть расположение зданий, особенно расположенных на открытой местности, лишенной растительности. Отдельные здания стараются предохранить двумя крышами, так как натягивание проволочных сетей, многократно испытывавшихся, признано бесполезным². Достигается при этом то, что снаряды взрываются на предохранительных крышах, не проникая в здания, и не могут причинить никаких повреждений внутри. Практика покажет, можно ли в этом случае ожидать успеха.

ХРАНЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.

При хранении взрывчатых веществ необходимо обращать внимание на специальные свойства и связанную с ними опасность различных классов взрывчатых веществ. Взрывчатые вещества необходимо разделять на:

- 1) дымный порох,
- 2) бездымный порох (и влажный пироксилин),
- 3) динамит,
- 4) нитросоединения,
- 5) хлоратные взрывчатые вещества,
- 6) аммиачноселитренные взрывчатые вещества,
- 7) средства воспламенения,
- 8) готовые огнестрельные припасы.

Хранение сухих азотнокислых эфиров клетчатки и нитроглицерина не разрешается. Хранение первых производится всегда во влажном виде, так как в таком виде они по своим химическим свойствам сходны с бездымным порохом, но значительно более безопасны, чем этот последний. Напротив, хранение нитроглицерина допускается только в виде приготовленных из него взрывчатых веществ (см. также стр. 146).

¹ Ср. затем Voigt, Z. f. Sch.- u. Sprst., 6, 204 (1911); Manternach, там же, 9, 41 (1914); Pier, Ch. Ind., 37, 512 (1914).

² Ср., например, Pinelli, Z. f. Sch.- u. Sprst., 10, 37 (1915). Об основаниях защиты заводских установок, ср. Erlass des Bad. Landesfeuerwehrverbandes в «Die Fabriksfeuerwehr», 24, 33 (1917).

Кроме готовых взрывчатых веществ следует иметь в виду исходные материалы, обладающие взрывчатыми свойствами. Из них обращается внимание на следующие:

- 1) селитры, особенно натриевую, калиевую и аммиачную,
- 2) хлораты (хлорат калия и натрия, перхлорат калия и аммония),
- 3) низконитрованные ароматические соединения,
- 4) горючие вещества, древесная и другая мука, углеводороды, масла.

При хранении¹ следует соблюдать следующие общие правила:

а) более опасные взрывчатые вещества не должны храниться с менее опасными взрывчатыми веществами,

б) взрывчатые вещества, подверженные саморазложению, например динамиты, бездымные пороха², не должны храниться с непосредственно взрывающимися, как например с дымным порохом и с другими бризантными взрывчатыми веществами,

в) вещества, богатые кислородом (селитры, хлораты и др.), не хранятся с горючими веществами (деревянные ящики),

г) средства воспламенения следует рассматривать как непосредственно взрывающиеся вещества,

д) о степени опасности готовых огнестрельных припасов судят³, смотря по тому, снабжены ли они взрывателями, или не имеют таковых,

е) хлораты, перхлорат аммония, аммиачную селитру, ввиду того что они при разложении выделяют тепло, можно хранить в больших количествах (как менее чувствительные) в хранилищах, безопасных от огня.

Опасными взрывчатыми веществами следует считать такие, которые чувствительны к пламени и особенно к искрам и взрываются от них, следовательно, так называемые непосредственно взрывающиеся вещества, к каковым относится прежде всего дымный порох, который всегда должен храниться отдельно. Следующими в отношении опасности являются бездымные пороха, динамиты и хлоратные взрывчатые вещества, из которых оба первые вида вследствие того, что они при некоторых условиях саморазлагаются, не должны совместно храниться с безопасными в этом отношении хлоратными взрывчатыми веществами. Опасность, основывающаяся на чувствительности к механическим воздействиям, поскольку на нее приходится обращать внимание при фабрикации, при хранении отступает на второе место сравнительно с чувствительностью к нагреванию, т. к. надлежащая укупорка достаточно защищает против такого воздействия.

Аммиачноселитренные взрывчатые вещества должны быть рассматриваемы, как относительно самые нечувствительные взрывчатые вещества, так как они сами по себе негорючи, но становятся таковыми при продолжительном действии пламени. Но было бы большим заблуждением, за которое неоднократно расплачивались, допустить, что эти взрывчатые вещества вообще не взрывают без сильного детонатора. Предел, при котором горючее взрывчатое вещество взрывает, зависит более всего не только от самого рода укупорки и хранения и его чувствительности, но и от его количества. То обстоятельство, что взрывчатое вещество должно взрывать, соответствует его природе, как было указано на стр. 27, коль скоро выполнено условие прогрессивной экзотермической реакции.

¹ Lheure, *Mém. poudr. salp.*, 15, 133 (1909/10).

² Об опасности взрыва франц. охотничьего пороха (*poudres pyroxylées*), ср. Lheure, *Mém. poudr. salp.*, 13, 291 (1905/06).

³ Ср., например, Bijou-Duval, *Mém. poudr. salp.*, 10, 20 (1899/1900).

Наступление этого условия практически зависит прежде всего от количества, которое для непосредственно взрывающихся веществ очень мало, а для веществ, которые плавятся или обращаются в газообразное состояние или же содержат составные части, обращающиеся в газы, как например нитросоединения и аммиачноселитренные взрывчатые вещества,—весьма велико. Оно может составлять для нитросоединений, в зависимости от того, благоприятствует ли способ хранения перегреву, или нет, тысячи и десятки тысяч кг, для аммиачноселитренных взрывчатых веществ от 10 до 100 тыс. кг.

Относительно порядка размещения взрывчатых веществ изданы специальные правила не только в отдельных странах, но и различными военными и гражданскими учреждениями¹.

ПЕРЕВОЗКА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.

При перевозке взрывчатых веществ необходимо соблюдать те же правила, как и при хранении. Требования от взрывчатых веществ и опасность, которой они при перевозке подвергаются, могут по крайней мере частично компенсироваться тем, что количества их ограничены. Поэтому в германских правилах перевозки взрывчатых веществ по железным дорогам это обстоятельство принимается в расчет таким образом, что между взрывчатыми веществами различают подлежащие перевозке:

- a) в неограниченных количествах в виде кладь,
- b) только местами до 200 кг,
- v) только целыми вагонами.

Пути следования² могут быть:

- 1) грунтовые и водные,
- 2) почта,
- 3) железная дорога,
- 4) торговые суда.

Для перевозки по грунтовым и водным путям в Германия (Пруссия) действуют различные постановления³. Согласно этим постановлениям, транспортирование взрывчатых веществ⁴ сухим и водным путем допускается только при определенных условиях⁵.

¹ Для Пруссии, ср., между прочим, *Anweisung des Regierungspräsidenten zu Wiesbaden* от 2 апр. 1902, в книге *Escales, «Nitroglycerin usw.»*, стр. 285;

для Австро-Венгрии ср., между прочим, *Anweisung für die Revierbeamten usw.; der Berghauptmannschaft Klagenfurt usw., Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch* 1915, стр. 1;

для Франции ср. *Oppermann, «Notes sur les dispositions réglementaires relatives à l'acquisition, à la conservation et à l'emploi des explosifs»*, Париж, 1903, а также *«Artillerie, poudres et explosifs»*, Париж, 1916;

для Соедин. Штатов, ср. *Dunn, U. S. geolog. survey, Bull.* 423 (1910); *Hall a. Howell, Bur. of mines, Techn. pap.,* 78 (1912). Ср. также *La Motte, Eng. min. journ.,* 106, 488 (1918).

² Ср. также v. *Martius, VI Intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 6, 387* (1907); *Z. f. Sch.- u. Sprst., I, 185* (1906).

³ *Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 5, 282* (1905); далее *Erl. d. Min. f. Hand.- u. Gew.* от 20 февр. 1911: *Min.-Bl., II, 57* (1911) и 10 апр. 1919, там же, стр. 124; ср. также *Jansen, Z. f. Sch.- u. Sprst., 8, 111* (1913). Для Франции ср., между прочим, *«Artillerie, poudres et explosifs»*, Париж, 1916.

⁴ *Erl. d. Min. f. Hand.- u. Gew.* от 4 апр. 1904. *Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 4, 110* (1904).

⁵ Ср. *Erl. d. Min. f. Hand.- u. Gew.* от 28 окт. 1912 относительно проекта изменения *der Polizeiverordn. betr. d. Verkehr mit Sprengstoffen* от 14 сент. 1905: *Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw., 12, 506* (1912).

Перевозка взрывчатых веществ почтой международными почтовыми договорами 4 июля 1891 г. в Вене и 15 июля 1897 г. в Вашингтоне разрешается только в совершенно определенных случаях¹ (ружейные патроны, капсулы и фейерверк, военные пороха, исключая холостой порох, разрывные заряды снарядов, подрывные шашки, подрывные патроны и все невзрывчатые воспламенители) в ограниченных количествах и в особой безопасной упаковке. •

В Германии действуют постановления от 20 марта 1900 г.

На основе детальных опытов², особенно в Германии³, железнодорожными управлениями⁴ весьма основательно разработаны и изданы постановления о перевозке взрывчатых веществ по железным дорогам.

Перевозка взрывчатых веществ на торговых судах⁵ производится по правилам, аналогичным железнодорожным.

ПОТРЕБЛЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ.

При практическом применении взрывчатых веществ необходимо стремиться к тому, чтобы по возможности ограничить опасности, возникаю-

¹ Postordnung für das Deutsche Reich от 20 марта 1900, стр. 36.

² Об испытании прессованного пироксилина в отношении безопасности перевозки, ср. Wilson и Prentice, Pall Mall gazette, no Ch. news, 17, 195 (1868); динамита, Bolley, Pestalozzi и Kundt, Schweiz. polyt. Zeitschr., 14, 98 (1869), по Dingl. p. J., 193, 490 (1869); капсулей, капсулей-детонаторов, охотничьих патронов, ср. v. Meyer, «Die Explosivkörper usw.», стр. 103 (опыты Love); Dingl. p. J., 193, 2 (1869); Hess, Mitt. Art.-u. Gen.-Wes., 11, Not. 97 (1880); Bull. soc. d'encour., 12, 26 (1885); взрывчатых веществ, ср. Will, VI intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 6, 399 (1907); Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 209 (1906); 4, 302 (1909); Lenz, там же, стр. 303. Относительно упаковки динамита и взрывчатых материалов, сходных с черным порохом в Австрии, ср. Hess, Mitt. Art.-u. Gen.-Wes., 23, 787 (1892).

³ Германский ж.-д. тариф, часть I, разд. A от 1 янв. 1912, добавление VII (новое издание приложения C к ж.-д. правилам о перевозке грузов) от 1 авг. 1915, Берлин, 1915, совместно с «Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen gemäss Anlage C, Ia der E. V. O. (Берлин, Julius Springer); Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 179 (1909); Görner, Ch. Ind., 34, 608 (1911); Badermann, Z. f. Sch.-u. Sprst., 14, 46 (1919); Verordn. d. Reichskanzlers über den wechselseitigen Eisenbahnverkehr zwischen Deutschland und Österreich-Ungarn, 1912, Waff., Sprengst. u. Mun., 7, 187, 198, 210 (1912).

⁴ Ср. Barthélemy, IV intern. Congr. f. angew. Chem., Париж, 1900, no Z. f. ang. Ch., 1900, стр. 912; v. Martius, там же; Wichelhaus, Tabariès de Grandsaignes, VI Intern. Congr. f. angew. Chem., Рим, 1906, 6, 394, 412 (1907); Z. f. Sch.-u. Sprst., 1, 208 (1906).

Для Австрии, ср. Eisenbahnbetriebsreglement, Anl. C, Minist.-Verordn. от 11 ноября 1909, Reichsgesetzbl. № 172, Buchausgabe, стр. 99;

для Англии, ср. издаваемые железнодорожными обществами так наз. «byelaws», далее Arms a. explos., 11, 15 (1903);

для Франции, ср. Arrêté ministériel от 12 ноября 1897;

для Швейцарии, ср. Anl. V zum Transportreglement d. schweiz. Eisenp. n. Dampfschiffunternehmungen от 1 янв. 1894 с дополнениями, Цюрих, 1899; Chalon, «Les explosifs modernes», стр. 719;

для САСШ, ср. Schieffelin, Oil, paint a. drug. rep., 1908, стр. 9 и 41; J. soc. ch. ind., 27, 714, 834, 918 (1908); 28, 854 (1909).

⁵ v. Martius, там же; Polizeiverordnung betr. die Beförderung gefährlicher Gegenstände auf Kauffahrteischiffen от 1 июля 1912, Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. от 30 марта 1912, Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 12, 183 (1912); Waff., Sprengst. u. Mun., 8, 160 (1912); 8, 3 (1913); 9, 209 (1914); Z. f. Sch.-u. Sprst., 7, 228 (1912).

Для Англии, ср. «The merchant shipping act 1894».

для САСШ, ср. U. S. geolog. survey Bull., 423 (1910). Scient. amer., suppl. 170, 68 (1910); Oil, paint a. drug. rep. от 10 июля 1911; по J. soc. ch. ind., 30, 885 (1911).

щие вследствие злоупотребления ¹, некомпетентности и небрежного обращения со взрывчатыми веществами. Поэтому употребление ² и торговля ³ взрывчатыми веществами производятся с разрешения полиции ⁴, действующей прежде всего на основании общих законодательных положений. В отдельных областях применения ⁵, например, в горных разработках ⁶, в особенности в угольных копях ⁷, в каменоломнях и т. п., употребление взрывчатых веществ регулируется специальными постановлениями. Надо особо отметить, что несчастные случаи ⁸ при употреблении взрывчатых веществ, включая и воспламенение рудничного газа, происходят несравненно реже, чем от других причин (обвал породы, затопление, увечье, пожары в рудниках, воспламенение рудничного газа открытым огнем или рудничными лампами). Число несчастных случаев с рабочими после издания правил, выработанных на основании изучения причин, особенно при применении взрывчатых веществ и антигризутных взрывчатых веществ, уменьшилось, хотя число занятых рабочих абсолютно возросло.

Так, например, в каменноугольных копях ⁹ в Германии на 1000 человек приходилось несчастных случаев со смертельным исходом с 1888 по 1900 г. — 2,6, с 1901 по 1911 г. — 2,1.

Из них 43% от падения каменного угля, 37% при перевозке и только 3% при взрывных работах и 3% от взрыва.

По данным Ваттейна и Брейра (Breyre) ¹, несчастных случаев со смертельным исходом от взрывов рудничного газа и угольной пыли в Бельгии:

¹ Ср. Chataud, «The abuse of explosives», Вашингтон 1911; ср. также «The misuse of explosives», Нью-Йорк, 1912.

² Для Германии, ср. «Der Verkehr mit Sprengstoffen», Берлин, 1917; в особенности «Gesetz gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen» от 9 июня 1884; Sprengstoffgesetz; Ausführungsverordnung от 11 сент. 1884; Bundesratsverordnungen от 29 апр. 1903, 26 июня 1907 и 10 апр. 1911. Ср. также Escalès, «Nitroglycerin» usw., стр. 301; Jansen, Z. f. Sch.-u. Sprst., 8, 85 (1913);

для Англии, «Dynamite fishing act», 1877 г.; «Explosives substances act», 1883 г. для Франции, закон от 18 дек. 1891 г.;

для Италии, закон от 30 июня 1889 г. и 19 июля 1894 г. с распоряжениями от 8 ноября 1889 г., 23 авг. 1894 г. и 21 янв. 1906 г. (новое введение).

³ Ср. Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Sprengstoffen от 14 сент. 1905 г., Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 5, 282 (1905); Escalès, «Nitroglycerin usw.», стр. 317; Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. от 20 февр. 1911 г., Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 11, 57 (1911) (исключение влажного коллоидного хлопка из-под действия закона о взрывчатых веществах). О «Die Lustfeuerwerkskörper u. ihre Beziehung zu den gesetzlichen Bestimmungen», ср. Bujaud, Z. f. Sch.-u. Sprst., 4, 164 (1909).

⁴ Ср. для Пруссии «Anweisung für Ausstellung von Erlaubnisscheinen zum Besitz von Sprengstoffen», Minist.-Verf. от 22 сент. 1902 г., Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 2, 352 (1902); Escalès, «Nitroglycerin usw.», стр. 307.

⁵ Для Франции, ср. Oppermann, там же; Dejean и Le Play, там же.

⁶ О правилах в различных германских государствах, ср. Sprengst., Waff. u. Mun., 3, 130 (1908). Далее Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. от 11 апр. 1911, Min.-Bl. d. Hand.-u. Gew.-Verw., 11, 124 (1911); Sprengst., Waff. u. Mun., 6, 169 (1911).

⁷ Ср. литературные данные, стр. 80; кроме того для Франции, Chaïon, «Les explosives modernes», стр. 351; для Англии, de Moenshauf в «The rise and progress etc.», стр. 81; для Бельгии, Breyre, «Règlements et instructions sur la police des mines», стр. 177, Брюссель, 1911.

⁸ О статистике, ср. Denker, V intern. Kongr. f. angew. Chem., Берлин, 1903, 2, 348 (1904). Для Англии, ср. Desborough, Z. f. Sch.-u. Sprst., 3, 421 (1908).

⁹ Tübben, Z. f. ang. Ch., 26, III, 166 (1913). О статистике несчастных случаев в Англии (1803 — 1912), Франции (1840 — 1904), Бельгии (1837 — 1909), САСШ (1839 — 1912), ср. Eavenson, Bull. amer. min. eng., 1914, стр. 2637.

¹⁰ App. min. Belg., 15, 517 (1910).

с 1881 по 1890 г. 4,37, из них от воспламенения, вызванного взрывчатыми веществами	2,48
с 1891 по 1900 г. 2,8, из них от воспламенения, вызванного взрывчатыми веществами	0,46
с 1900 по 1909 г. 0,82, из них от воспламенения, вызванного взрывчатыми веществами	0,27

По данным французской статистики ¹, относящимся к 1914 г., на 10 000 человек приходилось:

в каменноугольных копях	18,5 смертных случаев
в других рудниках	37,8 » »
при надземных работах и в каменоломнях	15,1 » »

На разного рода несчастные случаи приходилось:

	В каменно- угольных копях, %	В других рудниках, %	При надзем- ных работах и в камено- ломнях, %
Несчастных случаев от падения камней и угля, а также при перевозке	50	76	76,1
То же, вызванных взрывами взрывчатых веществ	2,7	15,6	9,2
То же, вызванных взрывами рудничного газа и угольной пыли	39,5	—	—

Причины, повлекшие за собою несчастные случаи ², можно объяснить следующими обстоятельствами:

1. Неосторожное обращение, куда, например, относятся:
 - а) оттаивание не по правилам замерзших динамитных патронов,
 - б) недопустимое механическое воздействие на взрывчатое вещество особенно капсюли-детонаторы.
2. Забойка скважин не по правилам:
 - а) слишком сильное трение при вкладывании патронов из-за узких скважин,
 - б) применение металлических или вообще недопустимых инструментов,
 - в) удар по капсюлю-детонатору.
3. Воспламенение заряда:
 - а) происшедшее ранее, чем люди покинули место работы,

¹ Statistique de l'industrie minière en France et Algérie (Min. des trav. publ.) no Dingl. p. J., 330, 1:3 (1915).

² О статистике несчастных случаев в Бельгии, связанных со взрывчатыми веществами (за исключением взрывов рудничного газа), ср. Watteyne и Breugnot, Ann. min. Belg., 13, 117 (1908); 14, 49 (1909). Относительно предложений для предохранения от несчастных случаев в горной промышленности, ср. Watteyne, Meissner и Desbrough, The colliery guardian, no Z. f. Sch.- u. Sprst., 3, 441 (1908). О несчастных случаях при стрельбе из орудий и обращении с огнестрельными в 1909—1913 гг., ср. Artill. Monatsh., янв.—июнь, 272 (1912); июль—дек., 101 (1914). О мерах безопасности для уменьшения несчастных случаев при взрывах огнестрельных, ср. Min.-Bl., d. Hand.- u. Gew.-Verw., 11, 191 (1911). О нормализации горнопромышленных методов для уменьшения несчастных случаев ср. Milke, Eng. min. journ., 106, 982 (1918).

- б) очень короткий или с пороками зажигательный шнур (искрение),
- в) неправильное расположение электрического запала,
- г) искра или пламя предшествующего взрыва или неправильное обращение с индуктором и т. д.

4. Затяжное воспламенение:

- а) от недостатков (отказов) запала, связанных с его свойствами,
- б) зажжение заряда и затем взрыв при неудовлетворительном (испорченном) шнуре и забойке.

5. Слишком долгая задержка работающих на том месте, где должен произойти взрыв, и преждевременное наступление последнего.

6. Не было найдено подходящего укрытия.

7. Устранение отказов во взрыве, которые могли быть вызваны:

- а) недостатками в воспламенении, например:
 - 1) плохим шнуром—неправильная фабрикация и обращение (перекручивание), увлажнение, раздробление шнура при зарядании,
 - 2) неправильным вводом шнура в капсулю-детонатор,
 - 3) присутствием посторонних тел в капсулях-детонаторах (пороховой налет в капсуле, давшем отказ, земля, песок и т. д.),
- б) применение влажной забойки,
- в) применение слишком слабых или с дефектами капсулей-детонаторов,
- г) неудовлетворительное качество взрывчатого вещества, как например, малая способность к детонации из-за слишком большой плотности отвердевания (слеживание, поглощение влаги),
- д) плохое зарядание благодаря неправильной или недостаточной забойке, попадание в промежутки между отдельными патронами посторонних тел, забойки, породы и т. д. (уплотнение взрывчатого вещества при забойке).

8. Отравление вследствие:

- а) неполного взрыва,
 - б) выхлопа заряда, т. е. невзорвавшегося, а сгоревшего заряда,
 - в) плохой вентиляции.
9. Воспламенение рудничного газа или угольной пыли.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азид аммония 377
— натрия 379
— ртути 378
— свинца 363, 376, 378, 380, 387
— серебра 378
Азиды 359, 376
Азоимид (азотистоводородная кислота) 377
Азотистоамилловый эфир 380
Азотистостилловый эфир — 379
Азотная кислота 101
Азотнокислый аммоний 197
— калий 105, 309
— натрий 100, 102
Азотные эфиры клетчатки 111, 135 (табл.)
Акардит 163, 183
Алюматол см. аматол
Алюминиевые Вв 338
Алюминий 338
Альбит 328
Алькальзит 328
Амазит 334
Аматол 343
Амидпорох 108, 275
Амиловый спирт 163, 184
Аммиачная селитра 19, 282
Аммиачноселитренные Вв 19, 28, 282, 285, 286, 287, 293, 295, 298, 304
— — антигризутные 295
— — неантигризутные 293
— — общие свойства 285
— — плавленые 304
— — состав и свойства 286
— — специального состава 298
— — фабрикация 287
Аммиачный порох 19
Аммоал - Т 342
Аммоналы 340
Аммониты 302
Аммонкаюцит 296
Аммонкарбониты 302
Анилин 163
Антигризутность 79
Антигризутные Вв 18, 268
— — аммиачноселитренные 269
— — нитроглицериновые 270
— — содержащие черный порох 269
— — хлоратные и перхлоратные 317, 269
— — желатиндинамиты 273
Аппарат для оттаивания динамитов 259, 260
Ароматические нитросоединения 250
Астралит 330
Афозит 108
Ацетиленовое серебро 25, 383
Ацетон 131, 163, 177, 178
Баллистит 16, 175, 360
— Нобеля 186
Баллистические свойства артиллерийских орудий (таблица) 165
— — пехотной винтовки (таблица) 164
Барабан для просеивания 237
Барбарит 327
Безопасность взрывов в рудниках 79
Безопасные Вв см. антигризутные Вв
Бензол 207, 209
Бертолетова соль 309, 386, 393, 394
Бикфордов шнур 22, 401
Бихеля способ 242
Блеск выстрела 90
Блокпресс 168
Боббинит 109
Бомлит 329
Бризантность 38, 66, 67, 98, 258, 358, 360
Бризантные Вв 24, 193, 197
Быстрогоорящий шнур 403
Вазелин 90, 241
Веттердинамит 19, 269, 270
Веттерперсалит 329
Взрыв второго рода 31
— первого рода 31
— через влияние 27
Взрыватели фугасных снарядов 358
Взрывающая волна, теория Бертело 32
— способность 80
Взрывчатая желатина 129
— сила 43
Винтовочные капсули 358
Вирит 108
Влажная нитроклетчатка 28, 129
Влажный порох 28
Воспламенение 28
— посредством капсуля-детонатора 38
Воспламенитель 356, 394
— детонатор 358

Воспламеняющие составы 392, 423

- гремучертутные 394
- не вызывающие ржав-
чины 398
- не содержащие гре-
мучей ртути 396

Вспомогательные средства взрыва 27

Вспышка (воспламенение) 26, 31

Выгорание 89

Газы взрыва 90

Галалит 329

Галлерткарбонит V 280

Галокластит 107

Галоксилит 109

Гексаметиленететрамин 254

Гексаметилендипероксиддиамин 384

Гексанитродифенил 251

Гексанитродифениламин 205, 247

Гексанитрофениловый эфир 252

Гексанитродифенилсульфид 252

Гексанитродифенилсульфон 253

Гексанитроэтан 254

Гелагон 329

Гелит 329

Гигроскопичность Вв 195

Гидразин 379

- азотнокислый 307

Гликольнитраты 158

Глицерин 138

Голландер 126

Горение прогрессивное пороха 161

Гравиметрическая плотность 40, 358

Гремушая кислота 364, 374

- ртуть 21, 359, 361, 363, 364, 386, 394
- ртуть, взрывчатые свойства 375

Гремучертутный шнур 404

Гремучие пробки 401

Гремучие составы 357

Гремучий студень 15, 16, 198, 255, 262, 263

Гризутин 281, 301

Гризутит 270

Громоотводы 435

Гуанидин азотнокислый 305

Гурдинамит 15, 198, 255, 257, 262, 270

Давление газа (взрывчатая сила) 43

Действие силы Вв 44

Денсит 108

Детонаторы 22, 217, 243, 245, 360, 361,

Детонационная волна 32

Детонация 27, 31, 32, 34, 161, 202, 335,
359, 360, 362, 404

Детонирующий шнур 243, 245, 361, 364,
403

Дефлаграция 31

Диазобензол азотнокислый 383

Дiazосоединения 383

Диналь 249

Динамит 14, 15, 197, 255

Динамит-глицерин 138

- гризутин 270
- желатинированный 255

— исходные материалы 255

— пластический 261

— приготовление 255

— свойства 258

— смешанный 255, 257, 264

— состав 262

— труднозамерзающий 267

Динитроалкилдксамид 254

Динитробензол 18, 188, 206, 218, 222, 224,
250, 335, 336

Динитроглицерин 15, 152, 197

Динитродиазофенол 384

Динитродиаздилоксамиды 364

Динитроксидол 335

Динитрокумол 335

Динитронафталин 249

Динитросоединения 200

Динитротолуол 188, 206, 224, 225, 250, 335

Динитрохлоргидрин 15, 138, 154, 197, 274

Дифениламид 163, 182, 183, 184, 186

Дифенилнитрозамин 380

Диффузоры 166, 167,

Донарит 18, 226, 263, 293

Дробилки 176

Дробящие Вв см. бризантные Вв

Дульное пламя 89

Дымовой состав 417

Дымовые ракеты 417

— свечи 417

— средства 415

— шашки 417

Дымообразователи 417

Дэниит 218

Желатин 255, 274

Желатиндинамит 15, 200, 255, 257, 261,
263, 273

— антигизутный (безопасный) 269,
275

— незамерзающий 15

Желатинизаторы 162, 163, 182

Желатинизация 161, 163, 168, 177, 185

Желатинкарбонит 274, 276

Жидкий воздух 346, 354

Зажигательные снаряды 418

— составы 418

— стрелы 422

— шашки 420

Зажигательный шнур 27, 362

— — Бикфорда 22, 401

Запалы 399

Зернение Вв 196

Индюрит 162, 163

Иницирующая волна 361

Иницирующая сила 359

Иницирующее вещество 378

— воспламенение 27

— давление 37

Иницирующие воспламенители 360

Иницирующий заряд 22, 360

Интенсивность волны 75

Искровые запалы 400

- Кагюцит 109
 Камфора 90, 131
 Капсюли 21, 27, 192, 370
 — воспламенители 385
 Капсюли-детонаторы 20, 27, 216, 217, 243, 245, 357, 361, 362, 385
 Капсюли-детонаторы комбинированные 391
 — — Нобеля 22, 30
 — — тетриловые 389, 391
 — — толовые 391
 Капсюльные втулки 358
 Карбонит 19, 269, 271, 273
 Картуз 192
 Кивит 328
 Кизельгур 15
 Кислота нитрационная 117, 140, 210, 229
 Классификация Вр 30
 Количество теплоты взрыва 58, 60
 Коллоидный хлопок 111, 129, 132, 135, 176, 182, 197
 Константы давления газов 47
 Кордит 152, 162, 177, 185
 Кордитная паста 178
 Кордитное тесто 178
 Коронит 328
 Коэффициент использования Вв 69
 — полезного действия Вв 69
 Крезилит 218, 221
 Крезол 207
 Кумуляционное воспламенение 361

 Лавер 126, 128
 Леонит 329
 Лиддит 217, 218

 Магний 338
 Макарит 335
 Максимит 218
 Марканит 325
 Медзянкит 317, 327
 Мелинит 217 см. также пикриновая кислота
 Мельница для измельчения бертолетовой соли 318
 Метакрезол 208, 219
 Метательное действие 45
 Метательные Вв 24, 34
 Мешатели для чувствительных Вв 256
 Мешатель Вернер-Пфлейдерера 170
 Минелит 326
 Мононитродихлоргидрин 157
 Мононитронафталин 200, 218
 Мононитросоединения 206
 Мононитротолуол 200
 Монохлоргидрин 139
 Мультипликатор 360

 Нагар 94
 Нарастание давления (метательное действие) 45
 Начальная энергия 26
 Начальный импульс 26, 28, 37
 Нафталин 206, 208, 210

 Неплавленные Вв 196
 Неплавящиеся Вв 203
 Нерастворимая нитроклетчатка 129
 Нитраты 144, 227
 Нитрации способы 119
 Нитрационная смесь 117, 140, 210, 229
 — центрифуга 119
 Нитрация 111, 117, 210
 — глицерина 140
 — способы 142
 Нитроацетины 157
 Нитрогидроклетчатка 136
 Нитрогидроцеллюлоза 136, 364
 Нитрогликоли см. гликолынитраты
 Нитроглицерин 14, 15, 138, 140, 197
 — отношение к нагреванию 149
 — применение 151
 — физ. свойства 149
 — хим. свойства 147
 Нитроглицериновый порошок см. порошок нитроглицериновый
 Нитрогруппы 99
 Нитрогуанидин 254, 404
 Нитродекстрин 137
 Нитроклетчатка, гигроскопичность 138
 — желатинизация 16, 131
 — желатинированная 16, 161
 — зерновая 16
 — коллоидальная 16
 — нежелатинированная 160
 — нерастворимая 131
 — низкой вязкости 128
 — низко- и высоконитрованная 111, 135, 182
 — обезвоживание 166
 — растворимая 131
 — растворители 131, 132, 133
 — сводные данные табл. 135
 — свойства 131
 — содержание азота 135
 Нитроклетчатка, строение 135
 — физ. свойства 136
 — хим. свойства 133
 Нитрокрахмал 137
 Нитроксидол 250
 Нитролит см. тринитроанизол
 Нитроманит 159
 Нитрометановая ртуть 385
 Нитромочевина 306
 Нитронафталин 248
 Нитросахар 137
 Нитросоединения 16, 200
 — исходные материалы 207
 — общие свойства 200
 — применение 205
 — ядовитость 205
 Нитротолуол 17
 Нитрохлорсоединения 223
 Нитроуглеводы 137
 Нитрофенолсульфоновая кислота 209
 Нитроформины 157
 Нитрующие смеси см. нитрационная смесь
 Нобелит 276

— VIII 283
 Новонобелит 280
 Нули 236
 Обратное пламя 89
 Огнепроводы 357, 401
 Окислители 335
 Окись углерода 92
 Оксидквиты 20, 347
 Осветительные составы 411, 417
 Отношение давлений 46
 Панклястит 345
 Патронные гильзы 192
 Патроны буровые 217
 Патроны для жидкого воздуха 355
 Пентанитрофениловый эфир 252
 Ператон 329
 Перевозка Вв 438
 Передача детонации 36
 Перилит 329
 Пермонит 328
 Персалит 328
 Пертит 217
 Перхлорат аммония 197, 312, 332, 336
 — гуанидина 313
 — диазосоединений 384
 — калия 280, 311, 328
 Перхлоратные Вв 308
 Перхлорит 329
 Петроклястит 107
 Пикрат аммония 17, 206, 219
 — гуанидина 305
 — калия 17, 206, 219
 Пикратные пороха 17
 Пикраты 214, 360
 Пикрилхлорид 223
 Пикринит 217
 Пикриновая кислота, 16, 17, 206, 210, 211
 215, 217, 360, 363, 391
 Пикриновая кислота, применение 217
 — свойства 215
 — фабрикация 211
 Пиомбит 336
 Пиридин 374
 Пирокolloидный 180
 Пироксилан 14, 130, 135, 136, 177, 182, 198,
 360, 364, 391 см. также нитроклетчатка
 Пироксилан влажный 199
 — стойкость 13
 Пистоны 401
 Пламегасители 90, 161, 163
 Пламя взрыва 79, 161
 — вторичное 161
 — первичное 161
 Пластические Вв 197, 274, 337
 — смеси 225
 Пластичность 274
 Пластоменит 162
 Пластротил 337
 Плотность Вв рабочая 67
 — — зарядания 40
 — — энергии 40
 Подмазки 422

Подрывные патроны кавалерийские 217
 Полезный эффект 66
 Порох аммиачный 159
 Порох бездымный 15, 16, 111, 159, 394, 420
 — — военный 182
 — — желатинированный 188
 — — крупнозернистый 162
 — — кубический 186
 — — мелкозернистый 162
 — — нитроглицериновый 162,
 177, 180, 182, 185
 — — общие свойства 180
 — — орудийный 183, 184
 — — охотничий 160, 188
 — — пирокolloидный 184
 — — пироксилиновый 162,
 166, 180, 182
 — — пластинчатый 169, 183
 — — полужелатинированный
 190
 — — прессованный Шмидта
 190
 — — примеси 163
 — — резка 170
 — — ружейный 183, 184
 — — свойства 160
 — — смешанный 162
 — — сорта 162
 — — состав 182
 — — спортивный 188
 — — трубчатый 169
 — — фабрикация 163
 — — холстой 188
 — — черный 11, 103, 309, 362, 394
 — — крупнозернистый куби-
 ческий 106
 — — мелкозернистый 106
 — — минный 104
 — — охотничий 103
 — — призматический 13, 106
 — — состав 105
 Пороховая оболочка 192
 — ткань 192
 Потенциал (потенциальная энергия) 39
 Предельная плотность 37
 Предохранительные Вв 18 см. также анти-
 гризутные Вв
 Прелозит 110
 Пресс макаронный 169
 — пороховой 171
 Прессование взрывчатой смеси 196
 Пробивная сила 72
 Продолжительность взрыва 65
 Промывка нитроклетчатки 124
 Пули трассирующие дымовые 418
 — — светящиеся 418
 Пульверит 330
 Работа взрыва (табл.) 70, 71
 Разымка 173
 Расслоение 225
 Рашит 110, 327
 Робурит Рота 19

Секурит Шеневега 19
Селитра взрывчатая 107
— гуанидиновая см. гуанидин азот-
нокислый
— калиевая 105, 309
— натровая 100, 102
Сенгит 200
Сернистый азот 384
Сила взрыва 38
— Вв (таблица) 70, 71
Сила инициирования 26
Силезия 325
Скорость взрыва газовых смесей 31
— горения 35
— детонации 36
Смеси Вв 198
— — молекулярные 202
— — низкоплавящиеся 203
— — эвтектические 203
Смола каменноугольная 207
Соленит 186
Составы Фавье 336
Средства воспламенения 357
Стабилизаторы 163, 177
Стабилит 188
Станок для резки пороха 172
Стиллит 325
Стопивы 22, 419
Сушилка барабанная для аммиачной се-
литры 288
Сушилки 113, 114
— вакуум 174, 234
— — для гремучей руги 369
Т-аммонал 342
Температура взрыва 47, 60
— газовых смесей 90
Теплоемкость 60, 63
— газов 63
— твердых тел 63
Термит 421
Термитные смеси 421, 423
Террит 333
Тетралит 245
Тетранитроанизол 244, 363
Тетранитроанилин 201, 246, 363
Тетранитродиглицерин 154
Тетранитрометан 253
Тетранитрометиланилин 18, 201, 244, 360,
391, 404
Тетранитронафталин 249
Тетранитросоединения 201
Тетрил 245
Тетриловый шнур 404
Технический объем газов 48
Толуол 207, 209
Тонит 199
Точки плавления Вв 202
Трехсернистая сурьма 394
Тринал 249
Тринитроанизол 205, 243, 336
Тринитробензойные кислоты 252
Тринитробензол 202, 223

Тринитрокрезилат аммония 206
Тринитрокрезол 17, 202, 206, 218
Тринитроксиды 244
Тринитромезитилен 250
Тригитрометилентетрамин 254
Тринитронафталин 206, 249
Тринитропсевдокумол 250
Тринитрорезорцин 251
Тринитрорезорцинат свинца 251, 364
Тринитротолуол 202, 206, 225, 241, 250,
335, 336, 360, 363, 391, 404
— приготовление 226
— применение 241
— свойства 238
Тринитротрихлорбензол 224
Тринитрофенол 202 см. также пикриновая
кислота
Триол см. тринитроанизол
Тринитрохлорбензол см. пикрилхлорид
Трипластит 337
Тротил см. тринитротолуол
— плавление 242
Тротиловое масло 226
Тротильный шнур 404
Трубки трения 358
Турбонитратор 230
Углеводороды ароматические 207
Углединамит 272
Удар взрыва 74
Ударное воспламенение 21
— действие 72
Ударные составы 21, 386
— — для капсул 389
— трубки 358
Удельный объем газа 47
Узлоулавливатель 175
Улавливание растворителя 175
Уничтожение Вв 424
Уравнение разложения 56
Фаворит 328
Фавье составы 336
Фейерверки 22
Фейерверочный состав 406
Фенестол 363
Фениловый эфир 251
Фенол 210
— синтетический 207, 210, 212
Фенолсульфоновая кислота 211
Филит 162, 186
Фитили 401
Флегматизаторы 314, 315
Фугасное действие 72
Фугасные снаряды 193
Фульминаты 363
Химическая стойкость Вв 25
Хлопок 112
Хлорат калия 21, 309, 321
— натрия 310, 321
— этилендиамина 385
Хлоратит 328

Хлоратные Вв 20, 308, 320, 323
— — безопасность перевозок 323
— — общий состав и свойства 313
— — производство 317
— — свойства 321
— — чувствительность 322
Хлоратные Вв Шпренгеля 317, 345
Хлоратный порох 309, 314
Хлораты и перхлораты 297, 309, 310, 311, 312
Хлоргидрин 139
α- и β-хлоргидрин 139
Хлорноватокалиевая соль см. бертолетова соль
Холостой выпал 31
Хранение Вв 436
Централиты 163, 177, 183, 186
Центрифуга нитрационная 119
Центрифуга для обезвреживания пироксилина 166
Чувствительность Вв 25, 27, 29 (таблица)
— — к удару 28

Шашки пироксилиновые 199
Шеддиты 20, 315, 320, 321, 323, 332
Шимозе 217
Шнейдерит 304, 336
Шнур Бикфорда 22, 401
— детонирующий 217, 401
Шпренгеля Вв 317, 345
Шрапнели брызавтные 241

Экзотермическая реакция 52
Экзотермические превращения 25
Экразит 217
Экстрадинамит 275
— Нобеля 19
Эксудация 196, 261
Электрозапалы 357, 399
Экзотермическая реакция 53
Энергия Вв (табл.) 39, 70, 71
Этиленгликольдинитрат 158
Этилендиаминдинитрат 307

Юшкит 327

