

Akademik TADEUSZ URBAŃSKI

# **CHEMIE A TECHNOLOGIE VÝBUŠIN**

Nitraminy, Třaskaviny, Výbušné  
směsi

**Díl třetí**

# **CHEMIE A TECHNOLOGIE VÝBUŠIN III**



Předmluva k českému vydání

NITRAMINY

TŘASKAVINY

VÝBUŠNÉ SMĚSI

Literatura

Rejstřík

Textové a grafické korektury pre formát DOC a PDF

15.8.2010 maxx048

**Třetí díl Urbaňského Chemie a technologie výbušin je věnován nitraminům, třaskavinám a výbušným směsím. České vydání je proti polskému originálu poněkud upraveno a doplněno i obrázky. Rozvoj některých odvětví výbušinářské chemie a příbuzných oborů neustále přináší nové poznatky - v třetím díle jsou to hlavně stati o nitraminech a bezdýmných praších. Autor shrnuje základní klasické výbušinářské výroby, jakož i poznatky moderní výbušinářské chemie, pokud byly v tomto oboru dostatečně publikovány.**

**Kniha začíná obsáhlou kapitolou o nejmladším odvětví výbušinářské chemie - nitraminech. Dosud žádná česká knižní publikace se nezabývá podrobněji těmito látkami. Čtenář se nejdříve seznámí s obecnými vlastnostmi nitraminů, takže při studiu dalších typických reprezentantů této skupiny látek (ethylendinitraminu, nitroguanidinu, hexogenu aj.) vyplynou jasně závislosti a některé zvláštnosti jejich přípravy. Velkým přínosem je i to, že se autor zabývá vedle látek, jejichž průmyslová výroba je zavedena, také sloučeninami i reakcemi, které dosud nenalezly uplatnění. České vydání bylo doplněno Ing. Šimečkem a Ing. Doleželem pojednáním o důležitějších nitrosaminech - cyklotrimethyltrinitrosaminu a dinitrosopentamethylentetraminu.**

**Kapitola o iniciátorech je převážně chemického rázu. Klasické výroby třaskavin jsou zevrubně zpracovány, nejvíce místa je věnováno solím kyseliny třaskavé a dusíkovodíkové. Autor pokračuje statí o organických azidech, diazosloučeninách, derivátech aminoguanidinu a tetrazolu, solích nitrofenolů a dále stručným popisem některých sloučenin dosud jen teoretického významu. Kapitola končí krátkým pojednáním o přípravě třaskavých složí.**

**Třetí kapitola, pojednávající o výbušných směsích, byla pro české vydání uspořádána podle našich zvyklostí. V první části jsou zařazeny směsné trhaviny většinou vojenského použití a průmyslové trhaviny, druhá samostatná část se zabývá střeliviny, tedy černým a bezdýmným prachem.**

**Bojující armády používaly během I. a II. světové války podle účelu a surovinových zdrojů nejrůznějších směsných trhavin. Tavitelné, polotavitelné, netavitelné, plastické i kapalně směsné trhavin, jejich výrobu, složení, vlastnosti i použití popisuje autor v mnoha praktických příkladech. Kapalně výbušné směsi byly pro český překlad díla doplněny statí o kapalných pohonných hmotách pro raketové motory, propergolech.**

**Průmyslové trhavin byly se svolením autorovým doplněny Ing. Jakešem statí s tabulkami trhavin vyráběných v ČSR před II. světovou válkou. Zásadní dělení průmyslových trhavin podle použití na "skalní" (v lomech a dolech) a "uhelné" (doly s výbušným prostředím) je sice v cizině běžné, ale u nás je nezvyklé, proto v českém textu na tuto okolnost upozorňujeme. Trhavin určené pro uhelné doly bývají označovány podle stupně bezpečnosti svého použití (bezpečnostní, důlně bezpečné). Podle účelu se vyrábějí též jiné speciální druhy trhavin (např. "ostřené" vysoce brisantní trhavinou - hexogenem, pentritem apod.).**

**Autor pečlivě zpracoval statí o dezdýmných praších, používaných v klasických zbraních. Kuličkových prachů, jejichž výroba je levná, se v současné době hojně používá nejen v loveckém a sportovním, ale i ve vojenském střelivu (např. NATO-náboj Winchester 308).**

**Překladaelé závěrem děkují všem kolegům, kteří jim ochotně přispěli cennými informacemi, texty a novými obrázky, jakož i odborné redaktorce Ing. M. Mervartové, za pečlivé zpracování rukopisu.**

***Překladaelé***

# ČÁST I - NITRAMINY

## A. Základní znalosti o nitraminech

Struktura a chemické vlastnosti nitraminů

Příprava nitraminů

    Přímá nitrace

    Nepřímá nitrace

    Další způsoby přípravy nitraminů

Nitraminy jako výbušiny

## B. Alifatické nitraminy a nitramidy

Nitramin (nitramid)

Methylnitramin

Methylendinitramin

Ethylendinitramin

Vyšší homology ethylendinitraminu

Nitroguanidin

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Příprava nitroguanidinu

Nitromočovina

Dinitrodimethyloxamid (MNO)

Dinitrodiethyloxamid

Dinitrodimethylsulfamid

Dinitrát nitrodiethanolaminu (DINA)

Dinitrát dinitrodi-( $\beta$ -hydroxyethyl)-oxamidu (NENO)

Dinitrodimethyldiamid dinitrátu kyseliny vinné

Dinitrát dinitrodi-( $\beta$ -hydroxyethyl)-sulfamidu

### **C. Aromatické nitraminy**

**Trinitrofenylmethylnitramin** (tetryl)

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

### **Výroba tetrylu**

Nitrace dimethylanilinu

Příprava dimethylanilinsulfátu

Nitrace dinitromethylanilinu

### Homology a analogy tetrylu

Vícejaderné analogy tetrylu

### Nitraminoestery kyseliny dusičné

## D. Heterocyklické nitraminy

### **Hexogen**

Fysikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

### Výroba hexogenu

1. Methoda přímého působení kyseliny dusičné na hexamin

Základní poznatky

Anglická methoda

Německá methoda

2. Příprava hexogenu z hexaminu, kyseliny dusičné a dusičnanu amonného

3. Příprava hexogenu z kyseliny sulfaminové, formaldehydu a kyseliny dusičné

4. Příprava hexogenu z paraformaldehydu, dusičnanu amonného a acetanhydridu

5. Příprava hexogenu z dinitrátu hexaminu, “amoniumdinitrátu” a acetanhydridu

6. Theorie vzniku hexogenu podle 4. a 5. metody

### Cyklotrimethyltrinitrosamin (TMTN, sůl R) a dinitrosopentamethyltetramin (DNPT)

Fysikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Použitá literatura

[Oktogen](#)

Homohehexogen

[Nitroderiváty melaminu](#)

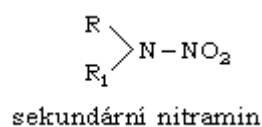
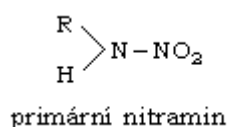
## ČÁST PRVNÍ

# NITRAMINY

### A. ZÁKLADNÍ ZNALOSTI O NITRAMINECH

Nitraminy jsou sloučeniny, které obsahují nitroskupinu vázanou s dusíkem:  $>N-NO_2$

Formálně můžeme všechny nitraminy považovat za deriváty nejjednoduššího anorganického nitraminu  $NH_2NO_2$ . Je-li alkylem nebo arylem substituován pouze jeden vodík, dostáváme primární nitraminy; jsou-li substituovány oba vodíky, vznikají nitraminy sekundární:



K nitraminům budeme počítat též primární i sekundární nitramidy, které se od vlastních nitraminů liší tím, že jednou ze skupin (R) je kyselý zbytek (na př. acylový nebo sulfonylový).

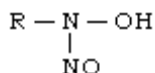
### Struktura a chemické vlastnosti nitraminů

Důkazem toho, že v nitraminech je vázán dusíkový atom aminu s dusíkovým atomem nitroskupiny, je skutečnost, že redukcí nitraminu

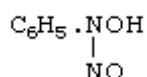


vznikají deriváty hydrazinu. Výtěžky derivátů hydrazinu jsou v případě sekundárních nitraminů poměrně velké.

Skupina isomerních sloučenin s primárními nitraminy dává redukcí rovněž deriváty hydrazinu: jsou to **deriváty nitrosohydroxylaminu:**



Tyto sloučeniny se liší od nitraminů polohou kyslíkových atomů, vyplývající ze způsobu jejich přípravy. Nitrosohydroxylaminy se totiž připravují nitrosací a nitraminy nitrací. Fyzikální vlastnosti primárních nitraminů jsou zcela jiné než vlastnosti nitrosohydroxylaminů; na př. fenylnitramin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NHNO}_2$  se zásadně liší od fenylnitrosohydroxylaminu



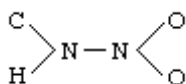
Nitrosohydroxylaminy nebyly dosud s výbušinářského hlediska zkoumány.

Existenci vazby N-N v primárních aromatických nitraminech dokazuje též skutečnost, že tyto látky lze připravit oxidací diazoniových sloučenin. O tom, že se v nitraminech nepochybně vyskytuje nitroskupina a nikoliv nitrososkupina a že tedy nejde o skupinu N-ONO; svědčí také poměrná odolnost nitraminů k alkáliím (estery kyseliny dusité jsou naopak velmi nestálé).

Správnost představ o struktuře nitraminů, odvozené na základě chemických vlastností, potvrzují hodnoty, které byly zjištěny rentgenografickou analýsą jednoduchých nitraminů, dimethylnitraminu a ethylendinitraminu. Bylo zjištěno (Costain a Cox, 1947; Llewellyn a Whitmore, 1948), že skupina je plošně orientována. Úhly mezi vazbami a vzdálenosti mezi atomy jsou uvedeny na obr. 1.

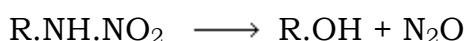
Rozměry nitroskupiny v alifatických i aromatických nitrolátkách jsou v zásadě identické. Nitraminy nemají zcela zásadité vlastnosti. Primární nitraminy jsou zřetelně kyselé a mohou se zásadami tvořit soli.

Sloučeniny  $\text{R.NH.NO}_2$  jsou asi 20krát slabšími kyselinami než sloučeniny  $\text{R.COOH}$ . Nitramidy však mohou být silnějšími kyselinami než karbonové kyseliny (na př. nitrourethan má silnější kyselé vlastnosti než kyselina mravenčí).



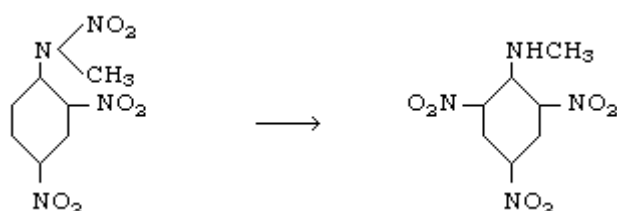


Nitraminy charakterisuje poměrně snadný rozklad kyselinou sírovou. Zvláště snadno podléhají rozkladu primární nitraminy. Zahříváním ve zředěné (2 %ní) kyselině sírové uvolňují alkohol a  $N_2O$  :

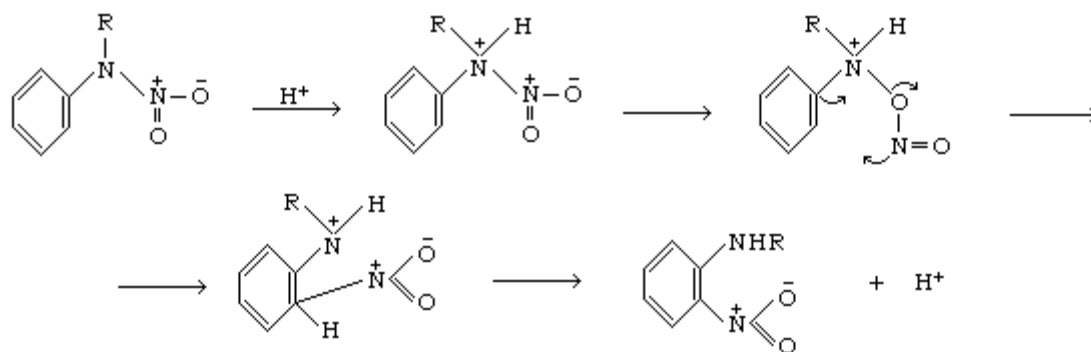


Sekundární nitraminy jsou odolnější ke kyselině sírové a často dochází k rozkladu teprve při použití  $H_2SO_4$  o koncentraci 40%ní nebo větší za teplot 100 °C. Koncentrovaná kyselina dusičná rozkládá některé primární nitraminy. Methylnitramin se na příklad rozkládá působením bezvodé kyseliny dusičné i při teplotě pod 0 °C za vzniku methylnitrátu a  $N_2O$  (Franchimont, 1910).

V kyselém prostředí dochází k přesmyku primárních a sekundárních aromatických nitraminů, kterým se tvoří deriváty anilinu, substituované na uhlíku (Bamberger a Landsteiner, 1893). Dinitrofenylmethylnitramin na příklad podléhá působením kyseliny dusičné a kyseliny sírové přesmyku v trinitro-N-methylanilin:

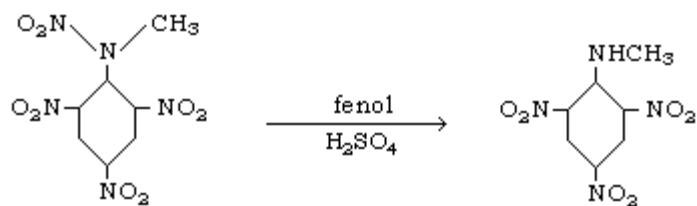


Hughes a Ingold (1952) se pokoušejí vysvětlit přesmyk tímto způsobem:



Tento přesmyk má velký význam při výrobě tetrylu a je o něm pojednáno při popisu výroby této látky.

Většina aromaticko-alifatických nitraminů podléhá denitraci při zahřívání s fenolem, zvláště za přítomnosti kyseliny sírové. Tetryl na příklad podléhá této reakci:

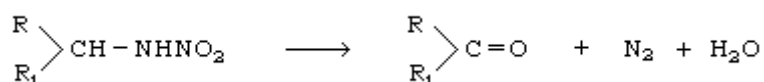


Nitraminy rozpuštěné v koncentrované kyselině sírové barví difenylamin modře.

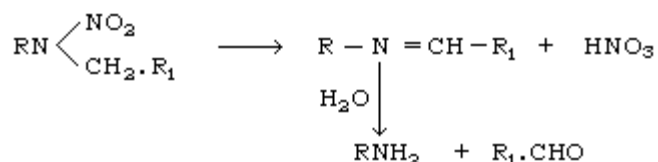
Kyselina sírová může způsobit v případě primárních nitraminů uvolnění kyseliny dusičné, což je však spojeno s hlubokým rozkladem látky. Podrobněji je o tom pojednáno v kapitole o nitroguanidinu (str. 32).

Nelze dosud dokázat, že sekundární nitraminy v přítomnosti kyseliny sírové uvolňují kyselinu dusičnou, která by byla činidlem nitrujícím fenol. Je však nutno připustit, že vlivem koncentrované kyseliny sírové se poruší vazby mezi atomy dusíku a odštěpí se nitračně působící nitroniový ion  $\text{NO}_2^+$ .

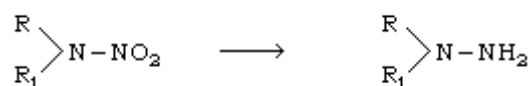
Většina primárních nitraminů odolává alkáliím. Některé primární nitraminy, na př. jednoduché alifatické nitraminy, se nerozkládají ani působením horkého 20%ního roztoku KOH (van Erp, 1895). Hantzsch a Metcalf (1896) zjistili, že kyselina N-nitraminoctová se rozkládá účinkem hydroxydu sodného. Podle Barrota, Gillibranda a Lambertona (1951) podléhá rozkladu většina primárních nitraminů působením roztoku obsahujícího 0,8-8 % NaOH při teplotě 95 °C. Reakce probíhá podle tohoto schématu:



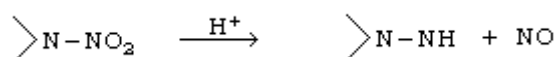
Nutná koncentrace louhu závisí na vlastnostech zbytků R a R<sub>1</sub>. Čím jsou tyto zbytky elektrofilnější, tedy čím má nitramin kyselejší charakter, tím snadněji tato reakce probíhá. Sekundární nitraminy se rozkládají působením vodného roztoku NaOH. Koncentrace NaOH a reakční podmínky jsou různé podle typu látky. Reakce probíhá (van Erp a Franchimont, 1895) podle tohoto schématu :



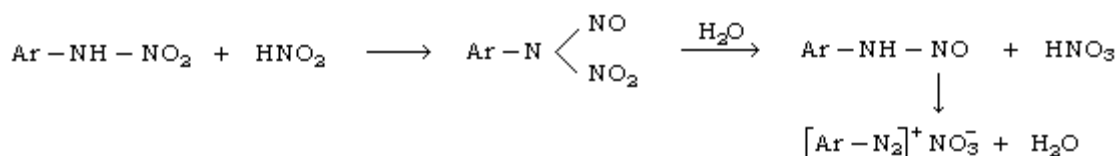
Redukcí nitraminů vznikají v závislosti na podmínkách rozmanité produkty. Energická redukce může vést k roztržení vazeb mezi atomy dusíku za vzniku aminu a amoniaku. Mírnější redukční činidla dávají různé produkty, mezi nimi deriváty hydrazinu, na př.



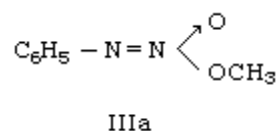
Uvedená redukce může proběhnout i kvantitativně a lze jí proto využít pro analytické účely. Podle Lehmstedta a Zumsteina lze použít redukce Schulzovy-Tiemanovy ( $\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$ ), nebo redukce podle Lungeho ( $\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). V obou případech probíhá reakce takto:



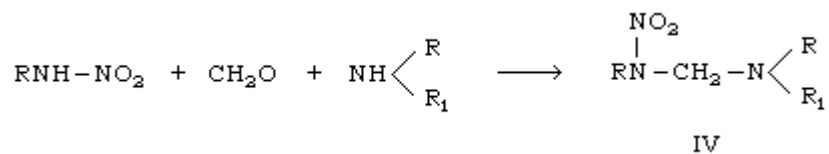
Charakteristická je reakce primárních aromatických nitraminů s kyselinou dusitou, která vede ke vzniku diazoniumitrátu (Bamberger, 1897). Podle Stevensa (1951) je tato reakce též redukční reakcí, mající pravděpodobně tento průběh:



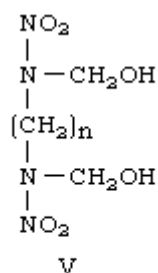
Primární aminy dávají účinkem diazomethanu N-methylderiváty nebo O-methylderiváty. Methylnitramin tedy přechází v dimethylnitramin a fenylnitramin se mění ve fenyl-O-methylnitramin:



Již Franchimont (1910) zpozoroval, že primární nitraminy reagují podobně jako nitroparafiny s formaldehydem a sekundárními aminy (na př. piperidinem). V tomto případě vznikají aminomethylnitraminy (IV) :

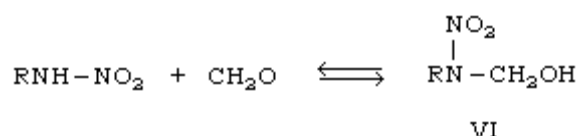


V poslední době bylo zjištěno (Woodcock, 1949), že se mohou přechodně tvořit hydroxymethylsloučeniny, na př. typu V, což jsou dinitraminy:



(n = 1, 3 nebo 4)

Podle Lambertona a spolupracovníků (1949) se ve vodném roztoku formalinu ustálí rovnovážný stav :



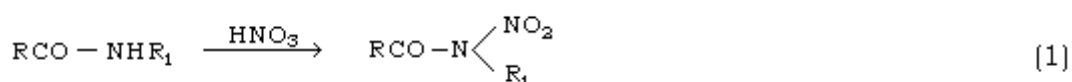
Hydroxymethylderivát VI je však stálejší v kyselém prostředí. V neutrálním prostředí je rovnováha posunuta silně doleva.

## Příprava nitraminů

Nitraminy a nitramidy vznikají různými způsoby podle struktury nitrovaného aminu a amidu. Používá se přímé i nepřímé nitrační metody.

### Přímá nitrace

Přímá nitrace bezvodou kyselinou dusičnou (v praxi 98 %ní) může být nejsnadnější u monosubstituovaných N-alkylamidů. V tomto případě vzniká **sekundární nitramid** :



Na této reakci je založena jedna z metod nepřímé nitrace primárních aminů. Amin se acyluje - vzniká primární amid, který se nitruje podle reakce (1). Potom se nechá proběhnout, hydrolysa vedoucí k odštěpení acylu. Podrobně bude postup probrán na str. 26.

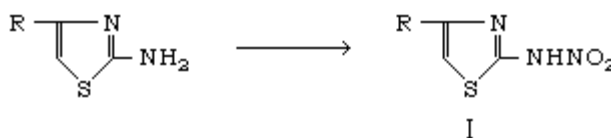
Reakce (1) se všeobecně nedaří u amidů nesubstituovaných na dusíku, tedy primárních. Tyto aminy se během nitrace většinou rozkládají. Rovněž alifatické primární aminy podléhají rozkladu působením koncentrované kyseliny dusičné.

Komplikovaným rozkladným procesům při působení kyseliny dusičné podléhají stejně aromatické primární aminy. Výjimkou jsou aminoderiváty anthrachinonu, u nichž dochází k nitraci aminoskupiny přímým působením nitrační směsi, což pozoroval již Scholl (1904). Scholl uvádí toto schema nitrace  $\beta$ -aminoanthrachinonu:

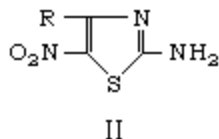


Také Čičibabin (1915) předpokládal, že podobným způsobem se nitrují aminoderiváty pyridinu. Na př.  $\alpha$ -aminopyridin přechází působením směsi kyseliny dusičné a sírové na  $\alpha$ -nitraminopyridin.

Ganapathi a Venkataraman (1945) zjistili, že aminothiazol a jeho homology se nitrují podobně dvojnásobným přebytkem nitrační směsi:



Kromě sloučeniny (I) vzniká, použije-li se stechiometrického množství  $\text{HNO}_3$ , určité množství sloučeniny nitrované na jádře (II) :



Jak ukázaly další výzkumy Wrighta a spolupracovníků (1955), vzniká sloučenina II také při působení nitrační směsi, obsahující 10-30% vody, na aminothiazol.

Nitrace sekundárních aminů výše uvedeným způsobem probíhá převážně podle tohoto schématu:



Je nutno uvážit, že přechod skupiny  $>\text{NH}$  v  $>\text{N-NO}_2$  není vždy možný. Již Franchimont a Dubsky (1916) upozornili, že skupina  $>\text{NH}$  nemůže být znitrována, má-li imidový charakter (na př.  $-\text{CO-NH-CO}-$ ), kdežto stejná skupina amidového charakteru (na př.  $-\text{CO-NH-CH}_2$ ) se nitrovat dá. Wright (1948) dokázal, že se aminy slabě zásaditého charakteru se skupinou  $>\text{NH}$  (na př. ve formě  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2$ ) dají snáze nitrovat než silné zásady s touto

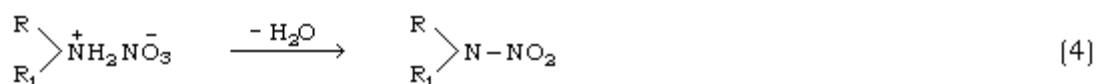
skupinou. Silné zásady vyžadují k nitraci přídavek katalysátoru (na př.  $\text{ZnCl}_2$  nebo  $\text{HCl}$ , o čemž bude pojednáno dále), kdežto slabé zásady se mohou nitrovat bez přídavku katalysátoru. Poměrně snadno se na příklad nitrují aminy vzorce  $\text{R-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-R}$ , kde R je CN, COOH nebo  $\text{CONH}_2$ , tedy aminy s oslabenou alkalitou.

V některých komplikovanějších případech se nitrují sekundární aminy nitračními směsmi. Na příklad dinitrát diethanolnitraminu (DINA) se může připravit působením směsi kyseliny dusičné, acetanhydridu a chloridu zinečnatého na diethanolamin (podrobněji viz na str. 40).

Některé aminy podléhají přímé nitraci, spojené s tzv. nitrolysou. Nitrace je v tomto případě provázena částečnou degradací - roztržením vazeb mezi uhlíkem a dusíkem (str. 21).

### Nepřímá nitrace

**Nitrace "dehydratací" dusičnanu aminu.** Methody se často používá k nitraci primárních aminů (3), a to na př. k přípravě nitroguanidinu, nitromočoviny atd., i aminů sekundárních (4):



Bamberger a Kirpal (1895) připravili tímto způsobem dimethylnitramin a nitropiperidin, avšak s malými výtěžky. Jako činidla pohlcujícího vodu použili acetanhydridu.

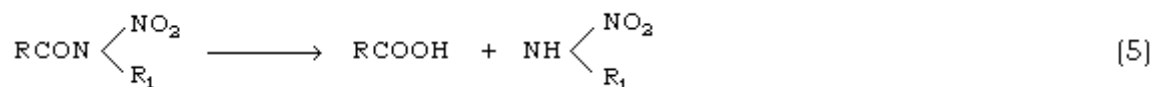
Wright se spolupracovníky (1948) dokázali, že výtěžky nitraminů lze výhodně zvětšit přídavkem chloridu zinečnatého nebo chlorovodíku do acetanhydridu. Dimethylamin dává za těchto podmínek dimethylnitramin s výtěžkem 65 %. Není vyloučeno, že podstatou působení těchto příměsí je to, že chlorid zinečnatý nebo  $\text{HCl}$  zmenšují zásaditost aminu a tak usnadňují substituci nitroskupiny podle výše uvedeného principu (str. 19).

Jiný způsob "dehydratace" alkylaminnitrátu je založen na působení koncentrované kyseliny sírové. Je to technická metoda výroby primárních nitraminů typu nitroguanidinu (str. 36).

**Nitrace primárních aminů pomocí acylace.** Podle této metody se primární amin acyluje zavedením acetylové nebo oxalylové skupiny, načež se

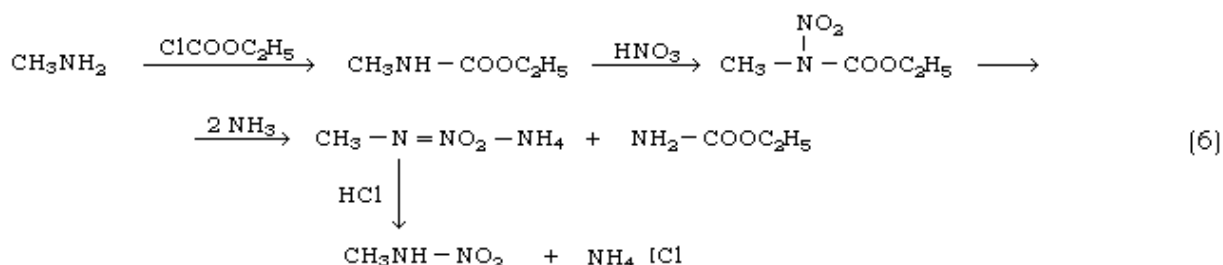


takto připravený sekundární amid nitruje podle reakce (1) (str. 18). Po znitrování se alkalickou hydrolysou získá primární nitramin:

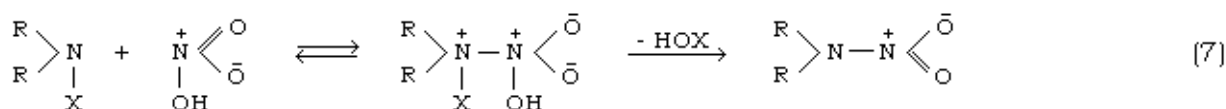


Často se používá cesty přes urethany tak, že se na primární amin působí esterem kyseliny chlormravenčí. Utvořený N-substituovaný urethan se nitruje, probíhá substituce volného N-vodíku na dusíku. Pak se alkalicky hydrolysuje, takže produktem je sůl primárního nitraminu a zásady. Okyselením se uvolní nitramin.

Příkladem tohoto typu reakcí může být nitrace methylaminu podle Franchimonta (1894) (6):

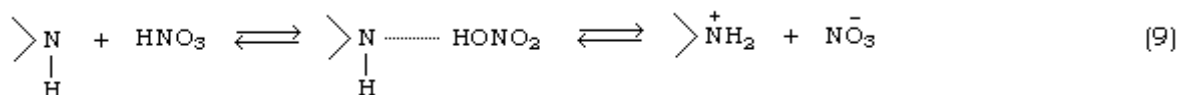
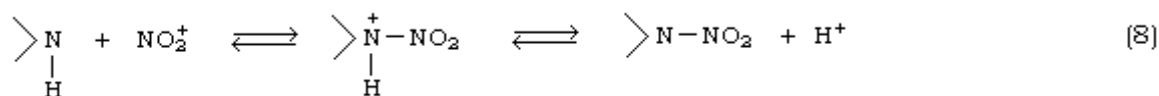


Mechanismus nitrace aminů není dosud dostatečně známý. Wright (1948) předpokládá, že nitrace aminů a pravděpodobně i sekundárních amidů je provázána tvorbou přechodných komplexů aminu s kyselinou dusičnou. Tvoří se pravděpodobně vazby N-N, načež následuje ztráta HOX (7):



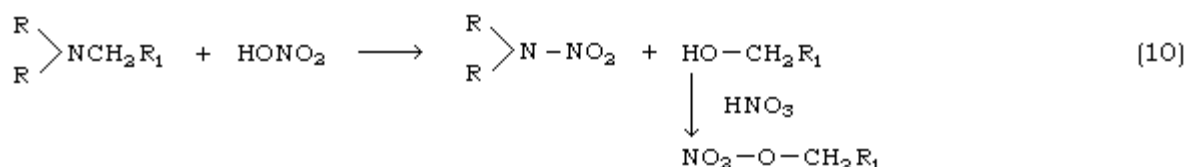
X v reakcích katalysovaných chloridem zinečnatým je chlor a v nekatalysovaných vodík.

Závadou tohoto schématu je to, že v reakci není přihlíženo k úloze nitroniového iontu ( $\text{NO}_2^+$ ), který má v těchto reakcích velký význam, jak bylo vyloženo v kapitole o teoriích nitrace (díl.I). Proto navrhuje Lambertson (1951) jiná schémata, která se zdají správnější. Podle schématu (8) vzniká nitramin, podle schématu (9) sůl kyseliny dusičné:

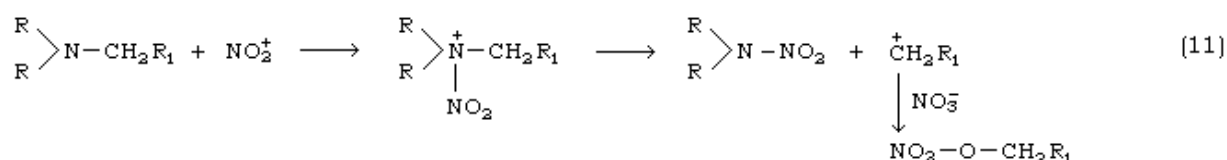


U silných, obtížně se nitrujících zásad převažuje reakce (9). Lambertson současně upozornil na zvratnost reakce. Je jisté, že takové nitraminy jako nitroguanidin a nitrourethany působí v prostředí kyseliny sírové nitračně. Chovají se tedy tak, jakoby uvolňovaly nitroniový ion nebo molekulu kyseliny dusičné.

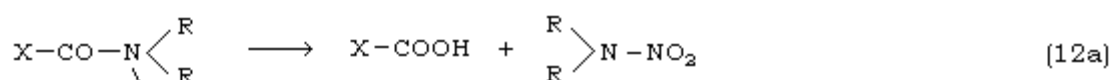
**Nitrace nitrolysou.** Pod pojmem nitrolysy se obvykle rozumí nitrační proces, při kterém současně dochází k roztržení vazby C-N a tvoří se nitramin s alkoholem, který potom podléhá esterifikaci (10) :



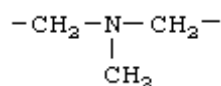
Nitrolysa může probíhat též bez vytvoření alkoholu, podle schématu (11). Ester kyseliny dusičné vzniká kromě toho působením iontů  $\text{NO}_3^-$  na volný alkylový kation:



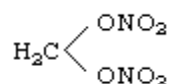
Podle těchto schémat může vést nitrace na př. amidu k nitraminu nebo též k nitramidu podle reakce (12a) nebo (12b):



Reakce vzniku hexogenu nitrací hexamethylentetraminu, který obsahuje vazby



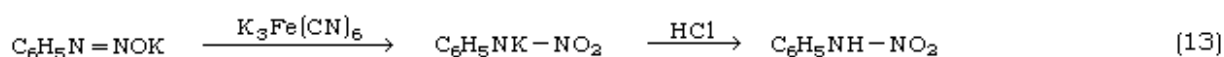
je též nitrolytickou reakcí. Vedle hexogenu se zde tvoří nitrát alkoholu - methylen glykoldinitrát



jako zplodina po roztržení jedné ze tří vazeb mezi každým dusíkem a uhlíky.

### Další způsoby přípravy nitraminů

Některé nitraminy lze připravit bez přímého působení kyseliny dusičné na aminy. Klasickým příkladem je tzv. proces E přípravy hexogenu, při němž nitramin vzniká dehydratací směsi paraformaldehydu s dusičnanem, tedy bez užití aminu a kyseliny dusičné (podrobněji viz na str. 92). Chceme-li připravit nitramin s neznitrovaným aromatickým kruhem, snadno se nitrujícím působením kyseliny dusičné, můžeme použít metody založené na oxydaci diazoniových sloučenin (13):



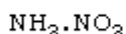
### Nitraminy jako výbušiny

Nitraminy se liší od nitrolátek poněkud lepší kyslíkovou bilancí a větším množstvím plynných zplodin při výbušné přeměně, protože skupina  $>\text{N}-\text{NO}_2$  dává dvojnásobný objem plynů než skupina  $=\text{C}-\text{NO}_2$ . Nitraminy však mají horší kyslíkovou bilanci než estery kyseliny dusičné.

Vzhledem ke svému účinku jsou zařazeny uprostřed mezi nitrolátkami a dusičnými estery. Střední místo zaujímají též jejich další vlastnosti, totiž chemická stabilita a citlivost k nárazu a tření.

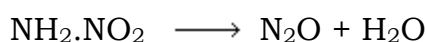
## ALIFATICKÉ NITRAMINY A NITRAMIDY

Nitramin (nitramid)



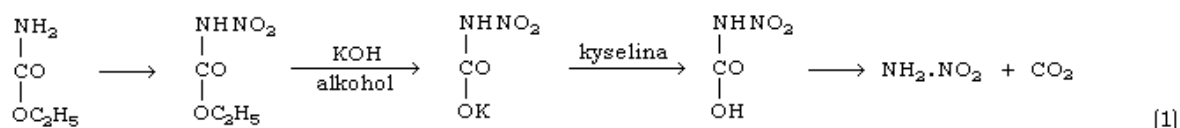
bod tání 72-73°C (za rozkladu)

Nejjednodušší nitramin je již výbušinou, avšak z různých důvodů nemůže mít praktický význam. Hlavním důvodem je jeho velká reaktivita, která je příčinou nevyhovující chemické stability. Tato látka se rozkládá již při teplotě tání. Za normální teploty se zvolna rozkládá za vývinu kysličníku dusného a vody:



Ve vodném roztoku dochází k rozkladu při zahřátí na 60 - 65 °C. Při styku s koncentrovanou kyselinou sírovou se tato látka rozkládá výbušně.

Nitramin se připravuje rozkladem nitrourethanu (1):



Nitramin je přechodným produktem rozkladu důležité výbušiny - nitroguanidinu. Nachází se též v roztoku nitromočoviny ve vodě nebo v kyselině sírové (Davis a Blanchard, 1929).

Soudí se, že roztok dusičnanu amonného v přebytku koncentrované kyseliny sírové obsahuje též nitramin jako produkt dehydratace této soli:



Davis a Abrams (1925) uvádějí tento experimentální důkaz: Zahřeje-li se roztok dusičnanu amonného na 150 °C, neprchá kyselina dusičná, ale uvolňuje se kyslíčnick dusný, vznikající pravděpodobně rozkladem nitraminu. Udržíme-li však roztok delší dobu při teplotě 90-120 °C, uniká kyselina dusičná. Autoři předpokládají, že se slučuje voda s nitraminem podle rovnice (3):



## Methylnitramin



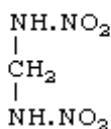
bod tání 38 °C

Methylnitramin je silnou výbušinou, silnější než tetryl, ale slabší než hexogen. Nemá však praktického významu, protože jeho výroba je příliš nákladná. Vyžaduje totiž převedení methylaminu v urethan a urethanu v nitroderivát; hydrolysou pak vzniká methylnitramin. Hydrolysou dinitrodimeyloxamidu (str. 39) ve vodě vzniká též methylnitramin.

Methylnitramin se snadno rozpouští ve vodě, alkoholu, chloroformu, benzenu, těžko v etheru. Methylnitramin je silnou kyselinou, tvořící snadno soli, které jsou rovněž výbušné. Nerozkládá se varem ve vodě ani v alkalickém prostředí. Destiluje za rozkladu, při čemž se tvoří dimethylnitramin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$  (s bodem tání 57 °C), methylalkohol, kyslíčnick dusný a řada jiných zplodin.

Methylnitramin podléhá výbušnému rozkladu při styku s koncentrovanou kyselinou sírovou. Vzniká též při působení anilinu na tetryl, při čemž se tvoří derivát difenylaminu (str. 51). Methylnitramin reaguje s pikrylchloridem za vzniku tetrylu. Tímto způsobem byla dokázána struktura tetrylu (str. 43).

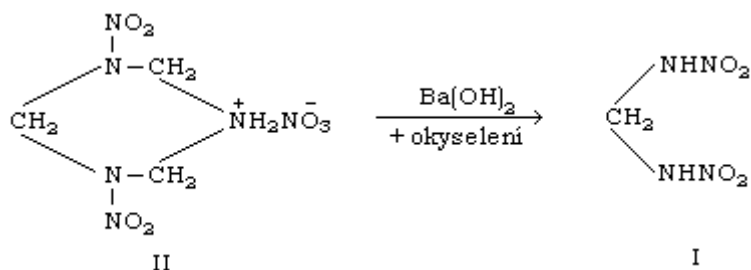
### Methylendinitramin



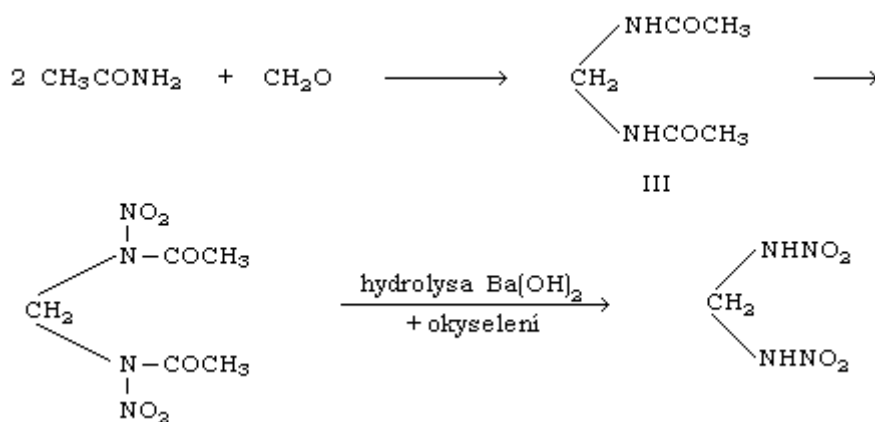
bod tání 101 °C

I

Tuto látku isoloval jako barnatou sůl Hirst se spolupracovníky, když studovali průběh nitrace hexamethylentetraminu na hexogen. Zjistili, že produktem rozpouštění hexamethylentetraminu v kyselině dusičné při teplotě -40 °C je produkt II, který působením hydroxydu barnatého podléhá hydrolyse. Tvoří se barnatá sůl methylendinitraminu, ze které lze získat volný nitramin:



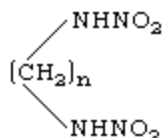
Brian a Lambertson (1949) syntetisovali methylendinitramin z methylenbis-acetamidu (III):



Touto syntesou byla potvrzena struktura, methylendinitraminu.

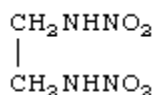
Methylendinitramin se rozkládá účinkem silných kyselin a silných alkálií. Při pH kolem 1,0 a kolem 10,0 je však poměrně stálý, ale rozkládá se snadno při pH 3 ÷ 8, při čemž maximální rychlost rozkladu je při pH 5,4 (Lamberton a jiní, 1949). Rozklad je provázen vývinem kysličníku dusného a formaldehydu.

Mnohem stálejší jsou homology methylendinitraminu, mající strukturu



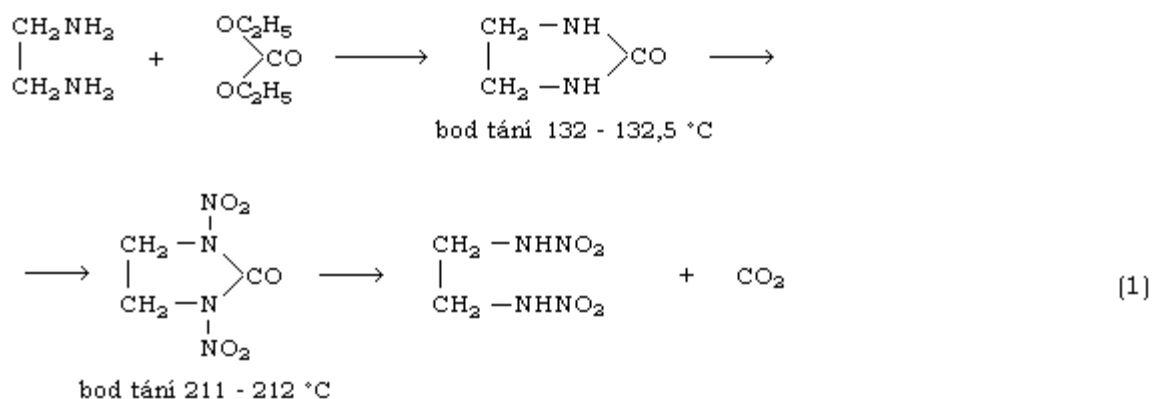
Isomer methylendinitraminu - methylendiisonitramin (ve formě sodné soli) - připravil Traube (1898) působením kysličníku dusnatého na aceton za přítomnosti alkoholátu sodného. Urbaňski a Zacharewicz (1932) dokázali, že lze tuto látku připravit také za použití paraldehydu místo acetonu. Struktura isonitraminové skupiny není dosud vyjasněna; píšeme ji sumárním vzorcem  $-\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ , a proto dáváme methylendiisonitraminu vzorec  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$ . Obširněji se pojednává o této látce a jejích solích, které mají podle Urbaňského vlastnosti třaskavin, na str. 163.

## Ethylendinitramin



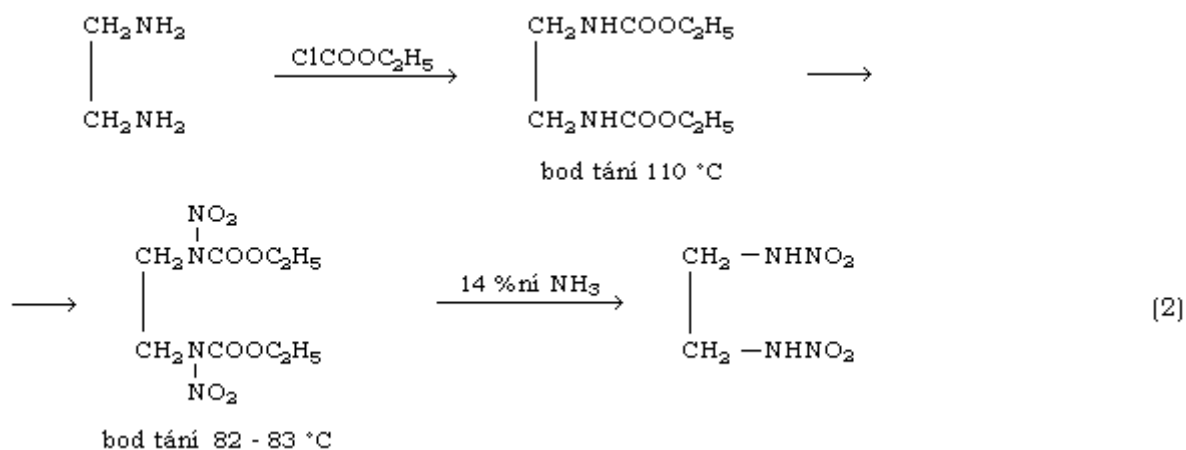
bod tání 175 - 176 °C

Ethylendinitramin (EDNA, haleite) připravili Franchimont a Klobbie (1888) nitrací ethylenmočoviny (2-imidazolidonu) směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou. Podle Schweitzera (1950) se ethylenmočovina připravuje působením močoviny na ethylendiamin za teploty 110 °C (na počátku), až 240 - 250 °C (ke konci) s kvantitativním výtěžkem. Reakcí močoviny s ethylenglykolem při teplotách od 160 do 240 °C se dosahuje 55 %ního výtěžku nebo podle Bachmanna (1950) vzniká ethylenmočovina v 60 %ním výtěžku při působení ethylkarbonátu na ethylendiamin. Hydrolysou takto vzniklé dinitroethylenmočoviny vzniká ethylendinitramin. Podle Bachmanna se provádí nitrace směsí kyseliny dusičné s acetanhydridem.



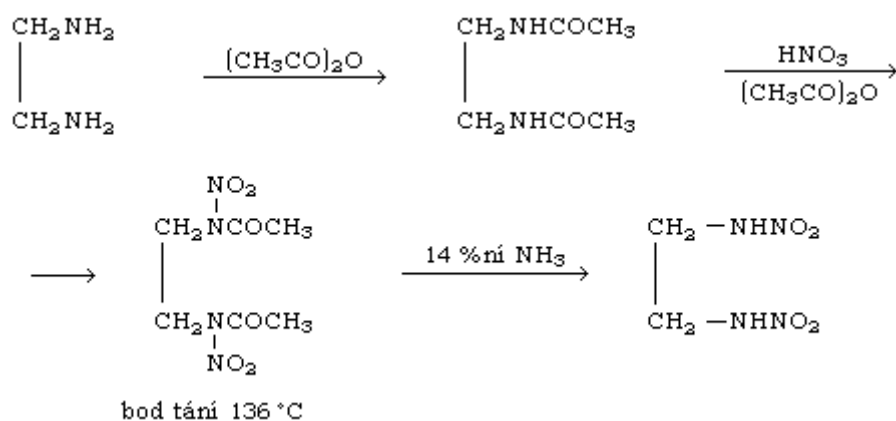
Dinitroethylmočovina je velmi nestabilní a zahříváním ve vodě snadno podléhá hydrolyse.

Jiná metoda přípravy ethylendinitraminu (též Franchimont a Klobbie 1888) je založena na působení esteru kyseliny chlormravenčí na ethylendiamin a na přímé nitraci produktů této kondensace 98 %ní kyselinou dusičnou. Bis-urethan se po znitrování hydrolysuje roztokem amoniaku (asi 14 %ním) při teplotě kolem 90 °C.



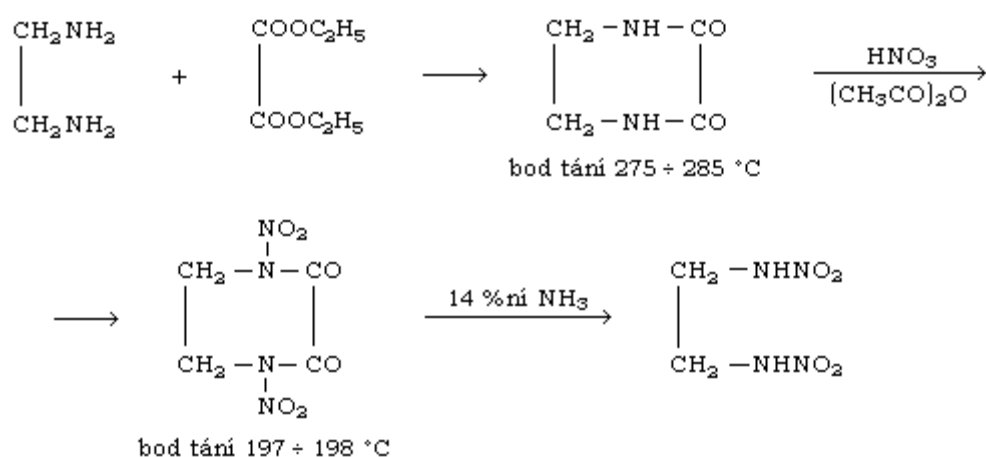
Druhá z těchto metod dává podle Bachmanna a spolupracovníků (1950) lepší výtěžky (87 %, počítáno na použitý ethylendiamin).

Podle Bachmanna a spolupracovníků (1950) můžeme též připravit v dobrém výtěžku ethylendinitramin z ethylendiaminu přes diacetylethylendiamin (ethylen-bis-acetamid). Nitrace diacetylethylendiaminu vyžaduje použití směsi kyseliny dusičné (98 %ní) a acetanhydridu:



Zajímavé je, že ethylen-bis-acetamid (již dříve připravený Franchimontem a Dubským, 1911) se nenitruje samotnou kyselinou dusičnou nebo nitrační směsí. Produkt nitrace snadno podléhá hydrolyse působením 30 %ního roztoku NaOH nebo 15 %ního roztoku NH<sub>3</sub> za normální teploty.

Tento autor též podal vysvětlení, že ethylen-dinitramin lze připravit podobným způsobem z ethylen-diaminu a ethyloxalátu přes přechodný ethylenoxamid :



Ethylenoxamid připravil již dříve Alphen (1935). Nenitruje se samotnou kyselinou dusičnou (98 %ní) ani směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou.

Ethylen-dinitramin se technicky připravuje tímto způsobem: 1 díl ethylenmočoviny se přidá za teploty pod 10 °C do 10 dílů nitrační směsi tohoto složení:

HNO<sub>3</sub> . . . . . 15,4 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 74,0 %

H<sub>2</sub>O . . . . . 10,6 %

Po přidání poslední dávky ethylenmočoviny se roztok vlije do vody s ledem. Vyloučená dinitroethylenmočovina se odsaje, důkladně se promyje vodou a



vnese se do vroucí vody. Při hydrolyse se uvolňuje kysličník uhličitý. Zahřívání pokračuje tak dlouho, dokud se uvolňuje plyn. Potom se roztok ochladí. Ethylendinitramin se vyloučí ve formě lesklých krystalků, které se po odsátí promývají studenou vodou a suší se při teplotě 50 °C.

Hale (1935) navrhl použít ethylendinitraminu jako trhaviny. Ethylendinitramin má tvar bílých krystalů kosočtverečné soustavy o spec. váze 1,75 g/cm<sup>3</sup>. Rozpustnost je uvedena v tab. 1.

Tabulka 1

### Rozpustnost ethylendinitraminu

Teplota, °C	Rozpustnost ve 100 g	
	vody	95 %ního alkoholu
25	0,3	1,25
50	1,25	3,45
75	4,95	10,1
95	16,4	-

Ethylendinitramin se nerozpouští v etheru, ale je rozpustný v nitrobenzenu a dioxanu. Není hygroskopický. V atmosféře nasycené vodní parou pohlcuje za normální teploty 0,01 % vlhkosti.

Ethylendinitramin je silnou kyselinou a snadno tvoří soli. Draselnou sůl je možno rekrystalovat z alkoholu. Soli stříbra a olova jsou velmi citlivé k nárazu (citlivost řádu třaskavé rtuti), nepatří však mezi třaskaviny. Ethylendinitramin nemá zjevné toxické vlastnosti.

Chemicky je poměrně stabilní a rozkládá se pouze nepatrně při dlouhodobém vaření ve vodě. Zahřívání se zředěnou kyselinou sírovou

způsobuje rozklad za uvolnění kysličníku dusného, acetaldehydu a ethylenglykolu.

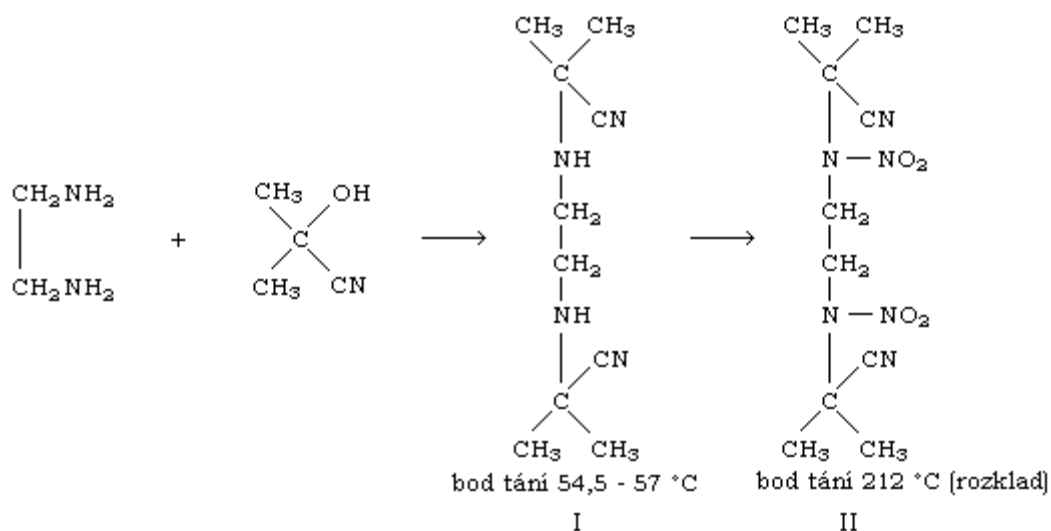
Hale (1935) udává jako teplotu vzbuchy ethylendinitraminu 180 °C, tedy hodnotu stejnou jako u nitroglycerinu. Při zahřívání na teplotu 120 °C je stabilita stejná jako u tetrylu.

Ethylendinitramin je výkonnou výbušinou:

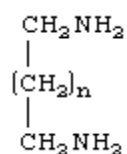
výbuchové teplo	1276 kcal/kg
specifický objem plynů, $V_0$	908 l/kg
detonační rychlost při hustotě 1,55 g/cm <sup>3</sup>	7750 m/s

Tato látka má dosti neobvyklé a výhodné výbušinářské vlastnosti. Ve srovnání s tetrylem je účinnější, avšak méně citlivá k nárazu (citlivost stejná jako u kyseliny pikrové). Silně kyselý charakter omezuje její praktické použití, čímž připomíná kyselinu pikrovou. Ethylendinitramin byl ve Spojených státech zaveden pod názvem "haleite" jako vojenská výbušina. Spojené státy používaly za druhé světové války popsané výrobní metody podle rovnice (1).

Řadu nových nitraminů - derivátů ethylendiaminu - připravil Picard a Meen (1952). Působili acetonkyanhydrinem na ethylendiamin a jeho analogy (na př. diethylentriamin atd.) a pak nitrovali získané produkty směsí kyseliny dusičné s acetanhydridem. V přítomnosti 4 %  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{HCl}$  nebo  $\text{ZnCl}_2$  se při nitraci dosahuje výtěžku až 76 %. Nejjednodušším příkladem sloučeniny je produkt (II), připravovaný těmito reakcemi:



### Vyšší homology ethylendinitraminu

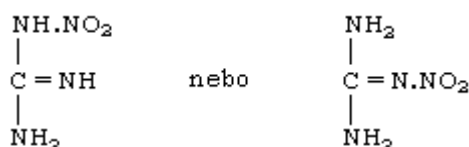


Jsou to krystalické látky s těmito body tání:

při	n = 3	69 °C
	n = 4	163 °C
	n = 5	60 °C

Výbušinářské vlastnosti těchto látek nebyly dosud prozkoumány.

### Nitroguanidin



bod tání 232 °C nebo 257 °C  
(tautomerní formy)

Nitroguanidin připravil Jouselin (1877 - 1879) působením bezvodé kyseliny dusičné nebo kyseliny sírové na guanidinnitrát. Výroba nitroguanidinu působením kyseliny sírové byla zavedena jako průmyslová metoda. Na poněkud odlišném principu je založena metoda, kterou popisuje Marquoyrol a Lorientte (1917). Působí se bezvodou kyselinou dusičnou na guanidinsulfát, který se připravuje působením kyseliny sírové na dikyandiamid.

O nitroguanidin jako výbušinu je zájem již od počátku tohoto století. Byl navrhován jako složka různých směsí trhavin, na příklad do trojsložkových tavitelných směsí, které kromě nitroguanidinu obsahují dusičnan amonný a guanidinnitrát (tzv. albit). Před první světovou válkou se ve francouzských dolech používalo bleskovic plněných nitroguanidinem.

Nitroguanidin jako trhavina nenalezl širší použití. Značného významu nabyla tato látka teprve za druhé světové války, kdy se ve velké míře používalo bezplamenných a málo erosivních nitroglycerinových a

nitrodiethylenglykolových prachů s příměsí nitroguanidinu. Již Vieille (1901) upozornil na malou erosivitu nitroguanidinu jako složky bezdýmného prachu. Tím byl probuzen zájem o tuto látku jako složku střelivin. Z počátku však nedošlo k realizaci, protože nitroguanidin netvoří tuhý roztok s prachovým koloidem a jako látka nespojující se s koloidem způsobuje křehkost prachu (to se týká hlavně nitrocelulosového prachu). Recchi (1906) upozornil na možnost použití nitroguanidinu do zcela koloidního nitroglycerinového prachu, při níž nedochází ke ztrátě pružnosti a mechanické pevnosti. Tato myšlenka byla realizována teprve tehdy, když se zavedla výroba nitroguanidinu ze vzdušného dusíku, vycházející z kyanamidu, a když se začalo používat nitrodiethylenglykolu jako složky zcela koloidních prachů, protože takové prachy se vyznačují větší elasticitou a mechanickou pevností než prachy nitroglycerinové.

### **Fysikální vlastnosti**

Nitroguanidin existuje ve dvou krystalických formách,  $\alpha$  a  $\beta$ . Modifikace  $\alpha$  vzniká působením kyseliny sírové na guanidinnitrát a vyloučením produktu vodou. Krystaluje z vody ve formě dlouhých, poměrně pružných jehlic.

Modifikace  $\beta$  se tvoří sama nebo vedle určitého množství modifikace  $\alpha$ , připraví-li se nitroguanidin působením kyseliny dusičné na směs guanidinsulfátu a síranu amonného (vznikající při působení kyseliny sírové na dikyandiamid). Modifikace  $\beta$  krystaluje z vody ve formě tenkých, podlouhlých destiček. Rozpustí-li se modifikace  $\beta$  v kyselině sírové a vyloučí se vodou, vzniká modifikace  $\alpha$ . Obě modifikace tají při stejné teplotě. Různí autoři uvádějí různé body tání: 232 °C, 246 °C, 257 °C.

Obě formy se od sebe poněkud liší rozpustností ve vodě, při čemž jedna modifikace nepřechází v druhou. Při teplotě 20 °C a 100 °C je rozpustnost modifikace  $\alpha$  4,4 g/l a 82,5 g/l. V rozmezí uvedených teplot se lépe rozpouští modifikace  $\beta$ .

Problém přípravy nitroguanidinu ve formě jemného prášku je důležitý, protože pouze taková forma je vhodná do masы koloidního prachu (nitroglycerinového nebo nitrodiethylenglykolového). Rychlým ochlazením vodného roztoku  $\alpha$ -nitroguanidinu se sice získají drobné krystalky, avšak i ty jsou příliš velké pro použití do bezdýmného prachu. Dostatečného rozmělnění lze dosáhnout rozptýlením teplého roztoku na chlazený kovový povrch nebo ve věži, kterou protiproudě prochází studený vzduch, a dále krystalisací z roztoků, jež obsahují látky regulující velikost krystalů.

**Rozpustnost** nitroguanidinu v organických rozpouštědlech je omezená. Desvergues (1930) stanovil rozpustnost nitroguanidinu v různých rozpouštědlech - vodě, acetonu, methylalkoholu, ethylalkoholu ethylacetátu, etheru, benzenu, toluenu, pyridinu, chloroformu, chloridu uhličitým a sirouhlíku. Rozpustnost nitroguanidinu ve všech těchto kapalinách je nepatrná. Poměrně nejlepší je v pyridinu ( $\approx 1,750$  g/100 ml při 19 °C).

Nitroguanidin se rozpouští v koncentrovaných kyselinách za vzniku nestabilních solí. Údaje o rozpustnosti nitroguanidinu v kyselině sírové různých koncentrací publikoval Davis roku 1922 (tab. 2).

Tabulka 2

**Rozpustnost nitroguanidinu v kyselině sírové**

Koncentrace kyseliny sírové, %	Rozpustnost nitroguanidinu ve 100 ml kyseliny	
	při 0 °C	při 25 °C
45	5,8	10,9
40	3,4	8,0
35	2,0	5,2
30	1,3	2,9
25	0,75	1,8
20	0,45	1,05
15	0,30	0,55
9	0,12	0,42

T. Urbański a J. Skrzynecki (1936) studovali systémy obsahující nitroguanidin a zjistili dvojsložkové a trojsložkové eutektické směsi sestavené v tab. 3.

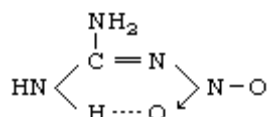
Tabulka 3

## Eutektické směsi obsahující nitroguanidin

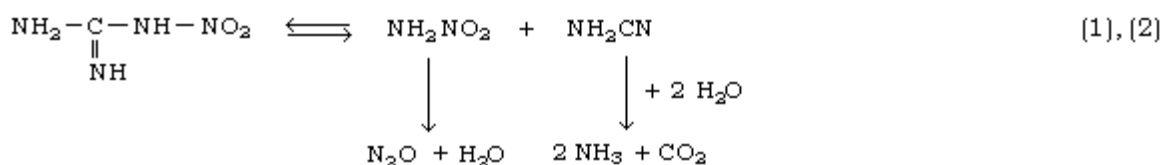
Složky	Obsah nitroguanidinu v eutektiku, %	Bod tuhnutí eutektika, °C
Nitroguanidin + amoniumnitrát	20	131,5
Nitroguanidin + guanidinnitrát	41	166,5
Nitroguanidin + guanidinnitrát + amoniumnitrát	17,5 a 22,5 % guanidinnitrátu	113,2

### Chemické vlastnosti

Jousselin (1877 -1879) navrhl pro nitroguanidin nesprávný vzorec C-nitrosloučeniny. Pelizzari (1891), Franchimont (1891) a Thiele (1892) pak dokázali, že jde o nitramin. Této látce se připisoval strukturální vzorec primárního nitraminu (str. 29), protože měla schopnost tvořit soli. Dříve byla známa pouze stříbrná sůl nitroguanidinu. Thiele (1892) a mnohem později Urbański, Kapuścinski a Wojciechowski (1935) připravili rtuťnatou sůl působením dusičnanu rtuťnatého na vodný roztok nitroguanidinu. S jinými kovy nitroguanidin netvoří soli. Barton, Ross a Wright (1951) vyslovili názor, že nitroguanidin má strukturu nitriminu (str. 30) a teprve vlivem alkálií přechází na nitramin. Kumler (1953) pak na základě měření dipólového momentu a disociační konstanty nitroguanidinu a jeho derivátů došel k závěru že nitroguanidin má spíše strukturu nitriminovou (což potvrdil i De Vries a Gantz, 1954). Průzkumem infračerveného absorpčního spektra zjistil Kumler (1954), že v nitroguanidinu a řadě jeho derivátů existuje vodíkový můstek:



Nitroguanidin má slabě alkalické vlastnosti; tím se vysvětluje, že podléhá hydrolyse při zahřívání s koncentrovanou kyselinou sírovou. Uvolňuje se kyslíčnick dusný a kyslíčnick uhličitý. Kyslíčnick dusný pravděpodobně pochází z hydrolysy nitraminu, kyslíčnick uhličitý z hydrolysy kyanamidu. Kyanamid dává při rozkladu též amoniak:



Hydrolysa v roztoku koncentrovanej kyseliny sírove probíhá též za normální teploty po uplynutí určité doby. Nitroguanidin se nevyloučí při zředění tohoto roztoku vodou.

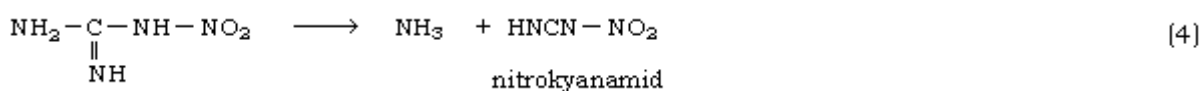
Čerstvě připravený roztok nitroguanidinu v kyselině sírove neobsahuje volnou kyselinu dusičnou, avšak za přítomnosti látek, které se snadno nitrují se chová tak, jako by ji obsahoval. Nitruje na příklad fenol, acetanilid a kyselinu skořicovou. Reaguje dále v nitrometru, kde se za přítomnosti rtuti uvolňuje kysličník dusnatý tak, jako v případě kyseliny dusičné. Proto lze v určitých případech používat roztoku nitroguanidinu v kyselině sírove jako nitrační směsi.

Vysvětluje se to tím, že nitramin pravděpodobně podléhá v přítomnosti těchto látek hydrolyse za vzniku kyseliny dusičné:



Rozklad nitroguanidinu působením amoniaku ve vodném roztoku probíhá též podle rovnice (1) a (2).

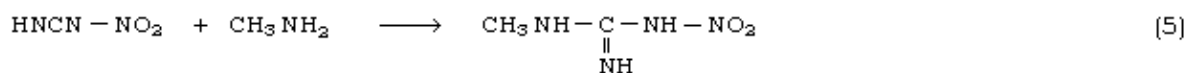
Nitroguanidin je velmi stabilní ve vodném roztoku, avšak při dlouhodobém vaření vzniká malé množství amoniaku, pravděpodobně rozkladem podle rovnice (4)



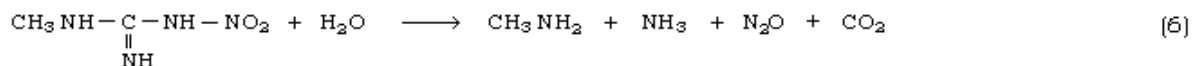
Vznikající amoniak způsobuje rozklad nitraminu, který se tvoří reakcí (1).

Rozklad podle rovnice (1) probíhá též při vaření nitroguanidinu ve vodném roztoku uhličitanu amonného. Rozkladem se uvolňuje kysličník dusný a amoniak. Amoniak reaguje s kyanamidem, který současně vzniká podle reakce (1), a získává se uhličitan guanidinu v téměř theoretickém výtěžku.

Nitroguanidin ve vodném roztoku podléhá za přítomnosti alifatických primárních aminů rozkladu podle rovnice (4), při čemž se uvolňuje amoniak, a nitrokyanamid reaguje s aminem za vzniku alkylnitroguanidinu, na př. N-methyl- N'-nitroguanidinu :

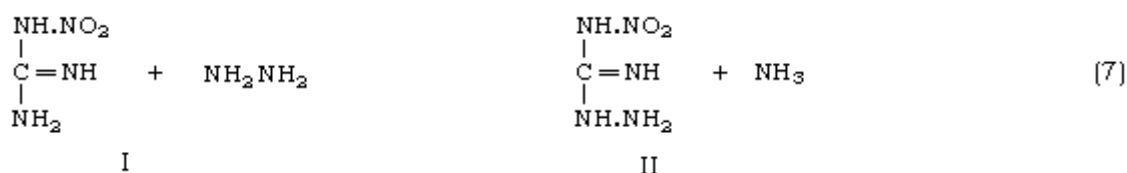


Jeho struktura byla dokázána tím, že tato sloučenina podléhá hydrolyse na amin a kysličník dusný (6):

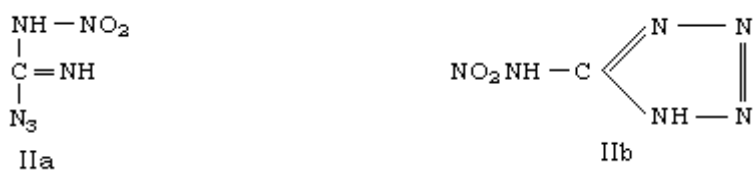


Reakce (6) svědčí o tom, že alkyl a nitroskupina v N-alkyl-N'-nitroguanidinu jsou vázány na různé atomy dusíku. Stejný N-alkyl-N'-nitroguanidin se připravuje nitrací alkyguanidinu (Davis a Elderfield, 1933).

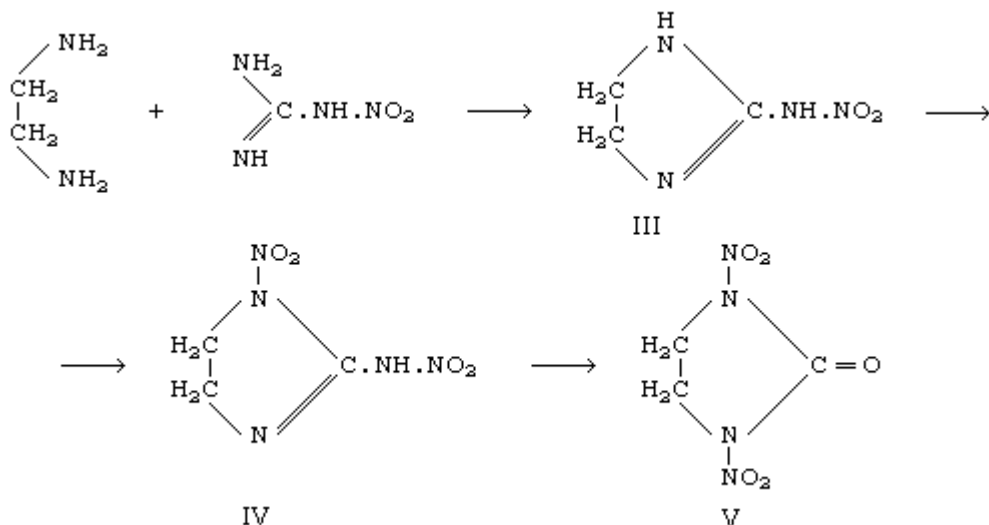
Nitroguanidin zahříváný s vodným roztokem hydrazinu [reakce (7)] dává N-amino-N'-nitroguanidin (II) (Phillips a Williams, 1928), bílou krystalickou látku s bodem tání 182 °C a se zřetelnými výbušinářskými vlastnostmi:



Látka II se mění působením kyseliny dusité při teplotě 0 °C v nitroguanylazid IIa nebo při teplotě 70 °C v nitroamintetrazol IIb (Lieber aj. 1951). Obě látky jsou výbušinami:



Působením diaminů, na př. ethylendiaminu, přechází nitroguanidin za uvolnění amoniaku v cyklické sloučeniny typu III. Ty se mohou dále nitrovat přes IV na cyklické nitramidy V (Mckay a Wright, 1948):





Produktom redukcie nitroguanidínu je najprv nitrosoguanidín a potom aminoguanidín či guanylhydrazín. Aminoguanidínu sa používa k výrobe tetrazénu (str. 150). Aminoguanidín sa mimo to uplatňuje v organickej chémii k príprave krystalických derivátov z aldehydov a ketonov, podobne ako semikarbazid tvorí semikarbazony.

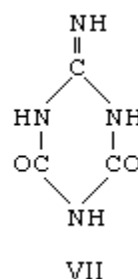
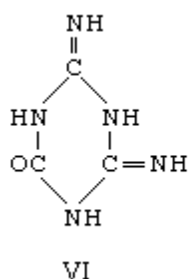
Nitroguanidín a nitrosoguanidín dáva s difenylaminom v roztoku koncentrovanej kyseliny sírove modravé zbarvenie. Nitroguanidín (podobne ako nitrosoguanidín) dáva okrem toho tieto charakteristické reakcie:

1. Do roztoku (asi 0,25 %ného) nitroguanidínu v studenej vode sa pridá niekoľko kvapiek nasyceného roztoku síranu železitoamonného a potom 24 %ný roztok NaOH. Po odsátí sedimentu má, roztok červené zbarvenie podobné fuchsínu.

2. Nitroguanidín sa rozpustí v zriedenej (asi 10%nej) kyseline octovej, za studena sa pridá zinkový prášok, po niekoľkých minútach sa filtruje a do filtrátu sa pridá 6 %ný roztok síranu meďnatého. Roztok nabýva intenzívne modrého zbarvenia. Varením sa zakalí, pri čomž uniká plyn a vylučuje sa kovová meď. Pridá-li sa miesto síranu meďnatého octan strieborný, vyloučí sa za varu kovové striebro.

### Výbušinárske vlastnosti

Nitroguanidín sa rozkladá počas tavenia, pri čomž uniká amoniak a vodná para a zostávajú tuhé produkty. Medzi produktmi rozkladu nitroguanidínu sa (podľa Davisa a Abramse, 1926) vyskytuje kyslíčnik dusný, kyanamid, melamin (z polymerácie kyanamidu), kyselina kyanatá (z rozkladu nitrokyanamidu), kyselina kyanurová (z polymerácie kyseliny kyanatej) a ammelín VI a ammelid VII (z kopolymerácie kyseliny kyanatej a kyanamidu) a z rozkladu týchto produktov kyslíčnik uhličitý, močovina, dusík, kyanovodík a kyan, akož i presne nedefinovateľné zlúčeniny melam, melem a mellon, obsahujúce pravdepodobne kondenzované triazinové kruhy:



Nitroguanidín je pri teplote pod bodom tavenia považovaný za stabilný - stabilnejší než estery kyseliny dusičnej; jeho stabilita sa blíži stabilitě aromatických nitrolátok.

Nitroguanidin jako výbušina vzbuzoval zájem od doby, kdy Vieille (1901) dokázal, že plyny z rozkladu nitroguanidinu jsou méně erodivní než plyny z rozkladu jiných výbušin stejného výkonu (tab. 4).

Tabulka 4

**Výbušinářské vlastnosti směsi obsahujících nitroguanidin**

Druh výbušiny	Náplň, g	Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	Erose, g	Síla, f
Nitroguanidin	3,90	2020	2,3	9 000
Trhací želatina	3,35	2460	31,4	10 000
Balistit s obsahem 57% nitroglycerinu	3,55	2450	24,3	10 000
Nitrocelulosový prach B7	3,55	2240	6,4	9 600

Vieille tvrdil, že malá erodivnost nitroguanidinu je způsobena nízkou výbuchovou teplotou. Patart (1904) stanovil pokusy v manometrické bombě hodnoty charakterisující nitroguanidin jako výbušinu:

výbuchová teplota, °C	907
kovolumen	1,60
síla, f	7140

Nízká výbuchová teplota byla takovým překvapením, že sám autor o správnosti měření pochyboval. Skutečně Muraour a Aunis (1920, 1930) spolehlivě dokázali, že výbuchová teplota nitroguanidinu je mnohem vyšší. Teplota, uvedená Patartem, je nízká, protože se tato látka obtížně spaluje a část navážky se neúčastní výbušné přeměny.

Na základě experimentálního měření složení zplodin a jejich specifického tepla v manometrické bombě uvádějí Muraour a Aunis tyto hodnoty:

výbuchová teplota, °C	2098
kovolumen	1,077
síla, f	9660

Urbański a Kapuściński (1936) stanovili hodnoty charakterisující výbušinářské vlastnosti nitroguanidinu (tab. 5 a 6).

Tabulka 5

Vliv lisovacího tlaku na hustotu nitroguanidinu

Tlak, kg/cm <sup>3</sup>	Hustota, g/cm <sup>3</sup>
220	1,13
345	1,28
695	1,40
1040	1,48
1385	1,52
1730	1,57
2080	1,61
2775	1,65
3465	1,69
4160	1,71
4855	1,75

Tabulka 6

## Detonační rychlost nitroguanidinu

Hustota nálože, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost (v kovové trubce 27/34 mm), m/s
0,80	4695
0,95	5520
1,05	6150
1,10	6440
1,20	6775
1,30	6195
1,40	3300
1,45	2640

Nitroguanidin patří k silným, ale těžko detonujícím výbušinám. Tím se vysvětluje značný pokles detonační rychlosti při zvětšení hustoty nálože.

Zjistilo se, že průměr nálože má značný vliv na detonační rychlost, což také charakterisuje těžko detonující výbušiny. Výbušina o hustotě 0,95 g/cm<sup>3</sup> v trubce vnitřního průměru 20 mm má detonační rychlost 4340 m/s.

Podle Urbaňského, Kapuścińského a Wojciechovského (1935) jsou soli nitroguanidinu - stříbrná a rtuťná - citlivější k nárazu než sám nitroguanidin. Nitroguanidin nevybuchuje na příklad nárazem kladiva 10 kg těžkého, dopadajícího z výšky 100 cm, kdežto rtuťná sůl vybuchuje při nárazu kladiva dopadajícího z výšky 12,5 cm.

### **Příprava nitroguanidinu**

Výrobní metoda, používaná v Německu za druhé světové války, je založena na dávkování guanidinnitrátu do reaktoru, v němž je předložena 98 %ní kyselina sírová. Během reakce se chlazením udržuje teplota na hodnotě max. 45 °C. Síran nitroguanidinu se tvoří velmi rychle. Nitroguanidin se pak vyloučí po vypuštění šarže z nitrátoru do zředovače. Ve zředovači je předložena voda ochlazená na 0 °C, matečný louh a prací vody. Suspence nitroguanidinu v 20 %ní-kyselině sírové se odstředí, produkt se promyje vodou a znovu se odstředí na obsah vlhkosti asi 25 %.

Surový kyselý nitroguanidin se rozpustí ve směsi horké vody s matečným louhem z předchozí krystalisace. Na 1 díl nitroguanidinu se použije 14 - 16 dílů rozpouštědla. Roztok se neutralisuje amoniakem, přefiltruje se a chladí se tak, že horký (asi 100 °C) se tlačí do evakuovaného aparátu, čímž se teplota roztoku sníží na 45°C. Vzniká krystalická suspence produktu, který se odstředí. Získá se tak nitroguanidin obsahující 6 % vody. Matečné louhy se vracejí do výroby.

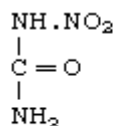
Nitroguanidin je drobně krystalický a je v této formě vhodný k výrobě prachu. Jiný tvar má nitroguanidin používaný jako trhavina. Má-li se ho použít k lisování, roztok nitroguanidinu se rychle odpařuje za sníženého tlaku, čímž vzniká jemně krystalický produkt.

Nitroguanidin určený k použití v tavitelné směsi s tritolem má tvar poměrně velkých, pravidelných krystalů. Proto se roztok nitroguanidinu s přídavkem ochranného koloidu nechává volně krystalovat.

Při uvedené metodě se na 100 kg vyrobeného nitroguanidinu spotřebuje 136 kg guanidinnitrátu a 300 kg 98 %ní kyseliny sírové.

Známe též jinou metodu přípravy nitroguanidinu - podle -Marqueyrola a Lorienta (1917). Podle Auberteina (1948) se zde nitroguanidin tvoří těmito operacemi: Dikyandiamid se zahřívá s 60%ní kyselinou sírovou při teplotě 150 °C. Vzniká guanidinsulfát, který se neisoluje, ale na reakční směs se působí přímo 30%ním přebytkem bezvodé kyseliny dusičné při teplotě 25 °C. Takto vyrobený nitroguanidin má bod tání 287 °C a výtěžek je 91 %ní.

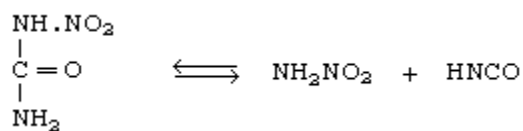
## Nitromočovina



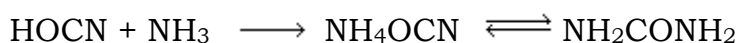
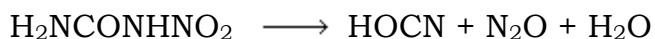
bod tání 159 °C [za rozkladu]

Nitromočovina se připravuje podobně jako nitroguanidin působením kyseliny sírové na nitrát močoviny. Výbušinářské použití této látky navrhly závody Badische Anilin und Soda-Fabrik roku 1915, avšak bez úspěchu, protože látka není dostatečně stálá. Ve vodě se rozkládá při teplotě málo nad 60 °C za uvolňování kyslíčnicku dusného.

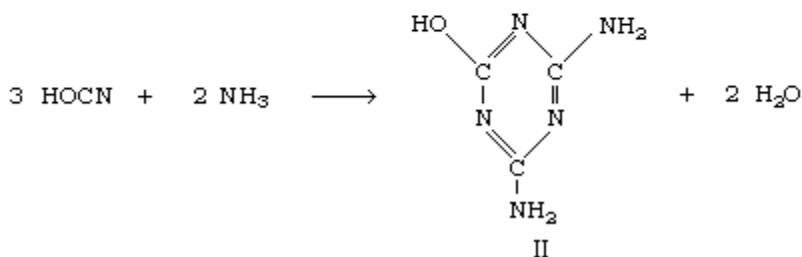
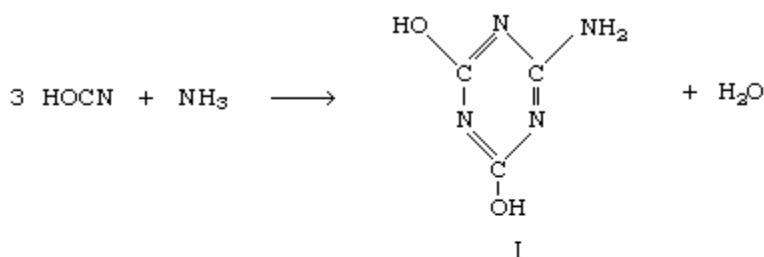
Davis a Blanchard (1929) zjistili, že roztok nitromočoviny ve vodě nebo v koncentrované kyselině sírové se hydrolysuje na nitramin a kyselinu kyanatou podle rovnice



Reakce je vratná; nitramin ve vodném roztoku se slučuje s kyselinou kyanatou a opět tvoří nitromočovinu. Nitromočovina se působením plynného amoniaku rozkládá. Podle Watta a Makoského (1954) probíhá reakce podle rovnic



Současně však může vznikající kyselina kyanatá reagovat s amoniakem za vzniku ammelidu (I, monoamidu kyseliny kyanurové) a ammelinu (II, diamidu kyseliny kyanurové):



Dále vzniká polymer sumárního vzorce  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_7)_n$ .

S kapalným amoniakem při teplotě  $-33^\circ\text{C}$  probíhá reakce pravděpodobně postupem uvedeným Davisem a Blanchardem.

Předpokládá se vznik nitraminu (rozkládajícího se na  $\text{N}_2\text{O}$  a vodu), resp. vznik močoviny z kyseliny kyanaté a amoniaku.

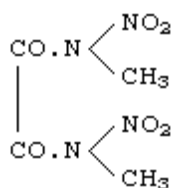
Působení amoniaku na nitromočovinu nevede ke vzniku nitroguanidinu.

Urbański, Kapuściński a Wojciechowski (1945) zjistili, že nitromočovina je silnější výbušinou než nitroguanidin. V olověném bloku dává výduť  $310 \text{ cm}^3$ .

Nitromočovina může jako primární nitramin tvořit soli. V literatuře jsou popsány tyto soli: draselná, stříbrná, rtuťná (Thiele a Lachman, 1890) a amonná (Hantzsch, 1908).

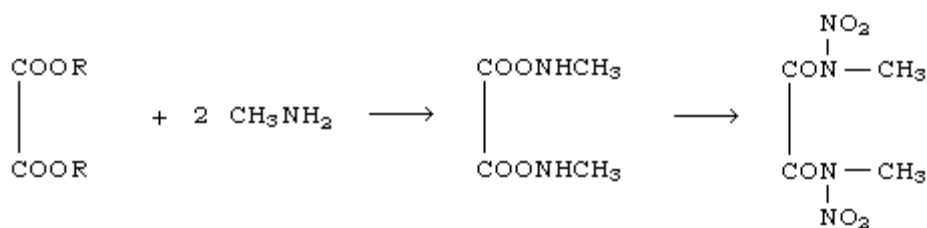
Urbaňski se spolupracovníky (1935 zjistili, že sůl stříbrná a rtuťnatá jsou mnohem citlivější k nárazu než sama nitromočovina, nemají však vlastnosti iniciátorů.

### Dinitrodimeyloxamid (MNO)



bod tání 124 °C

Tuto látku připravil Franchimont (1882 -1884, 1893) působením bezvodé kyseliny dusičné na N-dimeyloxamid, který vzniká snadno při působení methylaminu na meyloxalát nebo ethyloxalát :



Produkt nitrace dimeyloxamidu se rozpouští v kyselině dusičné a vyloučí se po vlití tohoto roztoku do vody. Rozkládá se působením koncentrované kyseliny sírové a vařením ve vodném roztoku amoniaku nebo hydroxydu barnatého, při čemž se tvoří příslušná sůl methylnitraminu. Dlouhodobé vaření ve vodě vede též k úplnému rozkladu sloučeniny, při čemž vzniká kyselina šfavelová a methylnitramin.

Kromě snadné hydrolysy se tato látka vyznačuje velmi dobrou chemickou stabilitou. Haid, Backer a Dittmar (1935) uvádějí, že dinitrodimeyloxamid

neuvolňuje kysličníky dusíku ani po 30denním zahřívání při teplotě 100 °C, podobně jako tritol a pentrit.

Urbaňski (1935) zjistil, že tato látka je málo citlivá k nárazu (nevybuchuje nárazem závaží těžkého 5 kg a dopadajícího z výšky 90 cm). Detonační rychlost dinitrodimehydroxamidu, měřená Urbaňskim v kovové trubce průměru 21 mm, je

při hustotě 0,87 g/cm <sup>3</sup>	5600 m/s
1,22 g/cm <sup>3</sup>	6440 m/s
1,33 g/cm <sup>3</sup>	7130 m/s

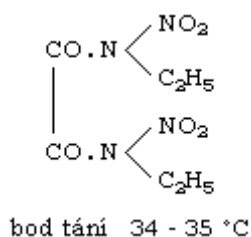
V olověném bloku dává výduť 370 cm<sup>3</sup>. Foulon (1932) uvádí, že litý dinitrodimehydroxamid detonuje rychlostí 8500 m/s.

Urbaňski (1935) studoval možnost použití této látky ve směsi s pentritem a kyselinou pikrovou ke snížení bodu tání těchto výbušin.

Dinitrodimehydroxamid tvoří s pentritem a s kyselinou pikrovou eutektické směsi:

s 37 % pentritu	bod tání 100,5 °C
s 45 % kyseliny pikrové	bod tání 78,6 °C

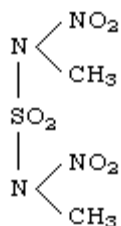
### Dinitrodiethyloxamid



Chemické vlastnosti této látky jsou v zásadě stejné jako u dimethylhomologu. Dinitrodiethyloxamid je však slabší výbušinou než dimethylderivát. K nárazu je málo citlivý (méně než tritol) a v olověném bloku dává výduť 220 cm<sup>3</sup>.

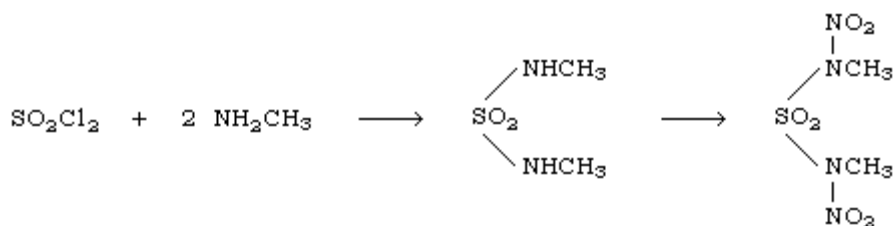
### Dinitrodimehydroxamsulfamid





bod tání 90 °C

Tuto látku připravil Franchimont (1883). Vycházel z dimethylsulfamidu, který se připravuje působením methylaminu na sulfurylchlorid

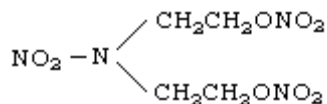


Nitruje se bezvodou kyselinou dusičnou ve velkém přebytku (10 dílů kyseliny na 1 díl sulfamidu). Produkt se vyloučí vylitím jeho roztoku v kyselině dusičné do vody.

Látka se těžko rozpouští ve vodě, mírně v chloroformu a benzenu, snadno v horkém alkoholu. Teplota vzbuchu je 160 °C.

Je to výkonná výbušina a byla doporučena Naoumem roku 1930. V olověném bloku dává výduť 395 cm<sup>3</sup>, řádově jako tetryl. Nevýhodou této sloučeniny je její velká citlivost k nárazu.

### **Dinitrát nitrodiethanolaminu, (DINA)**



bod tání 49,5 - 51,5 °C

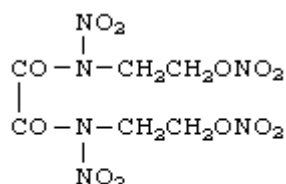
V období mezi první a druhou světovou válkou vzbudily určitý zájem dusičné estery aminoalkoholů a amidoalkoholů. Nejjednodušší byl produkt nitrace diethanolaminu, dinitrát nitrodiethanolaminu.

Způsob přípravy dinitrátu nitrodiethanolaminu popsal Wright se spolupracovníky (1948). Působil na diethanolamin směsí kyseliny dusičné s acetanhydridem za přítomnosti chlorovodíku jako katalysátoru. Místo

chlorovodíku lze použít jeho soli, např. chloridu zinečnatého. Výtěžky dosahují 90 %, ale bez katalysátoru jsou mnohem menší.

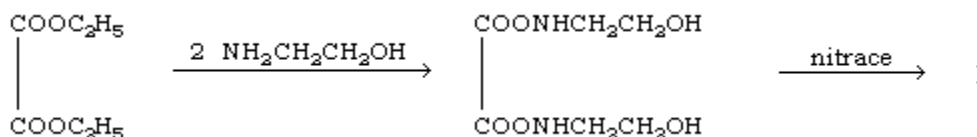
Tato látka je silnou výbušinou, blíží se výkonem nitroglycerinu. Želatinuje nitrocelulosu, takže může nahradit nitroglycerin v bezdýmnych praších.

### Dinitrát dinitrodi-(β-hydroxyethyl)-oxamidu (NENO)



bod tání 88 °C

Tuto látku připravil Herz (1932) a doporučil ji jako výbušinu. Připravuje se z esteru kyseliny šťavelové těmito reakcemi:



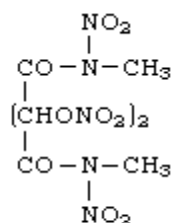
Výkon této sloučeniny je mezi pentritem a tetrylem, výduť v Trauzlově bloku 450 cm<sup>3</sup>.

Detonační rychlost podle Domaňského a Mieszkise (1939) je pro nálož o hustotě 0,93 g/cm<sup>3</sup> a průměru 10 mm v papírové trubici 5200 m/s (pentrit za stejných podmínek detonuje rychlostí okolo 6000 m/s).

Citlivost k nárazu je obdobná jako u tetrylu. Teplota vzbuchu je 165 až 170 °C. Chemická stabilita je poněkud menší než u tetrylu.

Přes své výhody se tato sloučenina neuplatnila, protože je příliš drahá.

### Dinitrodimethyldiamid dinitrátu kyseliny vinné

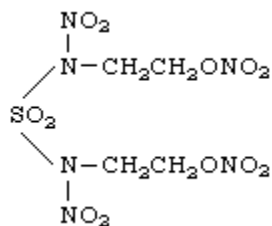


bod tání 114 °C (za rozkladu)

Připravil jej Urbański (1936) nitrací N,N'-dimethyldiamidu kyseliny vinné směsí kyseliny dusičné s acetanhydridem při teplotě nepřekračující -2 °C. Tato látka želatinuje nitrocelulosu.

Je to silná výbušina (na příklad detonační rychlost při hustotě 0,80 g/cm<sup>3</sup> průměru nálože 10 mm je 4060 m/s a výduť v olověném bloku dosahuje 390 cm<sup>3</sup>), avšak není dostatečně stabilní (teplota vzbuchu je málo vyšší než bod tání). Je velmi citlivá k nárazu, asi jako nitroglycerin.

### Dinitrát dinitrodi-(β-hydroxyethyl)-sulfamidu



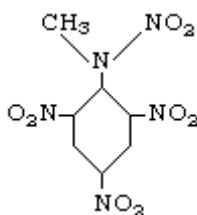
Herz (1932) popsal způsob přípravy této látky působením ethanolaminu na sulfurylchlorid a pak nitrací připraveného dihydroxyethylsulfamidu.

Vlastnostmi a výkonem je tato látka podobná již popsanému dinitrátu dinitrodi-(β-hydroxyethyl)-oxamidu.

## AROMATICKÉ NITRAMINY

Nejdůležitějším představitelem aromatických nitraminů je trinitroderivát fenylmethylnitraminu, tzv. tetryl.

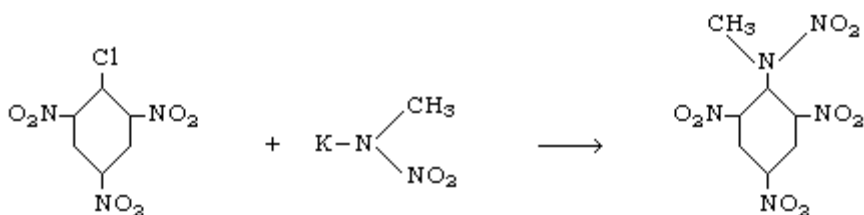
## Trinitrofenylmethylnitramin (tetryl)



Tetryl je široce používaná výbušina, známá též pod názvem *pyronite*, *tetrylit*, *tetralita* a CE (Composition Exploding - název používaný v Anglii). V literatuře se někdy uvádí též nesprávný název tetranitromethylanilin.

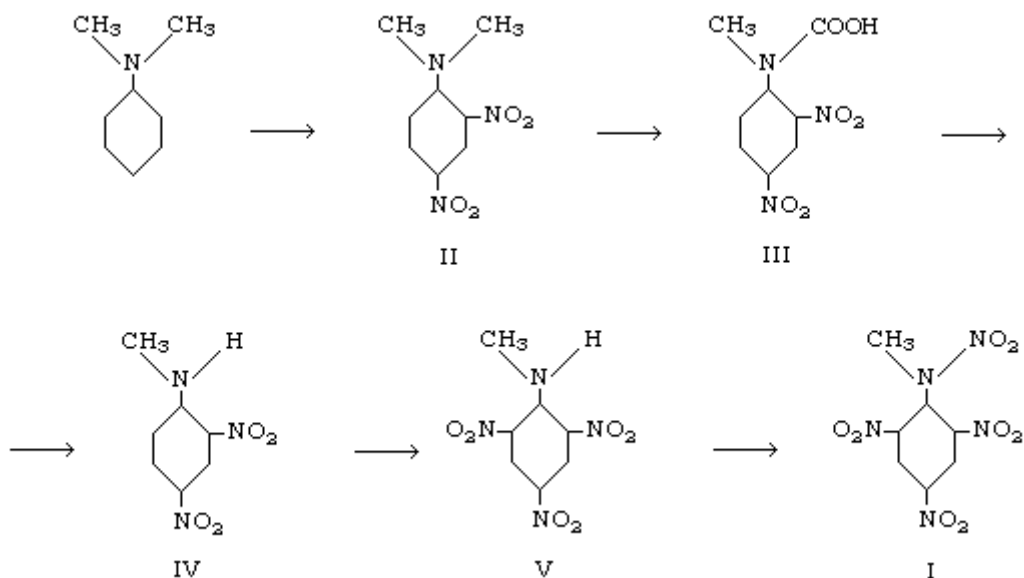
Tetryl je znám od roku 1877 a jako výbušina zaveden od roku 1906. Za první světové války se jím plnily rozbušky a počinky. Dnes se ho používá, k téměř účelu, i když v menším rozsahu od doby, kdy se začal vyrábět pentrit a hexogen. Za druhé světové války se tetryl uplatňoval též jako složka směsí trhavin.

Mertens připravil již roku 1877 tetryl působením koncentrované kyseliny dusičné na roztok dimethylanilinu v kyselině sírové nebo též zahříváním dinitromethylanilinu v koncentrované kyselině dusičné. Michler se spolupracovníky (1879-1881) pak připravili tuto látku působením koncentrované kyseliny dusičné na kvarterní soli dimethylanilinu. Romburgh (1883-1889) potom přesněji stanovil podmínky vzniku tetrylu z methylanilinu a dimethylanilinu. Romburgh určil též strukturu této látky, kterou připravil působením draselné soli methylnitraminu na pikrylchlorid.



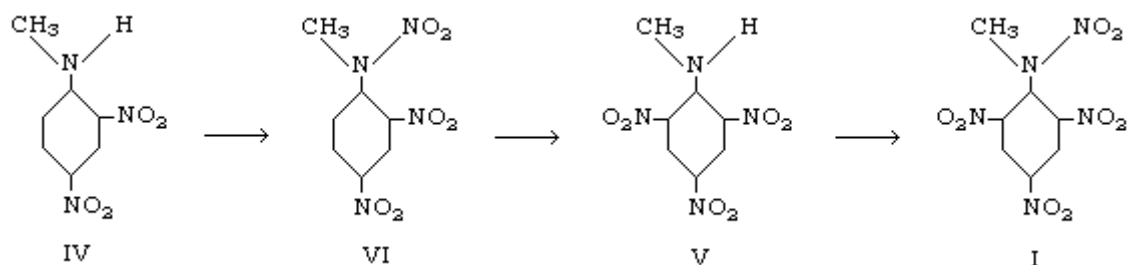
Při nitraci dimethylanilinu podléhá jedna z methylových skupin oxydaci na karboxyskupinu, která není pevně vázána s dusíkem a odštěpí se ve formě kysličníku uhličitého. Během nitrace dimethylanilinu se proto hojně uvolňují plyny obsahující NO a NO<sub>2</sub> (z redukce kyseliny dusičné) a CO<sub>2</sub> (z oxydace N-methylskupiny).

Mechanismus reakce se dosud znázorňuje takto :



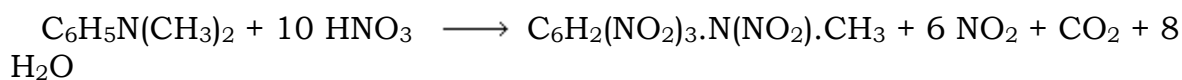
Všechny látky byly izolovány z reakční směsi kromě hypotetického produktu III.

Poslední práce Clarksonovy, Holdenovy a Malkinovy (1950) však ukazují na to, že průběh reakce je poněkud odlišný. Ve skutečnosti vzniká nejdříve dinitroderivát II, podléhající demethylaci na látku IV, avšak pak se nitramin VI, který se nejdříve isomeruje (str. 15-16) na trinitroderivát V a teprve ten se pak nitruje na tetryl:



Poslední reakce (z V na I) je vratná; ukazuje se totiž, že dlouhodobé působení koncentrované kyseliny sirové na tetryl způsobuje odštěpení N-nitroskupiny za vzniku trinitromethylanilinu V (srovnej str.16).

Sumární rovnice přípravy tetrylu z dimethylanilinu má tento tvar:



Působení čisté kyseliny dusičné různých koncentrací na dimethylanilin zkoumali Hodgson a Turner (1942) laboratorní nitrací 5 gramových vzorků dimethylanilinu.

Když použili dvacetinásobného objemu kyseliny dusičné spec. váhy 1,52 g/cm<sup>3</sup> při teplotě od -5 °C do 0 °C, dostali tetryl.

Naproti tomu kyselinou o spec. váze 1,42 g/cm<sup>3</sup> při 0 °C vznikl níže nitrovaný produkt. Podle autorů z pozdější doby - Clarksona, Holdena a Malkina - má tato látka strukturu, kterou lze vyjádřit vzorcem 2,4-N-trinitromethylanilin. Za normální teploty je uvedena reakce velmi prudká a v nitrátoru dochází k rozkladu, který může vést k výbuchu.

Méně koncentrovaná kyselina dusičná (spec. váhy 1,34 a 1,254 g/cm<sup>3</sup>) poskytuje při 0 °C 2,4-dinitrodimeylanilin v kvantitativním výtěžku. Při vyšší teplotě obdrželi autoři směs této sloučeniny s 2,4-dinitromethylanilem.

Oxydační působení kyseliny dusičné se projevuje při použití kyseliny spec. váhy 1,12 g/cm<sup>3</sup>. Vzniká 3,3', 5,5'-tetranitrotetramethylbenzidin, který byl již dříve popsán Mertensem (1886) a Romburghem (1886), po případě také 2,4-dinitrodimeylanilin. Kyselina dusičná spec. váhy 1,024 g/cm<sup>3</sup> nepůsobí na dimeylanilin, ale v přítomnosti kyslíčků dusíku nebo NaNO<sub>2</sub> dochází ke vzniku p-nitrosodimeylanilinu.

Později Urbański a Semeńczuk (1957) zjistili, že tetryl lze bezpečně připravit nitrací dimeylanilinu kyselinou dusičnou spec. váhy 1,40 g/cm<sup>3</sup>. Aby byl proces bezpečný, musí být splněny tyto podmínky:

1. Použito velkého přebytku kyseliny dusičné:

$$\left( \frac{\text{kyselina dusičná}}{\text{dimeylanilin}} = 40 \right)$$

2. Reakce provedena ve dvou stupních.

V prvním stupni se dimeylanilin rozpustí v kyselině dusičné a teplota se udržuje tak, aby nepřekročila +7 °C. Potom se teplota pozvolna zvedá na hodnotu nepřesahující 80 °C. Po uklidnění bouřlivé reakce se reakční směs zahřeje na 90 °C.

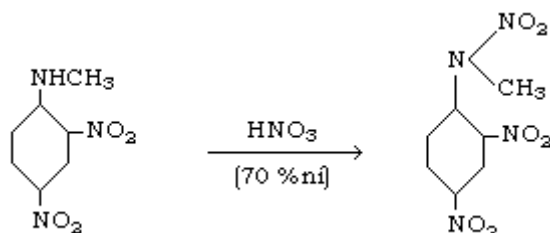
Tetryl krystalizuje při ochlazení roztoku. Aby se dosáhlo úplného vyloučení produktu, lze k roztoku přidat vodu. Výtěžek tetrylu je pak 78 %ní.

Také se může postupovat tak, že se dimeylanilin nejprve rozpustí v přebytku kyseliny dusičné spec. váhy 1,4 g/cm<sup>3</sup> (např. při poměru kyseliny k dimeylanilinu přibližně 15) a potom se k tomuto roztoku přidá, kyselina dusičná spec. váhy 1,50 g/cm<sup>3</sup> v ještě větším přebytku (na př. v poměru asi 25) a dále se postupuje jako v předešlém případě. Tak lze připravit tetryl s bodem tání 129,5 °C a výtěžkem 83 %ním.

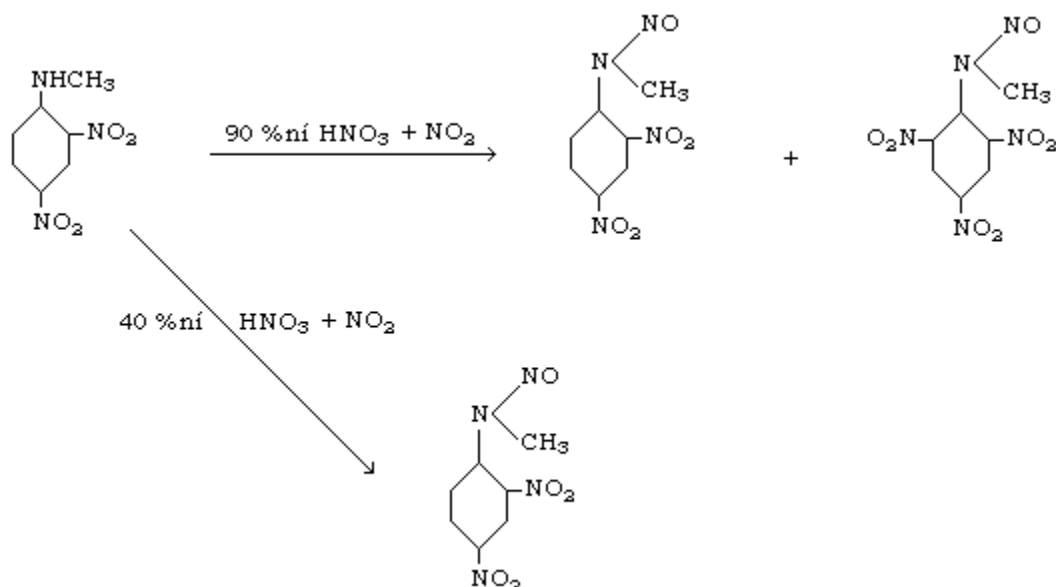
Tato metoda je vhodná pro kontinuální uspořádání procesu v několika nevelkých nitrátorech. V každém dalším nitrátoru se vždy udržuje vyšší teplota, na př. od +5 do 90 °C. Takovým způsobem se proces rozčlení na velký počet reaktorů a dosáhne se dostatečné bezpečnosti.

Urbański a Semeńczuk zjistili, že tetryl připravený nitrací čistou kyselinou dusičnou je velmi čistý, pravděpodobně proto, že není znečištěn 2,4,6-trinitromethylanilinem, který vzniká z tetrylu odštěpením N-nitroskupiny. K odštěpení dochází při zahřívání s kyselinou sírovou, přítomnou v obvyklé nitrační směsi.

Podmínky nitrace dinitromethylanilinu zkoumal Lang (1948). Zjistil, že k zavedení N-nitroskupiny je nutná kyselina dusičná o koncentraci větší než 70 %ní. Nitrace má tento průběh:



Reakce však probíhá jinak za přítomnosti kyslíčnicku dusičitého - tvoří se N-nitrosoderivát. Při použití 90 %ní kyseliny dusičné s  $\text{NO}_2$  se tvoří směs dinitro a trinitronitrosoderivátu, v případě 40 %ní kyseliny vzniká pouze dinitronitrosoderivát.



Garner a Abernethy (1921) vypočítali teplo uvolněné zavedením nitroskupiny do methylanilinu. Při přechodu od

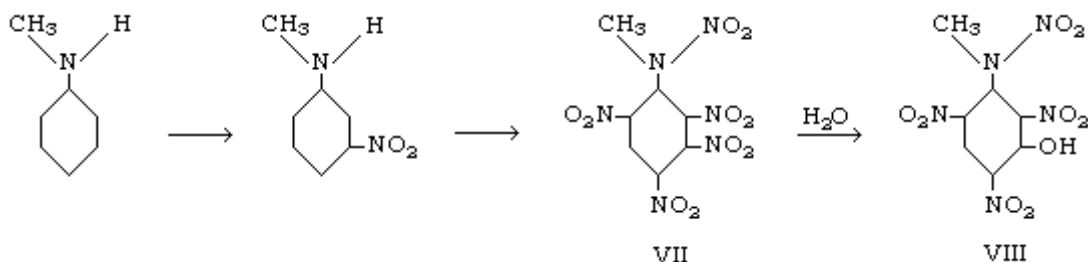
methylanilinu k p-nitromethylanilinu se uvolňuje. . . . . 36,4 kcal/mol

p-nitromethylanilinu k 2,4-dinitromethylanilinu . . . . . 25,2 kcal/mol

2,4-dinitromethylanilinu k 2,4,6-trinitromethylanilinu . . . . 11,9 kcal/mol

2,4,6-trinitromethylanilinu k tetrylu . . . . . 1,0  
kcal/mol

Vedle tetrylu nacházíme v reakčních produktech ještě řadu jiných látek. Jednou z nich je 2,3,4,6-tetranitrofenylmethylnitramin (tzv. *m*-nitrotetryl VII). Romburgh (1899) zjistil, že tato sloučenina vzniká vždy jako příměs tetrylu, připraveného z methylanilinu. *m*-Nitrotetryl se tvoří tím, že nitroskupina je částečně dirigována do polohy meta působením methylaminoskupiny:

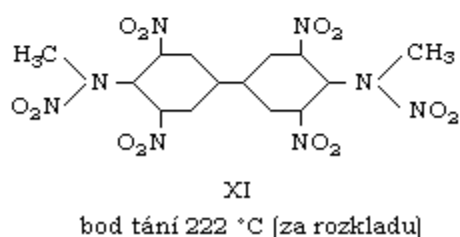
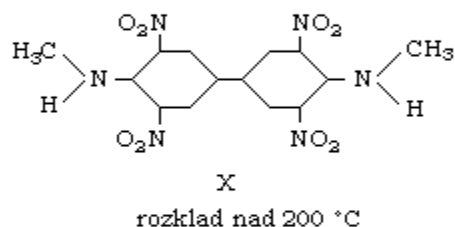
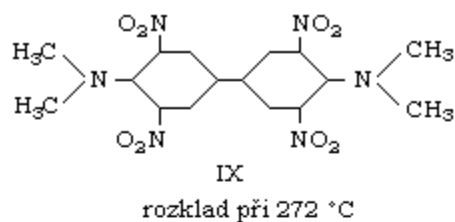


Nitroskupina v poloze meta snadno podléhá hydrolyse ve vodě na fenolovou skupinu za vzniku nitroderivátu N-methyl-*m*-aminofenolu VIII. Protože technický dimethylanilin obsahuje vždy určitou část methylanilinu, obsahuje též produkt nitrace technického dimethylanilinu malé množství produktu VII. Tato látka se může odstranit vařením ve vodě, při němž proběhne hydrolysa na sloučeninu VIII.

Romburgh a Schepers (1913) pak zjistili, že látka VII vzniká též z dimethylanilinu, nitruje-li se za přítomnosti velkého přebytku kyseliny sírové (20násobné množství v poměru k dimethylanilinu). Přítomnost této látky není žádoucí, zvláště vzhledem k nedostatečné stabilitě nitroskupiny v poloze meta a ke vzniku solí látky VIII, citlivých k mechanickým popudům.

Jinými látkami, vznikajícími vedle tetrylu, jsou benzidinové deriváty IX, X a XI :





Jsou to látky nerozpustné v benzenu, takže se dají snadno odstranit z tetrylu krystalisací v tomto rozpouštědle. Tvoří drobné krystalky nažloutlé barvy. Množství těchto látek je tím větší, čím více vody obsahuje nitrační kyselina. Michler a Pattison (1881) zjistili, že N-tetramethylbenzidin vzniká při zahřívání dimethylanilinu s kyselinou sírovou.

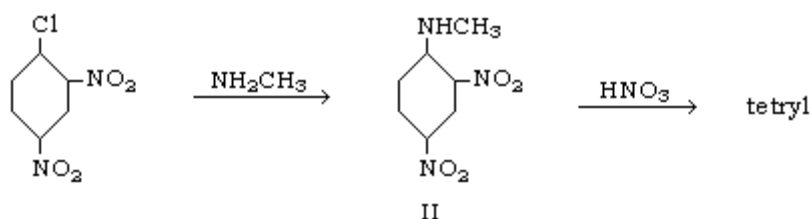
Reakce stejného typu nepochybně probíhá při nitraci dimethylanilinu. Mertens (1886) isoloval všechny tři látky z produktu působení kyseliny dusičné na dimethylanilin a látky X a XI z produktů působení na methylanilin. Romburgh (1888, 1922) objasnil strukturu těchto sloučenin (hlavně polohu nitroskupin).

Odstranění nežádoucích látek - *m*-nitrotetrylu a látek nerozpustných v benzenu - vyžaduje poměrně obtížné čištění tetrylu. Vedlejší produkty se začínají tvořit již na začátku nitrace před vznikem dinitrodimethylanilinu II. Nitrací vysoce čistého dinitrodimethylanilinu vzniká tetryl, který uvedené nečistoty neobsahuje.

V technické praxi se jako suroviny používá dimethylanilinu hlavně proto, že je dostupnější a mnohem lacinější než methylanilin. Tetryl z dimethylanilinu je kromě toho čistší než tetryl z methylanilinu. Proto je příprava tetrylu z dimethylanilinu ekonomičtější, až na to, že se spotřebuje více kyseliny dusičné než při použití methylanilinu. Část kyseliny se totiž spotřebuje na oxidaci jedné z N-methylskupin. Výtěžky reakce však nepřevyšují 80 %, protože současně probíhají i vedlejší reakce.

Poměrně široce se začal zavádět způsob výroby tetrylu z dinitromethylanilinu od doby, kdy se stal dostupný methylamin (vyráběný z methylalkoholu a amoniaku).

Vychází se z dinitromethylanilinu, připraveného z chlordinitrobenzenu a methylaminu :



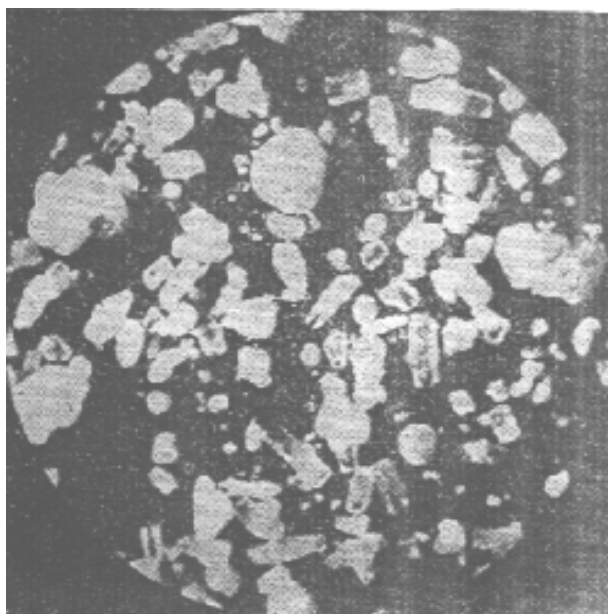
Výtěžky nitrace dinitromethylanilinu dosahují až 95 %. Proto je tato metoda ekonomičtější.

Nitrace se obvykle provádí tak, že se roztok dimethylanilinu v kyselině sírové přivádí do nitrační směsi bohaté na kyselinu dusičnou. Nitrace probíhá velmi energicky, a proto je velmi důležité udržovat předepsanou teplotu během reakce. Dříve se soudilo, že nejbezpečnější je pokud možno nízká teplota nitrace, na příklad 25 - 30 °C nebo 30 - 45 °C. Později se však zjistilo, že při této teplotě se nitrace nedokončí, takže se hromadí mnoho neúplně znitrovaných produktů, což může být příčinou havárie. V určitém okamžiku mohou totiž tyto produkty začít reagovat, tím se uvolní mnoho tepla a může následovat výbuch obsahu nitrátoru. Proto je příliš nízká teplota nitrace považována za nebezpečnou.

Dnes se při nitraci dimethylanilinu používá energického míchání a reakce se vede při teplotě 68-72 °C. Postupuje se obvykle tak, že se do nitrační směsi za této teploty vlévá postupně roztok sulfátu dimethylanilinu v kyselině sírové. Nitrace probíhá vlivem vysoké teploty a energického míchání okamžitě a bez nebezpečí, že se bude hromadit nedonitrovaný produkt.

Některé starší tovární předpisy počítají s možností zesmolovatění produktu při nitraci za vysoké teploty a předpisují proto nízkou teplotu, na př. 30 až 45 °C. Zjistilo se však, že k zesmolovatění produktu nedochází při energickém míchání za vysoké teploty s nitrační směsí poměrně bohatou na kyselinu dusičnou, na př. 66,5 % HNO<sub>3</sub>, 16 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17,5 % H<sub>2</sub>O.

Popsaná nitrační metoda je velmi vhodná pro kontinuální systémy. Rafinací tetrylu se odstraňují vedlejší produkty jako tetranitroderivát VII, látky nerozpustné v benzenu a okludovaná odpadní kyselina. Produkt se čistí promytím studenou vodou a promícháním v horké vodě. Sloučenina VII přechází v látku VIII, která se v horké vodě rozpouští.



**Obr. 2. Tetryl ve snadno sypatelné formě (podle Davise)**

Tetryl se pak rozpouští v benzenu, odsaje se od nerozpustného podílu a roztok se promývá vodou až do úplného odkyselení, načež se zahustí. Též je možné rozpustit tetryl v acetonu a vyloučit jej vodou, při čemž se zbaví kyselosti.

### **Fyzikální vlastnosti**

Tetryl má tvar krystalů, které jsou po vzniku bezbarvé, avšak rychle žloutnou na rozptýleném světle. Technický produkt má obvykle jasně žlutou barvu.

Chemicky čistý tetryl má bod tání 129,4 °C. V praxi je přípustný produkt s bodem tání 128,8 °C nebo 128,5 °C.

Krystalograficky patří tetryl do jednoklonné soustavy. Průmyslový produkt musí být zřetelně krystalický a snadno se musí sypat do matrice nebo dutinky, v níž se lisuje. Podle Davise (1943) se k tomuto účelu nejlépe hodí produkt s nestejně velkými krystaly (směs velkých a drobných krystalů, obr. 2).

Takový produkt lze připravit různým způsobem, např. míšením hrubozrnného produktu krystalovaného z benzenu s drobnými krystalky, připravenými vyloučením tetrylu vodou z acetonového roztoku. Jiný způsob (podle Cratera, 1936) je založen na tom, že benzenový roztok se nalévá do vody zahřáté nad bod varu benzenu. Krystalisace z dichlorethanu (podle Rinckenbacha a Regada, 1934) může též dávat požadované zrnění tetrylu.

Specifická váha krystalků je 1,73 g/cm<sup>3</sup>. Produkt roztavený a litý do formy tuhne v hmotu hustoty 1,62 g/cm<sup>3</sup>. Tlakem 2000 kg/cm<sup>2</sup> se dosahuje hustoty 1,71 g/cm<sup>3</sup>.

Specifické teplo tetrylu:

Při 0 °C	0,213 cal/g . grad
20 °C	0,217 cal/g. grad
50 °C	0,223 cal/g . grad
100 °C	0,231 cal/g . grad

Latentní teplo tání je 20,6 kcal/kg, spalné teplo je 854,3 kcal/mol a z toho vypočítané slučovací teplo má hodnotu +7,5 kcal/mol (Garner a Abernethy, 1921) nebo +23,7 kcal/mol (Kast, 1921).

Tetryl je ve vodě prakticky nerozpustný. Rozpouští se mírně v koncentrovaných minerálních kyselinách, avšak v odpadní kyselině po nitraci se rozpustí sotva 0,3 % tetrylu. Dobrým rozpouštědlem tetrylu je koncentrovaná kyselina dusičná. Tento roztok lze pomalu ředit vodou (na př. umístěním ve vlhké atmosféře) a způsobit tak postupné vylučování produktu. Tetryl se velmi snadno rozpouští v acetonu. Rozpustnost v benzenu závisí na tom, zahřívá-li se tetryl s benzenem k dané teplotě (A), nebo ochladí-li se za vysoké teploty nasycený roztok k dané teplotě (B). Příslušné hodnoty jsou uvedeny v tab. 7.

Tabulka 7

### Rozpustnost tetrylu v benzenu

Teplota, °C	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Rozpustnost, g					
(A) Zahřívání ve 100 g benzenu	3,9	5,5	7,4	9,7	13,25

(B) Ochlazení	10,2	12,2	14,9	18,25	22,5
---------------	------	------	------	-------	------

Tak velké rozdíly v obou rovnovážných stavech se vysvětlují tím, že za vyšší teploty se pravděpodobně tvoří solváty tetrylu s benzenem, které se v benzenu lépe rozpouštějí.

Rozpustnost tetrylu v jiných organických rozpouštědlech je uvedena v tab. 8.

Tabulka 8

**Rozpustnost tetrylu (g) ve 100 g rozpouštědla**

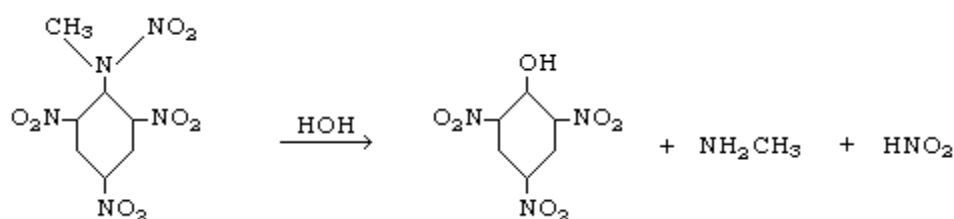
Teplota, °C	Voda	Alkohol 95%ní	Tetrachlor-methan	Chloroform	Dichlor-ethan	Sirouhlík	Ether
1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,0050	0,320	0,007	0,28	1,5	0,0090	0,188
5	0,0058	0,366	0,011	0,33	-	0,0120	0,273
10	0,0065	0,425	0,015	0,39	-	0,0146	0,330
15	0,0072	0,496	0,020	0,47	-	0,0177	0,377
20	0,0075	0,563	0,025	0,57	3,8	0,0208	0,418
25	0,0080	0,65	0,031	0,68	-	0,0244	0,457
30	0,0085	0,76	0,039	0,79	-	0,0296	0,493
35	0,0094	0,91	0,048	0,97	-	0,0392	-
40	0,0110	1,12	0,058	1,20	7,7	0,0557	-
45	0,0140	1,38	0,073	1,47	-	0,0940	-
50	0,0195	1,72	0,095	1,78	-	-	-
55	0,0270	2,13	0,124	2,23	-	-	-
60	0,0350	2,64	0,154	2,65	18,8	-	-
65	0,0440	3,33	0,193	-	-	-	-
70	0,0535	4,23	0,241	-	-	-	-

75	0,0663	5,33	0,237	-	-	-	-
80	0,0810	-	-	-	-	-	-
85	0,0980	-	-	-	-	-	-
90	0,1220	-	-	-	-	-	-
95	0,1518	-	-	-	-	-	-
100	0,1842	-	-	-	-	-	-

### Chemické vlastnosti

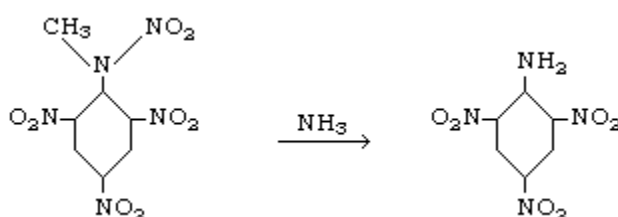
Tetryl odolává působení zředěných minerálních kyselin. Dlouhodobé vaření, na příklad v zředěné kyselině sírové, nevede k rozkladu, avšak koncentrovanou kyselinou sírovou se odštěpují N-nitroskupiny za vzniku trinitromethylanilinu (N-methylpikramidu) V a kyseliny dusičné, což dokázali Davis a Allen (1924). Reakce probíhá poměrně rychle za zvýšené teploty (na př. 60 °C nebo vyšší) a zvolna za normální teploty. Roztok v kyselině sírové reaguje ve styku se rtutí tak, jako roztok kyseliny dusičné. N-nitroskupina se vlivem rtuti redukuje na kysličník dusnatý. Proto lze kvantitativně stanovit tetryl nitrometrem.

Zahřívání tetrylu s roztokem uhličitanu sodného nebo se zředěným na př. 2 %ním vodným roztokem hydroxydu draselného nebo sodného vede k hydrolyse nitraminové skupiny podle schematu

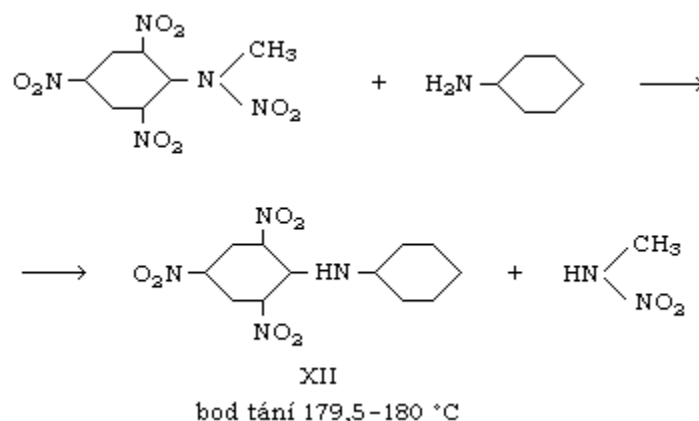


Vzniká kyselina pikrová (ve formě příslušného pikrátu), methylamin a kyselina dusitá (ve formě dusitanu).

Zahříváním s alkoholickým roztokem amoniaku vzniká pikramid :



Tetryl reaguje s anilinem v benzenovém roztoku již za normální teploty za vzniku 2,4,6-trinitrodifenylaminu XII a methylnitraminu:



Látka XII se vylučuje ve formě červených krystalků a methylnitramin se dá z roztoku extrahovat vodou.

Přeměna tetrylu v kyselinu pikrovou nebo v methylpikramid V může probíhat též za mírnějších podmínek. Farmer (1920) a Desvergues (1922) zjistili, že kyselina pikrová se tvoří i tehdy, když se tetryl delší dobu zahřívá na vyšší teplotu, na př. 120 °C. Mnoho autorů pozorovalo, že var ve vysokovroucích rozpouštědlech (na př. v xylenu způsobuje přeměnu tetrylu v N-methylpikramid V a kyselinu pikrovou, při čemž zároveň vznikají pryskyřičnaté produkty a neidentifikované krystalické látky.

Tetryl zahříváný s fenolem přechází v trinitrofenylmethylamin V (Romburgh, 1886, srovnej str. 16).

Působením cínu a kyseliny solné podléhá tetryl redukci se současnou hydrolysou, při čemž se tvoří 2,4,6-triaminofenol.

Tetryl reaguje s přebytkem sirníku sodného (ve formě 13 %ního roztoku). Již za normální teploty probíhá redukce nitroskupin za vzniku nevybušné látky. Této reakce se může použít k ničení odpadu tetrylu.

Desetiprocentní roztok siřičitanu sodného způsobuje při teplotě 80 - 90 °C redukci tetrylu za vzniku nevybušného produktu. Podobně reaguje tetryl se sirnatem sodným, se kterým dává žlutě zbarvené, blíže nedefinované produkty.

Jefremov se spolupracovníky (1926-1928) studoval termickou analýsou systémy obsahující tetryl a zjistil, že tvoří adiční sloučeniny nejasných bodů tání s fenanthrenem, fluorenem nebo retenem v molovém poměru 1:1. Dále tvoří v témž poměru s naftalenem adiční sloučeninu tající při 86,8 °C.

Podle Jefremova (1949) a Gina (1915), Taylora a Rinkenbacha (1923) tvoří tetryl s tritolem v poměru 1 mol tetrylu na 2 moły tritolu snadno disociující

adiční sloučeninu. Tato látka taje při 61,1 °C (Taylor a Rinckenbach uvádějí bod tání 68 °C).

Tetryl tvoří mimo to s 76,5 % trinitro-*m*-xylenem nebo 29,5 % trinitroanisolu eutektickou směs s bodem tání 111,8 °C v prvním případě a 22,8 °C v druhém případě.

**Chemická stabilita** tetrylu nevzbuzuje za normální teploty podezření. Teprve v rozmezí teplot 100 - 120 °C začíná podléhat pozvolnému rozkladu methylnitraminová skupina v tetrylu, při čemž se uvolňuje určité množství formaldehydu a kyslíčků dusíku. Farmer (1920) studoval rozklad tetrylu při teplotě 120 °C ve vakuu a zjistil, že za 40 hodin se uvolní 1,5 - 3,0 cm<sup>3</sup> plynů. Studoval též rozklad tetrylu při nižších teplotách a stanovil teplotní koeficient rozkladu 1,9 cm<sup>3</sup>/5 °C. Extrapolací křivky závislosti rychlosti rozkladu na teplotě vypočítal Farmer, že rozklad, který při teplotě 120 °C trvá 40 hodin, by při teplotě 20 °C probíhal 1700 let.

Dlouholeté pokusy ukazovaly, že skladování tetrylu za normální teploty nevede ani po 20 letech k větším změnám látky. Byla též dokázána úplná stabilita tetrylu při teplotě 65 °C po dobu 12 měsíců, 6 měsíců při 75 °C a 100 hodin při 100 °C.

Rychlost rozkladu tetrylu náhle vzrůstá (asi 50krát) při bodu tání. Obsahuje-li tetryl příměsi snižující jeho bod tání, začíná rozklad při nižší teplotě, odpovídající bodu tání.

Teplota vzbuchu tetrylu je 196 °C při rychlosti zahřívání 5 °C/min. Urbaňski a Schuck (1951) zjistili, že látka nasycená na zahřátou měděnou desku vybuchuje

při 236 °C	za 6,2 s
260 °C	2,0 s
280 °C	1,1 s
302 °C	0,4 s
310 °C	okamžitě

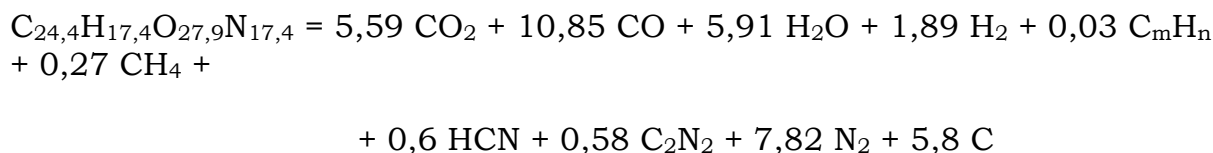
Lukin a Roginskij (1935) dokázali, že zahřívání tetrylu při teplotě 150 °C v zatavené ampulce nevede k výbuchu. Dlouhodobým zahříváním při teplotách od 100 °C do 170 °C může přejít řetězová reakce rozkladu ve výbuch.

### **Výbušinářské vlastnosti**



Výbušinářské vlastnosti tetrylu studoval jako první Lenze (1895-1899). Tetryl je silnější výbušinou než tritol (výkon tetrylu je podle způsobu měření v rozmezí 110 - 130 % příslušných hodnot pro tritol).

Výbušný rozklad tetrylu, podobně jako u jiných výbušin, závisí na způsobu iniciace, hustotě atd. Haid a Schmidt (1931) navrhuji tuto rovnici rozkladu tetrylu o hustotě 1,56 g/cm<sup>3</sup> :



Výbuchové teplo je 1095 kcal/kg, spec. objem zplodin 750 l/kg a výbuchová teplota 3530 °C.

Kast (1921) uvádí podobné hodnoty: výbuchové teplo 1090 kcal/kg, spec. objem zplodin 710 l/kg a výbuchovou teplotu 3370 °C.

Carlton-Sutton (1938) zjistil, že výbuchové teplo tetrylu závisí na jeho hustotě a je

při hustotě do 0,9 g/cm <sup>3</sup>	935 kcal/kg
1,1-1,3 g/cm <sup>3</sup>	1070 kcal/kg
1,45-1,71 g/cm <sup>3</sup>	1160 kcal/kg

Citlivost tetrylu k nárazu, stanovená různými autory, odpovídá 70-80 % práce, která je nutná k vyvolání výbuchu kyseliny pikrové.

**Účinek tetrylu**, měřený výdutí v olověném bloku, kolísá podle různých autorů v rozmezí od 340 do 390 cm<sup>3</sup>, což je 114-128 % hodnoty pro kyselinu pikrovou.

**Detonační rychlost** tetrylu podle různých autorů:

při hustotě 1,0 g/cm <sup>3</sup>	3450 m/s (Marshall, 1920)
1,43 g/cm <sup>3</sup>	6425 m/s (Selle, 1930)
1,63-1,65 g/cm <sup>3</sup>	7200 m/s (Kast, 1921)
1,63-1,65 g/cm <sup>3</sup>	7520 m/s (Robertson, 1921)

Jones a Mitchell (1948) zjistili, že nálož tetrylu o hustotě 0,94 g/cm<sup>3</sup> a průměru 25 mm, iniciovaná rozbuškou č. 6, detonuje z počátku malou detonační rychlostí, která se v určité vzdálenosti značně zvýší (autoři však neuvádějí hodnoty).

Koehler provedl měření v manometrické bombě s tetrylem o hustotě 0,3 g/cm<sup>3</sup> a srovnával jeho účinek s jinými výbušinami. Výbuchové teploty vypočítal na základě změřených tlaků.

Tabulka

9

Výbušina	Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	Výbuchová teplota , °C
Tetryl	4684	2911
Kyselina pikrová	3638	2419
Trinitrotoluen	3749	2060
Trinitrobenzen	3925	2356

Důležitou charakteristickou vlastností tetrylu je jeho snadná iniciace třaskavinou. Proto snadno dosáhl významu jako výbušina do iniciátorů -tedy jako sekundární náplň rozbušek, roznětek a pod. Martin (1913) uvádí hodnoty charakterisující detonační schopnost tetrylu ve srovnání s tritolem při použití různých třaskavin (tab. 10).

Tabulka

10

Třaskavina	Minimální nálož nutná k vyvolání detonace	
	Trinitrotoluen	Tetryl
Třaskavá rtuť	0,36	0,29

Třaskavé stříbro	0,095	0,02
Azid olovnatý	0,09	0,025
Azid stříbrný	0,07	0,02

Taylor a Cope (1916) stanovili váhu minimálních náloží směsi třaskavé rtuti (90 %ní) s chlorečnanem draselným (10 %ním), nutných k tomu, aby došlo k detonaci směsi trinitrotoluenu s tetrylem (tab. 11).

Tabulka

11

Složení směsi, %		Váha iniciátoru
Trinitrotoluen	Tetryl	
100	0	0,25
90	10	0,22
80	20	0,21
50	50	0,20
0	100	0,19

### Jedovatost

Tetryl je jedovatá látka. Vdechování jeho prachu vyvolává příznaky otravy. Škodlivé množství tetrylu rozprášeného v atmosféře (Troup, 1946) je 1,5 mg/m<sup>3</sup> (není vyloučeno, že toxická koncentrace je menší). Tetryl působí silně na pokožku, při čemž účinky jsou alergického charakteru. Kůže se barví žlutě a vznikají ekzémy. Dělníci zaměstnaní při výrobě a hlavně při zpracování tetrylu musí proto být vybaveni ochrannými obleky. Části těla vystavené působení prachu tetrylu musí být potřeny ochrannou a léčivou masťou, obsahující 10 % tetraboritanu sodného. Nezbytné je každodenní koupání.

Je-li ve vzduchu přítomen prach tetrylu, projevují se často i příznaky podráždění horních dýchacích cest. Otrava se pak projevuje nechutenstvím, nespavostí a závratěmi.

Příznaky se obvykle objeví ve druhém až třetím týdnu po začátku práce s tetrylem. V mnoha případech (60 -80 %) lze pozorovat určité přizpůsobení organismu a oslabení toxických účinků.

Witkowski se spolupracovníky (1942) uvádí, že v jedné továrně ve Spojených státech z 1258 zaměstnanců onemocnělo 944. V jiné továrně onemocnělo z 800-900 dělníků 404.

## Výroba tetrylu

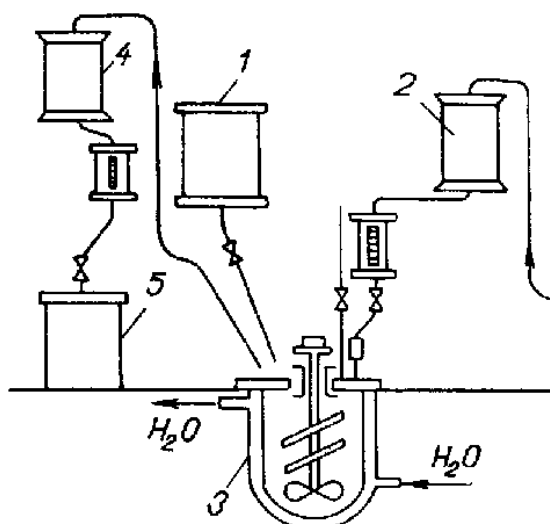
### Nitrace dimethylanilinu

Dimethylanilin k výrobě tetrylu musí být podle Sokolova (1934) jasně žlutá kapalina specifické váhy 0,955 -0,960 g/cm<sup>3</sup> (při 15 °C) a bodu varu 192 - 194 °C, při čemž v rozmezí od 192,7 do 193,7 °C musí predestilovat nejméně 95 % látky. Dimethylanilin nesmí obsahovat vodu a anilin. Přípustné jsou pouze stopy methylanilinu.

*Kyselina dusičná a kyselina sírová* musí čistotou vyhovovat obvykle vyžadovaným podmínkám pro kyseliny určené k nitraci. Používá se 92 - 98 %ní kyseliny dusičné, obsahující nejvýše 3 % kyslíčků dusíku. Koncentrace kyseliny sírové se žádá min. 96 - 99 %ní. Nitrační směs musí být bohatá na kyselinu dusičnou (má obsahovat alespoň 65 % HNO<sub>3</sub>).

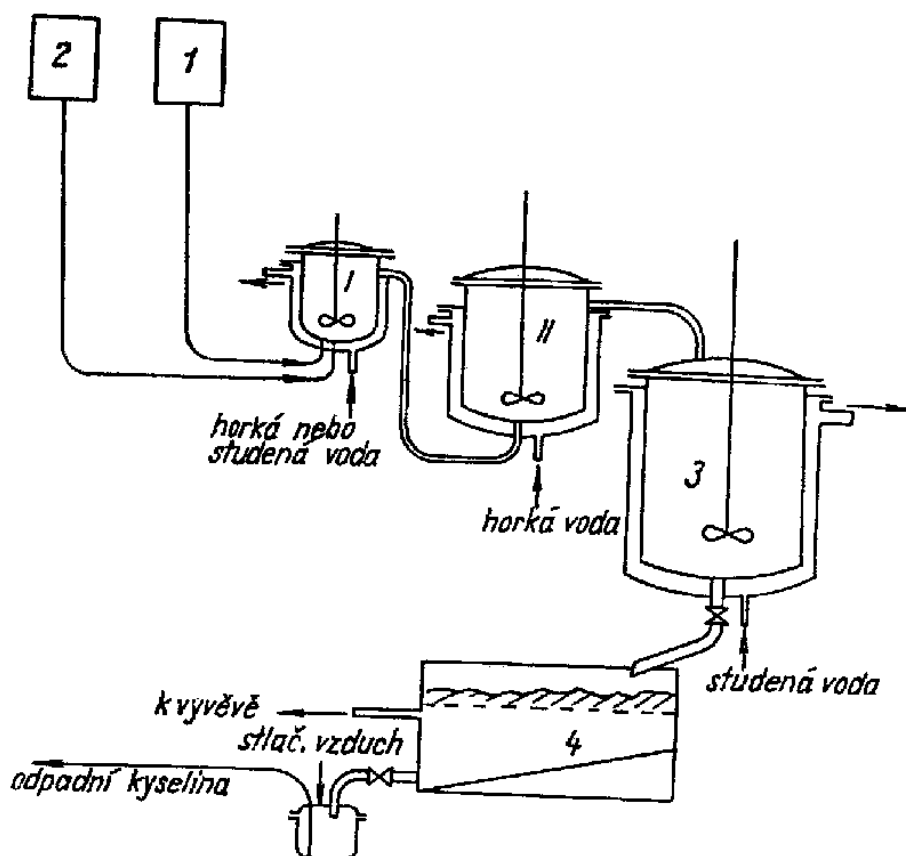
### Příprava dimethylanilinsulfátu

Při výrobě tetrylu se nenitruje přímo dimethylanilin, ale síran dimethylanilinu, který vzniká rozpuštěním dimethylanilinu v kyselině sírové. Přímá nitrace dimethylanilinu probíhá příliš prudce a může se uskutečnit pouze za zvláštních podmínek, jak už bylo uvedeno. Mnohaleté zkušenosti z výroby tetrylu svědčí o tom, že se má kyseliny sírové použít ve více než trojnásobném přebytku. Nedostatek kyseliny sírové může mít na nitraci nepříznivý vliv. Zvláště při přetržité (diskontinuální) nitraci může dojít ke vznícení obsahu nitrátoru, protože se část dimethylanilinu nesulfátuje. Zároveň však nemá být poměr kyseliny sírové k dimethylanilinu ani příliš veliký. Např. poměr 100 již zmenšuje výtěžek tetrylu. Při rozpouštění dimethylanilinu se musí udržovat teplota v mezích 20 - 45 °C.



**Obr. 3. Schema zařízení na rozpouštění dimethylanilinu v kyselině sírové (podle Sokolova)**

Schema zařízení na rozpouštění dimethylanilinu v kyselině sírové (podle Sokolova, 1934) je znázorněno s určitými úpravami na nákresu 3. Zařízení se skládá z odměrek kyseliny sírové 1 a dimethylanilinu 2. Do reaktoru 3 se předloží nejdříve 14 400 kg 96 %ní kyseliny sírové. Pak se připustí 1000 kg dimethylanilinu tak, aby se teplota udržovala na 25-30 °C. Dimethylanilin se přivádí po dobu až 3 hodin a pak se obsah nitrátoru udržuje 30 min. při teplotě 40 °C a ke konci se ochladí na 20 °C. Připravený "sulforoztok" se přečerpá do zásobníku 4 a odtamtud se vede do nitrátoru 5.



**Obr. 4. Schema zařízení na kontinuální nitraci dimethylanilinu**

Roztok síranu dimethylanilinu se před nitrací zkouší na přítomnost volného dimethylanilinu. Vzorek se zředí přebytkem vody; je-li přítomen volný dimethylanilin, není roztok čirý. Tato zkouška je velmi důležitá, protože přítomnost volného dimethylanilinu může způsobit, že průběh nitrace je příliš energický.

**Nitrace.** Nejekonomičtější a nejbezpečnější je kontinuální způsob nitrace při teplotě 70 °C. Příslušná aparatura je znázorněna na obr. 4.

Nitrační kyselina se dávkuje z odměrky 1 a roztok dimethylanilinu (dimethylanilinsulfát) z odměrky 2. Obě kapaliny se přivádějí do nitrátoru I. Rychlost přivádění obou kapalin se reguluje tak, aby na 15,4 dílu roztoku dimethylanilinu v kyselině sírové připadalo 9,2 dílu nitrační směsi tohoto složení:

HNO <sub>3</sub>	66,7 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,8 %
H <sub>2</sub> O	17,5 %

Obsah nitrátoru se z počátku přehřívá, aby dosáhl teploty 68 °C. Pak se zahřívání přeruší a teplota v nitrátoru se samovolně udržuje na 68 - 72 °C.

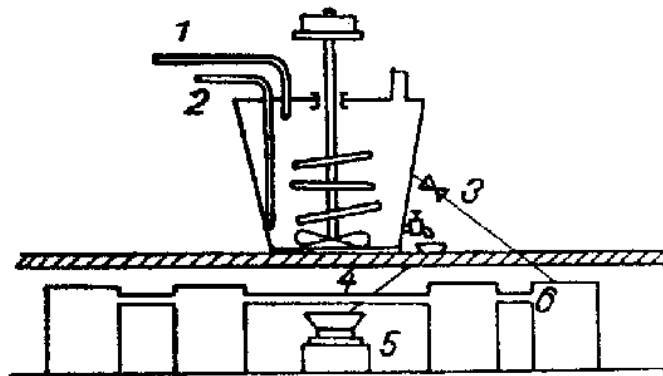
Podle potřeby se nitrátor chladí pláštěm. Nezbytnou podmínkou správného a bezpečného průběhu nitrace je energické míchání obsahu nitrátoru, jímž se téměř okamžitě promíchá reagující kapalina. Protože směs setrvá v nitrátoru I jen krátce a reakce nemusí doběhnout do konce, vede se promíchaný obsah nitrátoru přepadem do většího reaktoru II s míchadlem. V nitrátoru II se zahříváním udržuje rovněž teplota 70 °C. Nitrační reakce zde doběhne do konce a kapalina s částečně vykrytalovaným produktem se vede do krystalisátoru 3 v němž se obsah ochladí na 20 °C, načez se vypustí na vakuovou nuč 4. Tetryl se vybírá z nuče a odpadní kyselina se čerpá k denitraci.

Plyny uvolňující se během nitrace obsahují hlavně kysličník dusičitý a odvádějí se do absorpčních věží zkrápěných vodou. Tak se získá značné množství kyseliny dusičné.

Podobně jako při jiných kontinuálních procesech, založených na dosti nebezpečných exotermních reakcích, jsou pro bezpečnost práce nejdůležitější tyto faktory:

1. Možnost rychlého odvedení tepla, chladicími hady z nerezavějící oceli umístěnými v nitrátoru (na obr. 4 nejsou zachyceny).

2. Energické a bezporuchové míchání. V záloze musí být pohon míchadla rezervním stejnosměrným motorem napájeným z akumulátoru. Při poruše hlavního motoru se uvede do chodu rezervní motor. Je také vhodné instalovat potrubí se stlačeným vzduchem, kterým se může obsah nitrátoru promíchávat.



Obr. 5. Schema zařízení na promývání tetrylu (podle Sokolova)

**Promývání tetrylu.** Odsátý tetryl se z nitrace převáží v hliníkových nádobách do zvláštní místnosti, kde se vysypává do promývací kádě (obr. 5). Káď s míchadlem obsahu 1350 l, může být dřevěná, vyložená plechem z nerezavějící oceli. Voda se přivádí potrubím 1. Aparát se vyhřívá přímou parou, přiváděnou potrubím 2.

Obsah kádě se 30 minut promíchává vodou a pak se nechá 30 - 40 minut v klidu. Vodní vrstva se dekantuje ventilem 3 do baterie usazováků 6. Tetryl

se nejdříve promývá studenou vodou a pak postupně vodou o teplotě 40, 60, 80, 90 nebo i 100 °C.

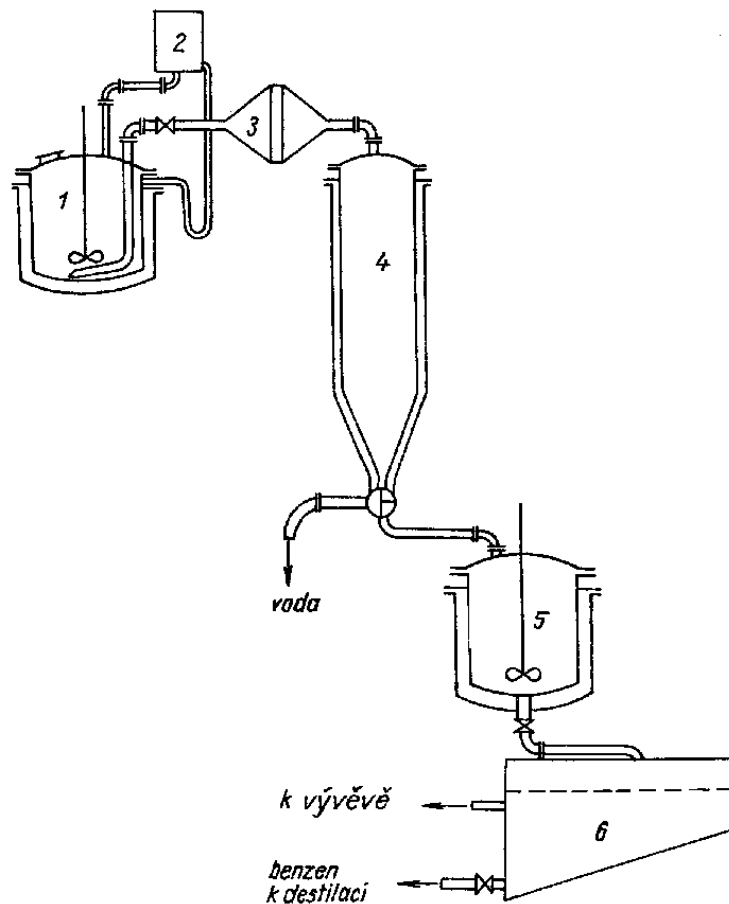
Po promyti se tetryl vypouští kohoutem spodní výpustí a žlabem 4 odtéká na vakuový filtr 5.

Odsátý vlhký tetryl (obsahující 16 - 18 % vody) se převáží ke krystalisaci z benzenu. Z usazováků prací vody se každých 10 dní vybírá odpadní tetryl, který se několikrát promyje. Protože tento produkt může obsahovat písek a jiné mechanické nečistoty, podrobí se rekrystalisaci.

Promytý tetryl musí obsahovat pod 0,015 % kyseliny (počítané jako  $H_2SO_4$ ). Je-li kyselost větší, musí se produkt dodatečně promývat. Promytý tetryl má formu žlutých nebo červenožlutých krystalů.

**Krystalisace z benzenu.** K rekrystalisaci se používá mokrého, do odkyselení, čerstvě promytého tetrylu. Tetryl se vnese do zásobníku 1 (obr. 6) s míchadlem a topným pláštěm, spojeným s chladičem 2. V zásobníku 1 je předložen benzen. Obsah se zahřívá za míchání až do úplného rozpuštění tetrylu. Roztok se zbavuje nečistot ve vyhřívaném filtru 3. Filtrem se odstraní v benzenu nerozpustné produkty, provázející tetryl. Čirý benzenový roztok s vodou natéká do separátoru 4, ve kterém se oddělí spodní vodná vrstva. Vodná vrstva obsahuje zbytky kyseliny, které se tímto způsobem odstraní z benzenového roztoku tetrylu. Benzenový roztok se čerpá do krystalisátoru, ve kterém po ochlazení krystaluje tetryl. Krystaly tetrylu se pak odsají z matečného roztoku na vakuovém filtru 6. Vlhkost se z tetrylu neodstraňuje odstředivkami, protože se tato operace považuje za nebezpečnou.





**Obr. 6. Schema zařízení na krystalisaci tetrylu**

Tetryl se pak suší v komorové sušárně při teplotě 55 - 60 °C. Sušení trvá 24 hodiny a při použití vakuové sušárny se dá zkrátit na 12 hodin. Protože tetryl je citlivá a manipulačně nebezpečná výbušina, musí se v sušárně zachovávat všechna bezpečnostní opatření (čištění kaloriferů, zametání podlah a pod.).

Vysušený krystalický tetryl se prosévá měděnými, dobře uzemněnými síty.

**Krystalisace z acetonu.** Tetryl lze krystalovat z acetonu ochlazením roztoku, avšak výhodnější je vyloučení krystalů vodou. Druhým způsobem se z tetrylu odstraňují stopy kyseliny a současně se získá drobně krystalický produkt, který smíšen s krystaly připravenými krystalisací z benzenu tvoří dobře "tekoucí" směs. Zařízení je v principu podobné zařízení znázorněnému na obr. 6, s tím rozdílem, že separátor je zbytečný a krystalisátor je o tolik větší, aby pojmul roztok i přidanou vodu.

*Technické podmínky pro tetryl I. jakosti podle sovětských údajů VST5:*

bod tuhnutí, min. 127,7 °C

vlhkost a těkavé látky, max. 0,02 %

látky nerozpustné v acetonu, max. 0,1 %

acidita (počítáno na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), max. 0,01 %

### **Nitrace dinitromethylanilinu**

Podle německé metody používané v Griesheimu se v první fázi výroby tetrylu připravuje dinitromethylanilin, který se v druhé fázi nitruje.

Dinitromethylanilin se připravuje působením methylaminu na chlordinitrobenzen za přítomnosti hydroxydu sodného. K tomuto účelu se připraví roztok obsahující 300 l vody, 1140 l 30 %ního vodného roztoku hydroxydu sodného a 1225 kg 25 %ního vodného roztoku methylaminu. Tento roztok se po dobu 12 hodin přidává do energicky míchané suspence 2000 kg chlordinitrobenzenu v 1350 l vody, zahřáté na teplotu 95 - 100°C.

Reakční směs se ještě hodinu míchá a po ochlazení se vykrystalovaný produkt odstředí.

Nitrace připraveného dinitromethylanilinu probíhá v principu právě tak jako nitrace dimethylanilinu, nevolňuje se však tolik plynných produktů. Nitrace je méně prudká a lze ji provádět za nižší teploty.

Podle Desseigneho (1938) se reakce provádí v 20% ním přebytku HNO<sub>3</sub>. Koncentrace kyseliny sírové, použité k rozpuštění dinitromethylanilinu, a koncentrace nitrační směsi se volí tak, aby během nitrací při natékání roztoku dinitromethylanilinu v kyselině sírové do nitrátoru obsahovala směs neustále 16 % vody. Nitrační směs má toto složení :

HNO <sub>3</sub>	78 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 %
H <sub>2</sub> O	16 %

K rozpuštění dinitromethylanilinu v kyselině sírové se používá směs 860 dílů odpadní kyseliny z předchozí nitrací, která obsahuje

HNO <sub>3</sub>	1 %
NO <sub>2</sub>	0,5 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82,5 %
H <sub>2</sub> O	16 %

s 168,5 díly 95 %ní kyseliny sírové a 177,5 díly 20 %ního olea.

Takto připravená kyselina sírová má koncentraci asi 88,5 %ní. Do ní se za míchání přivádí 197 dílů dinitromethylanilinu a obsah se míchá do úplného rozpuštění tuhé látky. Během rozpouštění se udržuje teplota 25 °C.

**Nitrace roztoku dinitromethylanilinu.** Do nitrátoru se napustí 138,5 dílů nitrační směsi (obsahující 87 % HNO<sub>3</sub>, 8 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5% H<sub>2</sub>O) a 45 dílů 50 % HNO<sub>3</sub>, pocházející z absorpce kyslíčků dusíku. Připravená směs má toto složení:

HNO <sub>3</sub>	78 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 %
H <sub>2</sub> O	16 %

Předem připravený roztok dinitromethylanilinu v kyselině sírové se zvolna vpouští do nitrátoru s předloženou nitrační směsí. Natékání roztoku trvá asi hodinu. Během této doby se udržuje teplota 30 °C.

Tetryl se začne vylučovat po uplynutí asi 10 minut od začátku reakce. Po smíšení obou roztoků se teplota zvýší na 50 - 55 °C a udržuje se na této hodnotě 40 minut. Polotekutá směs je z počátku vlivem přítomných krystalů produktu fialově zbarvena, postupně však šedne a nakonec přechází do žluta. Nitrace se považuje za dokončenou tehdy, když je barva reakční směsi jasně žlutá. Obsah nitrátoru se ochladí na 20 °C a produkt se odsaje na vakuové nuči. Odpadá 1290 dílů kyseliny, z čehož dvě třetiny se vrací do nitrace a jedna třetina se čerpá k denitraci.

Tetryl z nuče se vnese do vody (500 dílů) zahřáté tak, aby po vsypání tetrylu byla její teplota 50 °C. Promíchává se 10 - 15 minut ve vodě, zfiltruje se a pak se promývá studenou vodou až do odkyselení (zkouška na heliantin). Promytý tetryl se suší při teplotě 70 °C.

Ze 100 dílů dinitromethylanilinu se připraví 138,6 dílů tetrylu; výtěžek je tedy 95,3 % theorie. Takto připravený tetryl má bod tání 128,4 °C a podle potřeby se rekrystaluje.

**Spotřeba surovin** na 1000 kg vyrobeného tetrylu:

720 kg dinitromethylanilinu

617 kg kyseliny sírové (95 %ní)

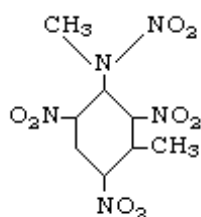
642 kg olea (20%ního)

507 kg nitrační směsi obsahující 87 % HNO<sub>3</sub> a 5 % H<sub>2</sub>O

165 kg 50 %ní kyseliny dusičné

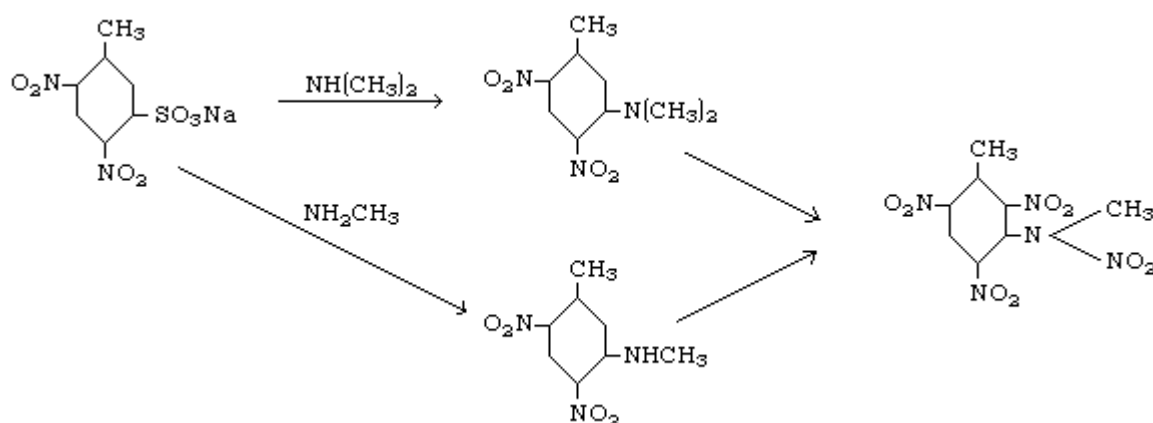
## Homology a analogy tetrylu

*2,4,6-Trinitro-3-methylfenylmethylnitramin* (methyltetryl, tolyltetryl)



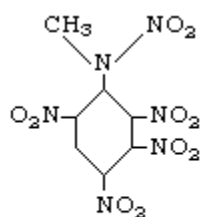
bod tání 101-101,5 °C

Připravil jej Romburgh (1876) nitrací N-dimethyl-m-toluidinu. Davis (1943) připravil tuto sloučeninu jiným způsobem:



Urbaňski a Schuck (1951) dokázali tento průběh reakce. Dále zjistili, že konečný produkt je při zahřívání poněkud stabilnější než tetryl. Na příklad okamžitý výbuch nastává při styku látky s povrchem kovu zahřátým na 320 °C (tetryl - 310 °C).

2,3,4,6-Tetranitrofenylmethylnitramin a jeho deriváty.

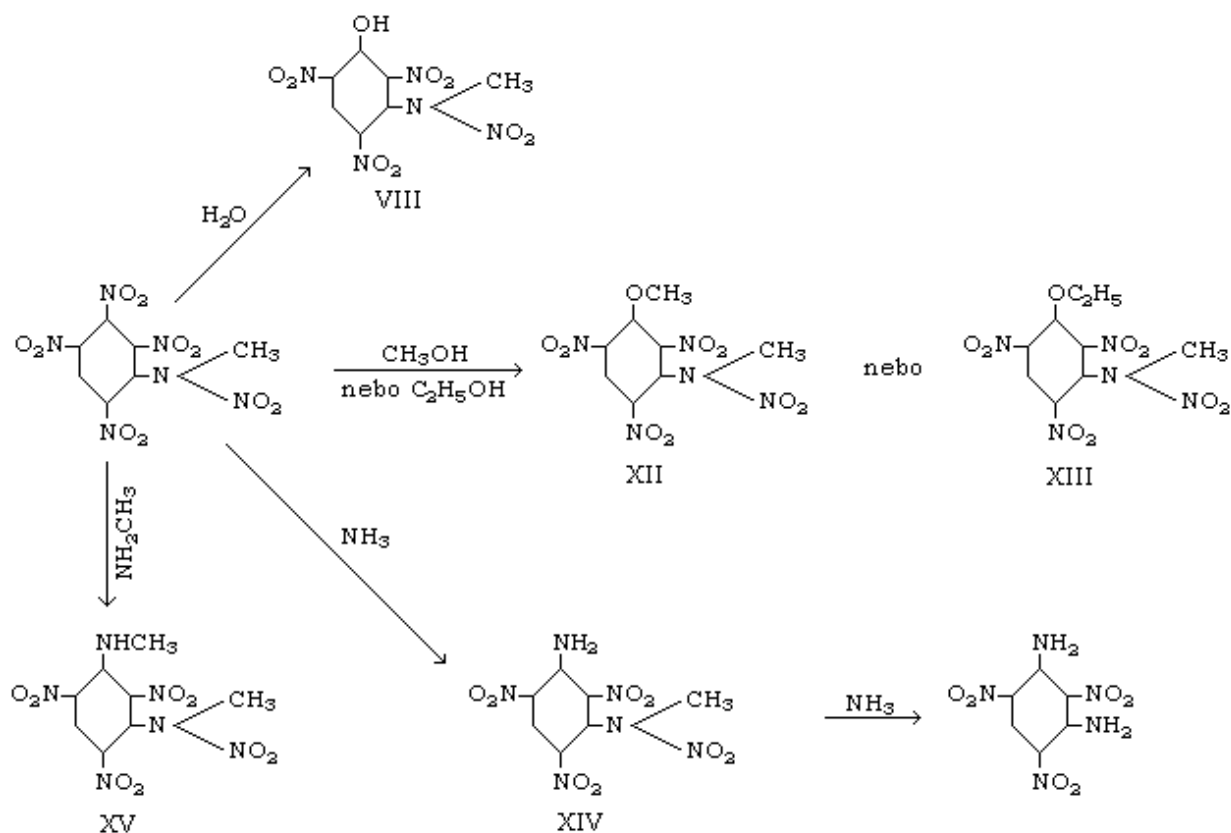


VII

bod tání 146-147 °C

Romburgh (1889, 1913) zjistil, že tato látka může být nečistotou tetrylu, která vzniká při nitraci dimethylanilinu a zvláště snadno při nitraci methylanilinu. Pochází z toho, že na počátku nitrace může nitroskupina vstoupit do polohy meta k methylaminové skupině.

Blanksma (1902) studoval podmínky vzniku této látky při nitraci *m*-nitromethylanilinu. Van Duin a van Lennep (1920) objasnili podmínky přechodu této látky v řadu jiných sloučenin. Substituovali nitroskupinu v poloze meta skupinami -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub> a NHCH<sub>3</sub>.



Jsou to tyto sloučeniny:

VIII *2,4,6-trinitro-3-methylnitraminofenol* (bod tání 183 °C),

XII *2,4,6-trinitro-3-methylnitraminoanisol* (bod tání 96-97 °C),

XIII *2,4,6-trinitro-3-methylnitraminofenetol* (bod tání 98-99 °C),

XIV *2,4,6-trinitro-3-methylnitraminoanilin* (bod tání 188 °C, po delším působení koncentrovanějšího amoniaku vzniká *2,4,6-trinitro-m-fenylendiamin*, str. 291, díl I),

XV *2,4,6-trinitro-3-methylnitramino-N-methylanilin* (bod tání 190-192 °C).

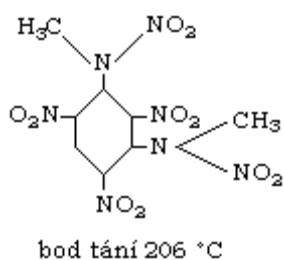
U všech těchto látek byly prozkoumány některé výbušinářské vlastnosti (tab.12).

Látka	Citlivost k nárazu, maximální výška (cm) nedávající výbuch		Teplota vzbuchu, °C	Stabilita
	2 kg	10 kg		
VIII	30 - 33	-	197	stabilní při 95 °C (3 dny)
XII	-	15 - 16	198	rozklad při 90 °C (2 h)
XIII	-	16 - 19	202	rozklad při 90 °C (2 h)
XIV	43 - 45	-	201	stabilní při 95 °C (30 dní)
tetryl	50 - 51	14	196	stabilní při 95 °C (185 dní)

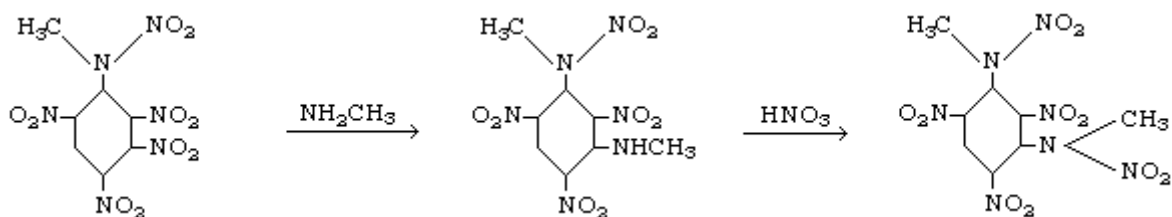
Látka VIII poskytuje v důsledku přítomnosti fenolické skupiny výbušné soli. Olovnatá sůl však nemá praktický význam, protože je hygroskopická.

Látku XV lze dále nitrovat na níže popsany dinitramin (tzv. ditetryl).

*2,4,6-Trinitro-1,3-di-(methylnitramino)benzen (ditetryl)*



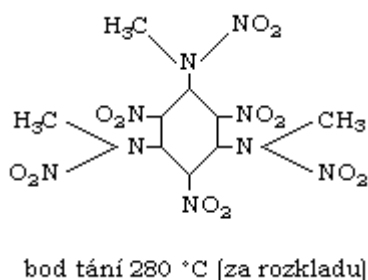
Tuto výbušinu připravil jako první Romburgh (1887) nitrací N,N'-dimethyl nebo N, N'-tetramethyl-m-fenylendiaminu. Výhodnější metody použili van Duin a van Lennep (1920), kteří vycházeli z tetranitrofenylmethylnitraminu (VII, str. 62) tímto postupem:



Chemickými vlastnostmi se tato látka velmi podobá tetrylu.

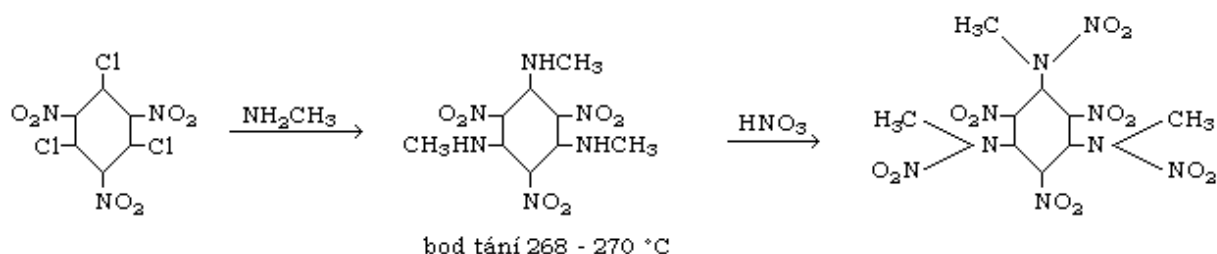
Ditetryl je k nárazu citlivější než tetryl (výbuch nastává při dopadu kladiva, 2 kg těžkého z výšky 21 - 26 cm, kdežto pro tetryl je třeba výšky 49 - 51 cm). Teplota vzbuchu je 214 °C (u tetrylu 196 °C). Stabilita je menší než u tetrylu. K rozkladu dochází po 4 dnech zahřívání při teplotě 95 °C (u tetrylu po 185 dnech).

*2,4,6-Trinitro-1,3,5-tri-(methylnitramino)benzen (tritetryl)*



Připravil jej Blanksma (1908) nitrací 2,4,6-trinitro-1,3,5-trimethylaminobenzenu, který získal z 3,5-dichlor- nebo 3,5-dibrom-2,4,6-trinitroanisolu působením alkoholického roztoku methylaminu.

Urbański (1937) publikoval snazší způsob přípravy tritetrylu. Vycházel ze symetrického trichlortrinitrobenzenu :



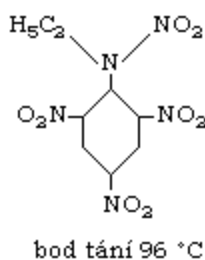
Urbański studoval účinek této výbušiny v manometrické bombě při nabíjecí hustotě 0,05 g/cm<sup>3</sup>. Zjistil, že je silnější výbušinou než tetryl (asi o 6 %) a mnohem silnější než trinitrotoluen (asi o 46 %)

tritrol	- tlak	420 kg/cm <sup>2</sup>
tetryl	- tlak	580 kg/cm <sup>2</sup>
tritetryl	- tlak	613 kg/cm <sup>2</sup>

Výduť v olověném bloku podle Médarda (1951) je pro tritetryl 130 v poměru ke kyselině pikrové, pro kterou byla přijata hodnota 100.

Tlakem 1500 kg/cm<sup>2</sup> lze dosáhnout hustoty 1,43 g/cm<sup>3</sup>.

*2,4,6-Trinitrofenylethylnitramin* (ethyltetryl)

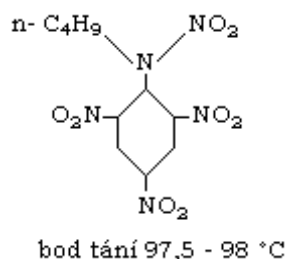


Romburgh (1883) připravil tuto látku nitrací ethylanilinu nebo diethylanilinu. Fysikálními a chemickými vlastnostmi se ethyltetryl podobá tetrylu, ale je slabší výbušinou. Citlivost k nárazu a účinek měřený výduť v olověném bloku je poněkud větší než u kyseliny pikrové.

Médard (1951) uvádí, že výduť v olověném bloku je 104, je-li výduť způsobená výbuchem kyseliny pikrové 100. Tlakem 1550 kg/cm<sup>2</sup> se dosáhne hustoty 1,63 g/cm<sup>3</sup>.



## 2,4,6-Trinitrofenyl-n-butylnitramin (butyltetryl)

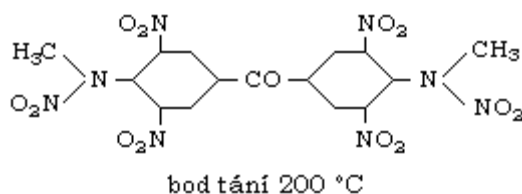


Připravuje se dvojím způsobem: Buď nitrací N-n-butylanilinu, nebo působením n-butylaminu na chlordinitrobenzen s následující nitrací dinitro-N-n-butylanilinu.

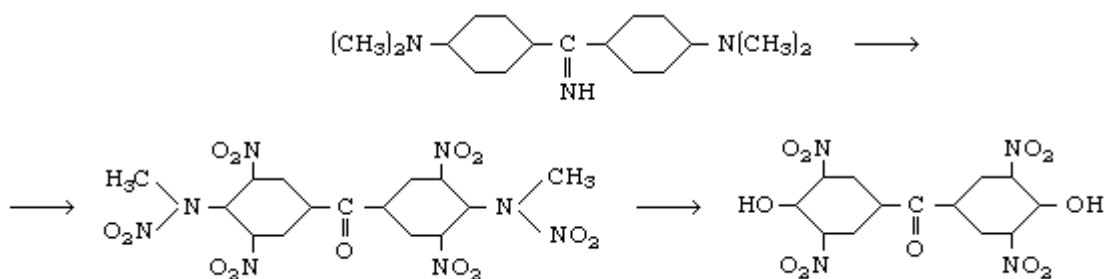
Fyzikální a chemické vlastnosti jsou podobné vlastnostem tetrylu. Tato sloučenina se vyznačuje malou citlivostí k nárazu (asi jako trinitrotoluen). Protože je poněkud výkonnější než trinitrotoluen a snadno se dá přivést k detonaci třaskavou rtuť, bylo doporučeno (Davis, 1927) použít jí jako sekundární náplně do rozbušek a počínových náloží.

## Vícejaderné analogy tetrylu

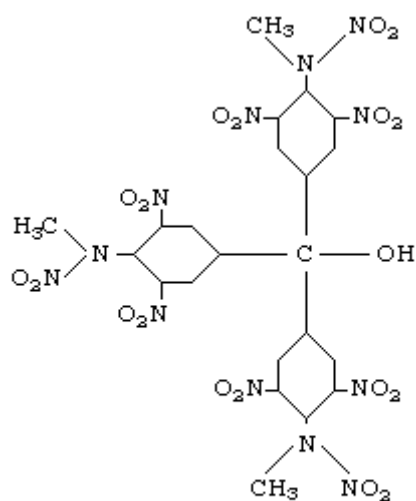
### 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-di-(methylnitramino)benzofenon



Připravil jej Romburgh (1887) nitrací tzv. Michlerova ketonu. Tuto látku připravili též Galinowski a Urbaňski (1948) nitrací auraminu směsí kyseliny dusičné a sírové. Zahříváním s 2 %ním KOH se tato látka mění v příslušný nitrofenol:

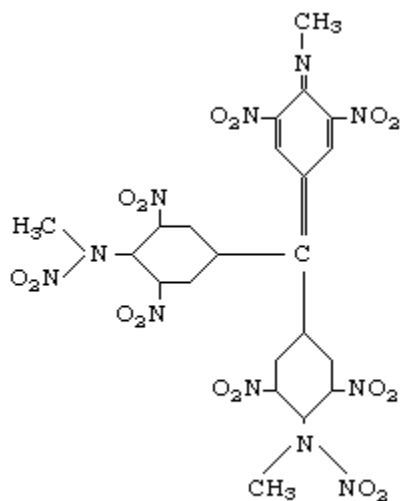


### 3,5,3',5',3'',5''-Hexanitro-4,4',4''-tri-(methylnitramino)trifenylnitrofenol

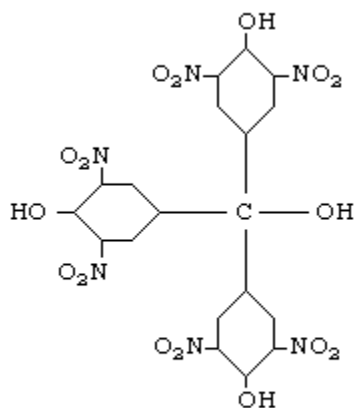


I  
rozklad při 228 °C

Tuto látku připravili Galinowski a Urbański (1948) nitrací krystalické violeti směsí kyseliny dusičné a sírové. Zahříváním s 2 %ním KOH se tvoří dva produkty: semichinon (II) a fenol (III):

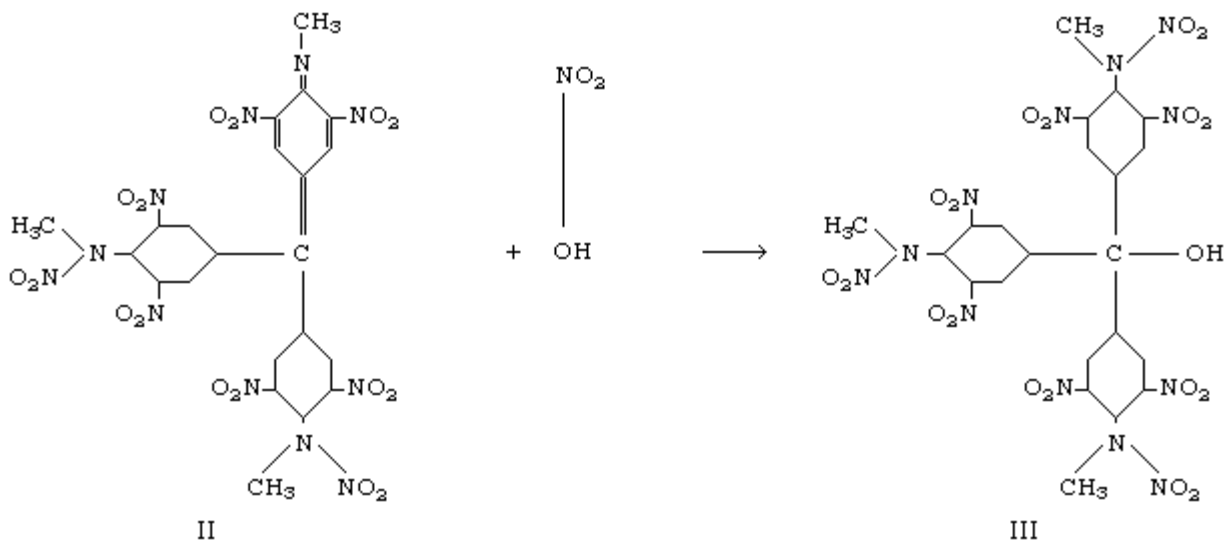


II

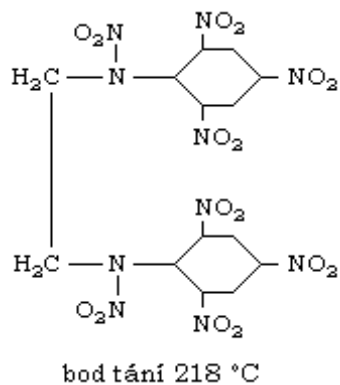


III

Sloučenina II působením koncentrované kyseliny dusičné přibírá molekulu kyseliny dusičné a vzniká tak sloučenina I:



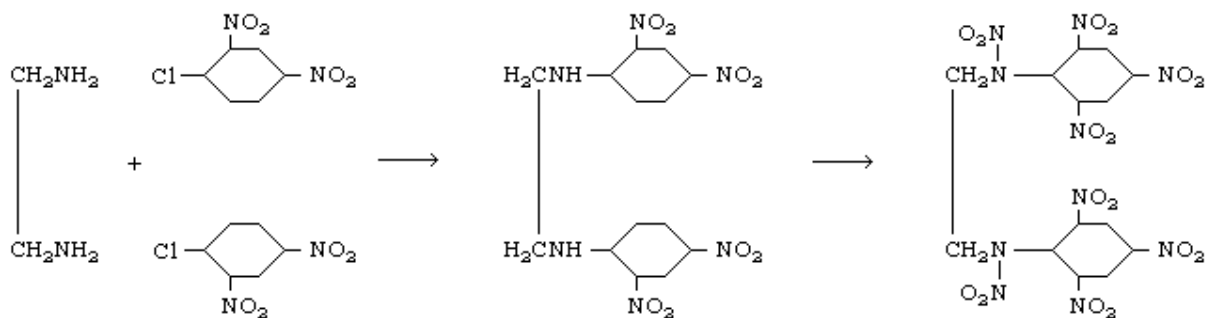
*Hexanitrodifenylethylenedinitramin* (nazývaný též ditetryl nebo bitetryl) <sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Stejného názvu se používá pro sloučeninu popsanou na str. 63.

Tuto sloučeninu, která má předpoklady pro použití v praxi, připravil poprvé Bennett (1919) nitrací difenylethyldiaminu směsí koncentrované kyseliny sírové s bezvodou kyselinou dusičnou při teplotě 30-35 °C. Praktické použití navrhl později Cox (1939).

Nejjednodušeji se ditetryl připravuje působením ethylendiaminu na chlordinitrobenzen a nitrací připraveného aminu:

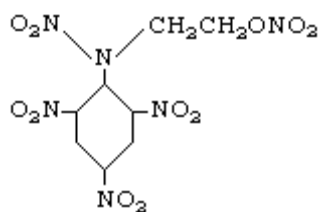


Tato látka má dostatečnou stabilitu. Svým účinkem se blíží tetrylu, k nárazu je však citlivější a touto vlastností se blíží pentritu.

Podle Médarda (1951) lze lisovacím tlakem  $1500 \text{ kg/cm}^2$  dosáhnout hustoty  $1,50 \text{ g/cm}^3$ . Detonační rychlost při hustotě  $1,60 \text{ g/cm}^3$  je  $7350 \text{ m/s}$  a výduť v olověném bloku má hodnotu 115, je-li pro kyselinu pikrovou 100.

## Nitraminoestery kyseliny dusičné

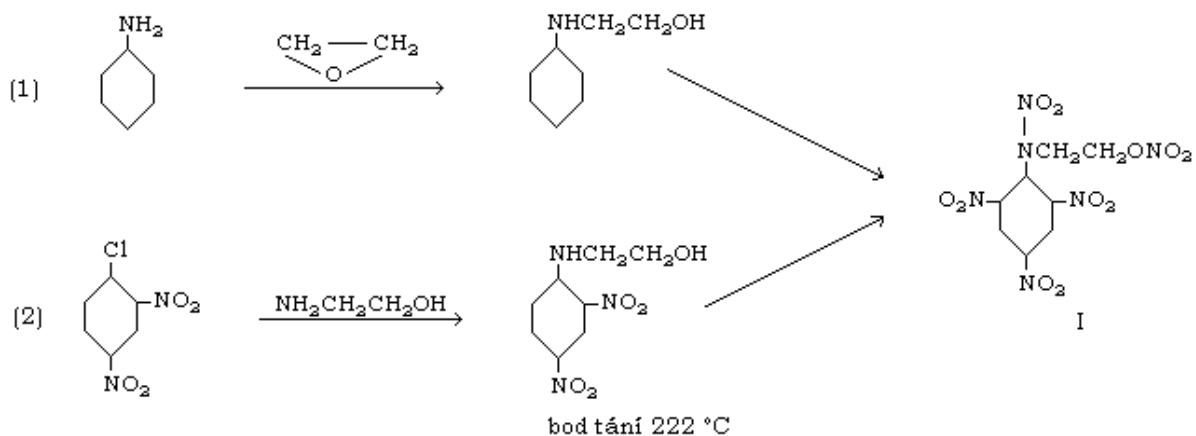
*Nitrát trinitrofenyl- $\beta$ -hydroxyethylnitraminu (pentryl)*



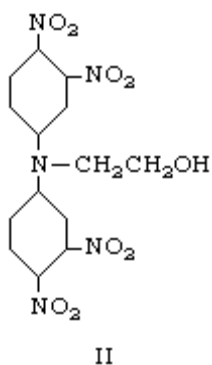
bod tání  $126 \text{ }^\circ\text{C}$

Je to krystalická látka, rozpouštějící se snadno ve většině organických rozpouštědel - i v nitroglycerinu. Připravil ji a navrhl jako výbušinu Moran (1926); podrobně ji prozkoumali Clark (1933) a Romburgh (1934).

Pentryl se připravuje dvojím způsobem: buď z anilinu a ethylenoxydu (podle Herze; 1930), nebo z chlordinitrobenzenu a ethanolaminu (podle Morana), s následující nitrací připraveného N-hydroxyethylanilinu nebo jeho dinitroderivátu :



Při použití, druhé metody vzniká jako vedlejší produkt určité množství derivátu difenylaminu (II):



Pentryl má specifickou váhu 1,82 g/cm<sup>3</sup>; sypná váha je však pouze 0,45 g/cm<sup>3</sup>. Tlakem asi 230 kg/cm<sup>2</sup> lze dosáhnout hustoty 0,74 g/cm<sup>3</sup>.

Pentryl vybuchuje při styku s kovovým povrchem zahřátým na 235 °C se zpožděním 3 vteřiny. Chemická stabilita pentrylu se považuje za vyhovující.

Pentryl se vyznačuje velkou výkonností, která je podle různých autorů stejná jako výkonnost tetrylu nebo větší. Příkladem je výduť v oloveném bloku, která je o 20 % větší než u tetrylu.

Trhavina	Třaskavá rtuť, g	Azid olovnatý, g
Pentryl	0,150	0,025
Tetryl	0,165	0,03
Kyselina pikrová	0,225	0,12
Tritol	0,240	0,16

Detonační rychlost při hustotě 0,80 g/cm<sup>3</sup> je 5000 m/s. Při stejných rozměrech nálože a při hustotě 0,90 g/cm<sup>3</sup> dosahuje tetryl detonační rychlosti 5400 m/s; trinitrotoluen 4450 m/s.

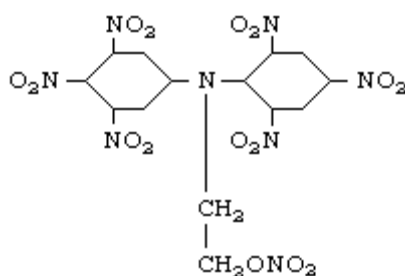
Citlivost pentrylu k nárazu je o něco menší než citlivost tetrylu (podle Clarka je maximální výška, při které nedochází k výbuchu, 30 cm, kdežto pro tetryl zjistil autor 27,5 cm a pro kyselinu pikrovou 42,5 cm).

Pentryl lze snadno iniciovat třaskavinou, v čemž se podobá tetrylu.

Médard (1951) uvádí, že pentryl o hustotě 1,56 g/cm<sup>3</sup> detonuje rychlostí 7180 m/s a výduť v oloveném bloku je 114 v poměru k hodnotě 100 pro kyselinu pikrovou. Tlakem 1500 kg/cm<sup>2</sup> se dosahuje hustoty 1,68 g/cm<sup>3</sup>.

Minimální nálože třaskaviny, iniciující výbušiny (podle Clarka), jsou uvedeny v tab. 13.

#### *Nitrát hexanitrodifenyl-β-hydroxyethylaminu*



bod tání 184 °C

Připravuje se podle Clarka (1934) nitrací tetranitrodifenyl-β-hydroxyethylaminu (II), který vzniká jako vedlejší produkt při výrobě dinitrofenyl-β-hydroxyethylaminu z chlordinitrobenzenu a ethanolaminu (str. 68).

Výbušinářské vlastnosti nitrátu hexanitrodifenyl-β-hydroxyethylaminu jsou téměř stejné jako vlastnosti pentrylu. K zahřívání je nitrát poněkud méně citlivý. Teplota vzbuchy je 390-400 °C. Ve srovnání s pentrylem je nitrát také o něco méně citlivý k nárazu, ale je o 3 % výkonnější podle výdutě v oloveném bloku. Vyžaduje silnější iniciaci než pentryl, tetryl nebo kyselina pikrová, ale slabší než tritol.

## VÝROBA HEXOGENU

### 1. Methoda přímého působení kyseliny dusičné na hexamin

### 2. Příprava hexogenu z hexaminu, kyseliny dusičné a dusičnanu amonného

### 3. Příprava hexogenu z kyseliny sulfaminové, formaldehydu a kyseliny dusičné

### 4. Příprava hexogenu z paraformaldehydu, dusičnanu amonného a acetanhydridu

### 5. Příprava hexogenu z dinitrátu hexaminu, “amoniumdinitrátu” a acetanhydridu

### 6. Theorie vzniku hexogenu podle 4. a 5. metody

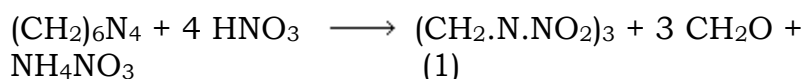
### 7. Flegmatizace hexogenu

## **1. Methoda přímého působení kyseliny dusičné na hexamin**

### **Základní poznatky**

Nejstarší a nejjednodušší metoda přípravy hexogenu je založena na tom, že hexamethylentetramin (hexamin) se sype do přebytku koncentrované kyseliny dusičné (o specifické váze 1,50-1,52 g/cm<sup>3</sup>) při teplotě 25-30 °C, načež se roztok vlije do studené vody.

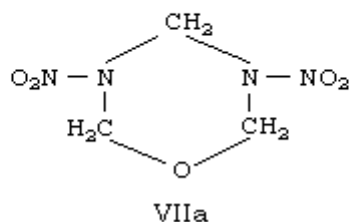
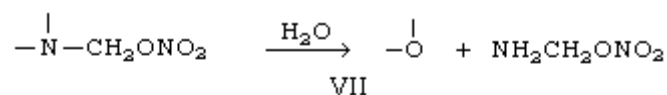
Reakci (Hale, 1925) vystihuje tato rovnice:





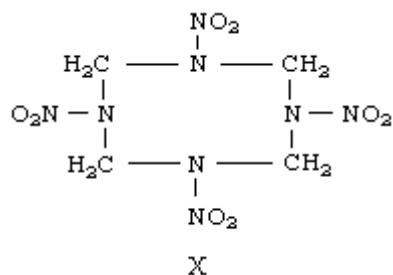




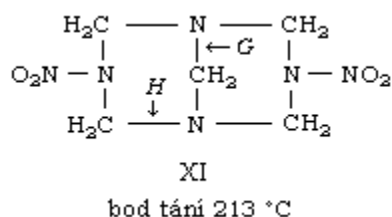


Sloučenina VIIa je rozpustná v horké vodě a krystaluje z roztoku při ochlazení. Bod tání je 97 °C.

Nitrolýza sloučeniny V může též vést ke vzniku látky X s osmičlenným kruhem, tzv. oktogenu (HMX), který vždy provází hexogen, nezhoršuje však jakost této výbušiny:



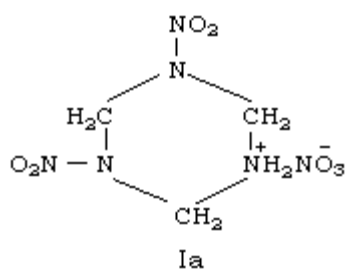
Důkazem existence sloučeniny VIII v přechodných produktech nitrace je Wrightem (1949) potvrzený fakt, že neutralisací amoniakem odpadní kyseliny po nitrolýze lze vyloučit látku XI (tzv. DPT) v množství 5-12 % použitého hexaminu.



Tato látka může podlehnout další nitrolýze. Nitrolýza může např. vést k již uvedené sloučenině X a nitrolýza vazeb G a H může dát lineární nitramin IX, který je velmi citlivý k nárazu. Jeho přítomnost v hexogenu je proto velmi nevídaná.

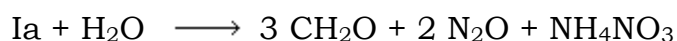
Nitrace hexaminu při nízkých teplotách vede ke vzniku řady jiných sloučenin. Některé z nich přecházejí působením kyseliny dusičné za normální teploty v hexogen.

Probíhá-li nitrolýsa dinitrátu hexaminu IV za hlubokých teplot (na př. -40 °C), což vložil Hirst se spolupracovníky roku 1943, nevzniká hexogen nýbrž dusičnan dinitroderivátu (Ia):



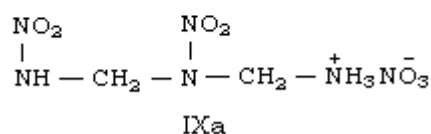
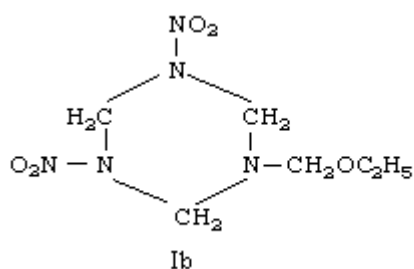
Vznik této sloučeniny je možno vysvětlit tak, že nitrolýsa za nízké teploty v místě C končí vznikem nitrátu aminu a alkoholu (nebo jeho esteru) za tvorby. sloučeniny Ia.

Sloučenina Ia je nestabilní a ve vroucí vodě se rozkládá za vzniku formaldehydu, kyslíčniku dusného a dusičnanu amonného :

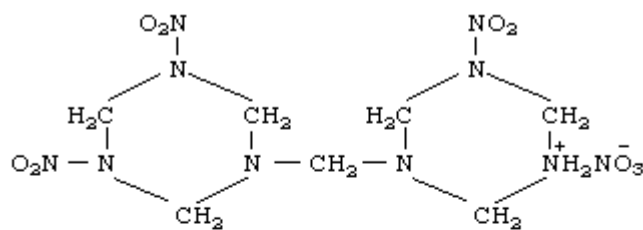


Působením koncentrované kyseliny dusičné nebo acetanhydridu se za normální teploty získá hexogen (I). Sloučenina (Ia) dává s acetanhydridem za přítomnosti octanu sodného N-acetylderivát dinitrosloučeniny (XXV).

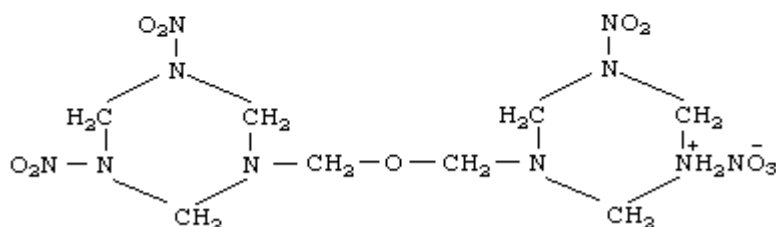
Nitrace dinitrátu hexaminu při teplotě kolem -30 °C (podle Dunninga, 1950) s následujícím působením ethylalkoholu vede k vyloučení produktu nitrolýsy v místě C ve formě etheru Ib (bod tání 115 °C) a lineární sloučeniny IXa :



Dále se v produktech nitrace za nízkých teplot vyskytuje bicyklická sloučenina Ic (bod tání 136 °C). Nitrace sloučeniny Ib bezvodou kyselinou dusičnou za teploty -30 °C vede ke vzniku etheru Id:



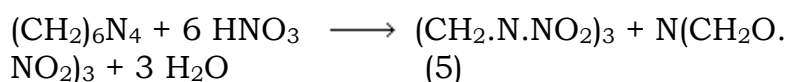
Ic



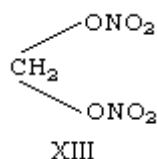
Id

Produktem nitrace sloučenin Ib, Ic a Id za normální teploty je hexogen (I). Také sloučenina (IX) dává hexogen působením acetanhydridu a paraformaldehydu.

Podle výzkumů Karpuchinových a Četyrkinových (1944) může nitrolýsa hexaminu probíhat za vzniku dusičného esteru trihydroxymethylaminu (XII):



Může to být výsledkem nitrolýsy sloučeniny VI v místě vazby C. Tento ester je podobně jako estery VIII a IX nestabilní a snadno se rozkládá. Formaldehyd odštěpený z hexaminu může konečně dávat za přítomnosti koncentrované kyseliny dusičné nestabilní methylenglykoldinitrát XIII :



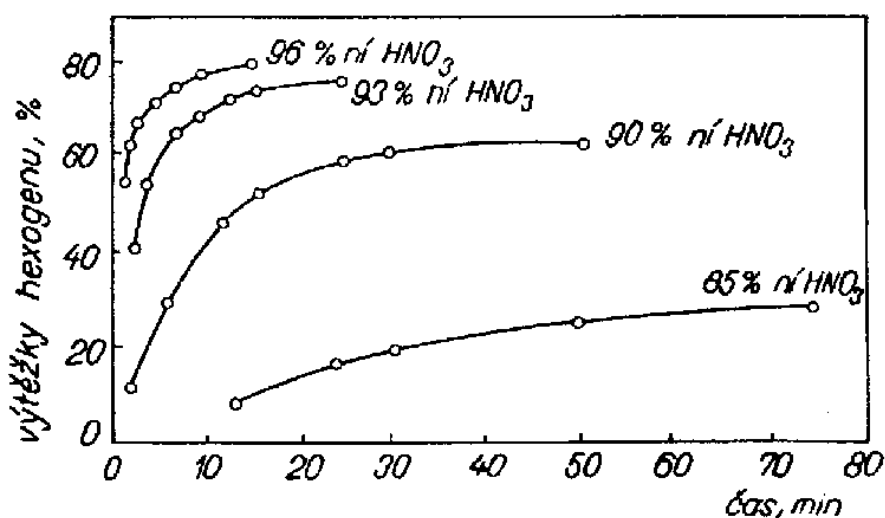
Přítomnost nestabilních sloučenin VIII, IX, XII a XIII způsobuje, že v odpadní kyselině, po nitraci hexaminu a vyloučení hexogenu vodou probíhají různé reakce, převážně exothermní, které mohou vést k výbuchu. Těž první provozní zkoušky výroby hexogenu, které byly uskutečněny krátce po první světové válce, dokázaly, že největší obtíží při výrobě hexogenu je nebezpečí, které způsobuje odpadní kyselina. Přítomnost všech těchto produktů v odpadní kyselině činí její skladování velmi nebezpečným. Část vedlejších produktů může též znečišťovat hexogen a zhoršovat tak jeho stabilitu.

Při hledání způsobu, jak odstranit tyto produkty, byla vypracována metoda založená na vyvolání jejich rozkladu za přísně kontrolovaných podmínek:

Rozklad se vyvolá např. naléváním reakční kapaliny po nitraci do horké vody. Prívod vody a teplota se volí tak, aby se udržovala. koncentrace 50-55 %  $\text{HNO}_3$  a teplota 70-90 °C. Vylučuje se velmi čistý hexogen a všechny nestabilní produkty se rozloží za uvolnění  $\text{NO}_2$ .

Vedlejší reakce způsobují, že výtěžky nitrace hexaminu nepřevyšují 75-80 % [výtěžky počítány podle rovnice (1) nebo (2)]. Ze 100 kg hexaminu se připraví 110 - 119 kg hexogenu.

Dunning, Millard a Nutt (1952) studovali reakční rychlost nitrace hexaminu kyselinou dusičnou různé koncentrace při teplotě 0 °C a jejich výsledky jsou zčásti shrnuty v tab.19 a v diagramu na obr. 7.



Obr. 7. Rychlost nitrace hexaminu kyselinou dusičnou různých koncentrací při teplotě 0 °C

Tabulka 19

Čas, min	Koncentrace HNO <sub>3</sub>				
	99 %	96 %	93 %	90 %	85 %
	Výtěžek hexogenu v procentech z theoretických výtěžků podle rovnice (1) nebo (2)				
1,5	-	55,7	-	-	-
2,5	66,9	68,7	40,9	13,3	-
6,5	70,2	75,3	65,8	30,5	-
12	74,6	74,7	73,4	45,4	-
24	80,9	79,2	77,2	59,9	14,9
50	80,5	-	-	63,9	26,2
100	-	-	-	-	33,0
120	-	-	-	-	32,6

Pro koncentraci HNO<sub>3</sub> 85-96 % při teplotě 0 °C navrhli autoři empirickou rovnici:

$$x = \alpha \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),$$

kde x je výtěžek hexogenu

t - čas,

$\alpha$  a  $\tau$  konstanty závislé na koncentraci kyseliny.

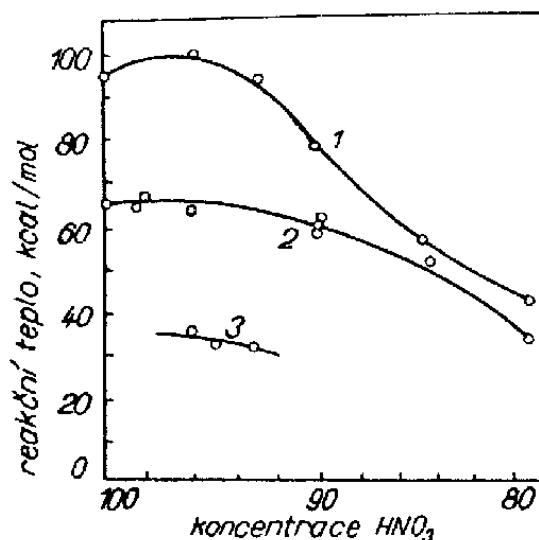
**Reakční teplo nitrace** 1 kg hexaminu na hexogen je podle anglických údajů 277 kcal/kg, podle německých (Schnurr) asi 500 kcal/kg.

Dunning, Millard a Nutt (1952) uveřejnili diagram (obr. 8), znázorňující závislost reakčního tepla nitrace hexaminu na hexogen na koncentraci kyseliny dusičné (v rozmezí od 80 do 99 %).

V grafu je uvedeno celkové reakční teplo v kcal na mol nitrované látky. Křivka 1 znázorňuje uvedené závislosti pro teploty nitrace 20 °C, křivka 2

pro teplotu  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Křivka 3 představuje závislost reakčního tepla nitrace dinitrátu hexaminu při teplotě  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  na koncentraci nitrační kyseliny.

**Průběh teploty** při nitraci kyselinou různé koncentrace za teplot  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  je znázorněn na diagramu (obr. 9). Křivky mají zlom, který je poměrně jasný v případě nitrace za teploty  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



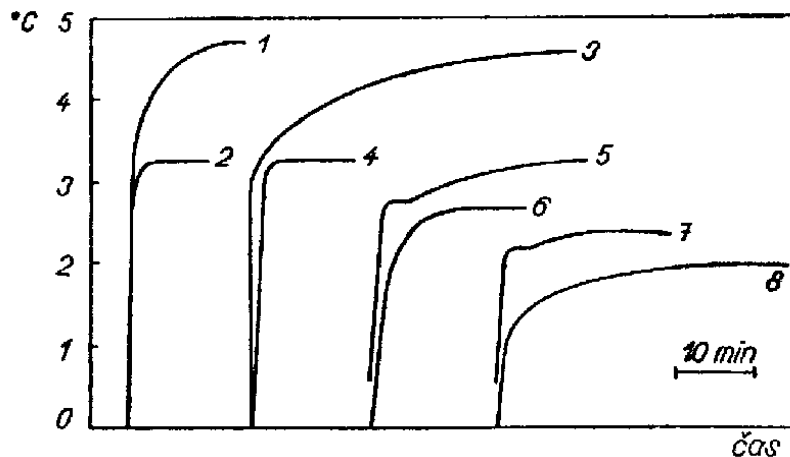
**Obr. 8. Nitrace hexaminu a hexamindinitrátu**

1-Nitrace hexaminu při teplotě  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2-Nitrace hexaminu při teplotě  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3-Nitrace hexamindinitrátu při teplotě  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Během nitrace 85 %ní kyselinou při teplotě  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  se uvolní množství tepla, odpovídající pouze tvorbě dinitrátu hexaminu. Pravděpodobně se za těchto podmínek zastaví reakce v tomto stadiu.

**Využití odpadní kyseliny** po nitraci hexaminu může být různé.

1. Kyselinu dusičnou lze oddestilovat a destilačního zbytku - dusičnanu amonného - se může použít k jiným účelům.
2. Kyselinu lze neutralisovat amoniakem a tak připravit dusičnan amonný.
3. Kyseliny se může využít k přípravě dinitrátu hexaminu a připravený dinitrát pak nitrovat na hexogen. Tuto metodu vyzkoušel T. Urbański (1936).



**Obr. 9. Změny teploty při nitraci hexaminu kyselinou dusičnou**

1- bezvodá kyselina, teplota při nitraci 20 °C; 2 - bezvodá kyselina, teplota při nitraci -35,5 °C; 3 - kyselina 96 %ní, teplota při nitraci 20 °C; 4 - kyselina 96 %ní, teplota při nitraci -35,5 °C; 5 - kyselina 90 %ní, teplota při nitraci 20 °C; 6 - kyselina 90 %ní, teplota při nitraci -35,5 °C; 7 - kyselina 85 %ní, teplota při nitraci 20 °C; 8 - kyselina 85 %ní, teplota při nitraci -35,5 °C

Zjistilo se však, že dinitrát se nitruje na hexogen poněkud obtížněji a část dinitrátu zůstává v produktu nezměněna. Dinitrát není dostatečně stálý, a proto není jeho přítomnost v hexogenu žádoucí. Dinitrátu se však může použít k synthese hexogenu kombinovanou methodou - z dinitrátu hexaminu, dusičnanu amonného a acetanhydridu, o níž pojednáme později.

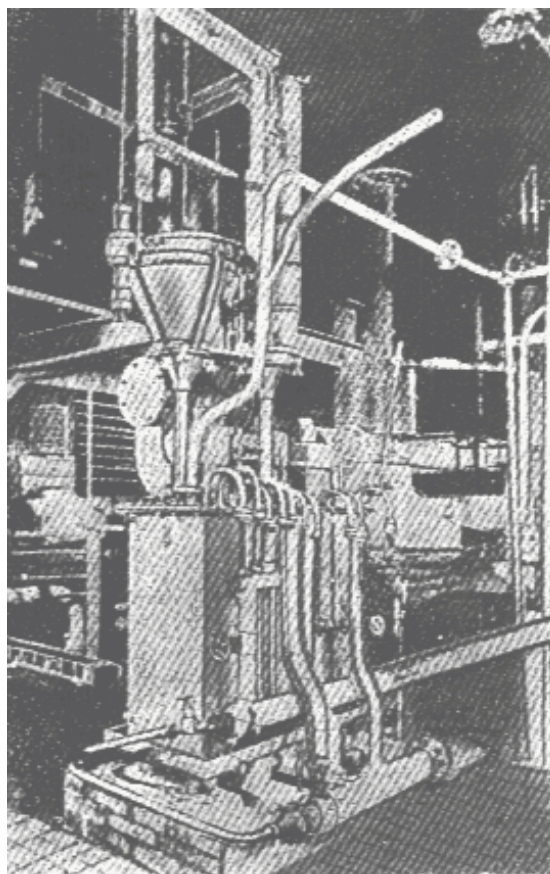
Továrna v Aviglianě (Itálie) používala zcela jiného způsobu zpracování a využití odpadní kyseliny, obsahující 45 % HNO<sub>3</sub>. Po vyloučení hexogenu za studena se kyselina destilovala a získával se v ní obsažený formaldehyd. Nutno však uvážit, že destilace kyseliny, která neprošla thermickou stabilisací, je nebezpečná dokonce i za nízké teploty za vakua (v popisu se uvádí teplota 40 °C).

### **Anglická metoda**

**Nitrace.** Podle popisu způsobu výroby, kterého používá továrna v Bridgewater (1948), se do nitrátoru plynule přivádí kyselina dusičná a hexamin. Produkt nitrace s kyselinou odtéká rovněž kontinuálně.

Nitrátor z nerezavějící oceli (dlouhý 90 cm, široký 32 cm a vysoký 80 cm) je rozdělen přepážkami na tři komory. V každé komoře je rychloběžné míchadlo. První komora je vybavena třemi soustřednými chladicími hady z nerezavějící oceli (průměru 16 mm) o chladicím povrchu 1,85 m<sup>2</sup>. V dalších dvou komorách je po jednom hadu. Víkem aparátu se odvádějí potrubím plyny do absorpční věže. V odsávacím potrubí první komory je lucerna pro pozorování zbarvení plynů.



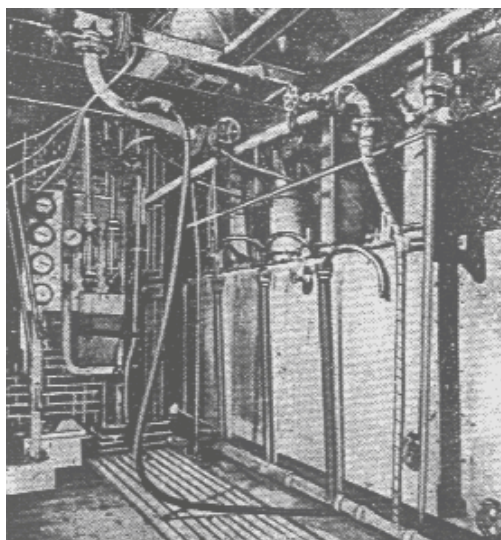


**Obr. 10. Kontinuální nitrátor na výrobu hexogenu**

Barví-li se plyny hnědě, musí se obsah nitrátoru okamžitě odvést do bezpečnostní kádě pod nitrátorem. Hexamin se přivádí do první a druhé komory nitrátoru násypkou průměru 5 cm, a to šnekovým dávkovačem z místnosti ve vyšším podlaží. Zařízení je regulováno tak, že do druhé komory se dávkuje čtvrtina množství dávkovaného do první komory. Celkové množství hexaminu, dávkovaného do nitrátoru, lze regulovat v rozmezí od 56 do 170 kg za hodinu. Kyselina dusičná se přivádí do první komory (potrubím průměru 2,5 cm) v 12násobném množství v poměru k hexaminu.

Teplota v první a druhé komoře nitrátoru nesmí překročit 25 °C; udržuje se intenzivním chlazením. V třetí komoře se udržuje teplota 38 °C vyhříváním hadu teplou vodou.

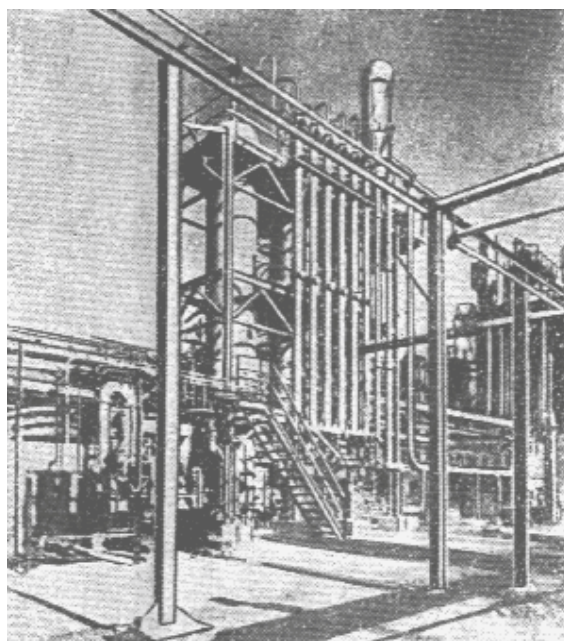
Přepad k odtoku kyseliny s rozpuštěným produktem je ve třetí komoře asi 58 cm nad dnem. Celkový pohled na nitrátor je uveden na obr.10. Pod nitrátorem je bezpečnostní kádě, spojená s nitrátorem potrubím průměru 7,5 cm. V kádi je předložen vodný roztok močoviny, který reaguje s kyslíčnky dusíku a tím značně omezuje vývin rudých dýmů při vypouštění obsahu nitrátoru.



**Obr. 11. Zředovač ("krystalisátor")**

**Zředování.** Kapalina vytéká přepadovým potrubím z nitrátoru do níže umístěného zředovače. Tam se rozkládají nestabilní produkty nitrace a vylučuje se hexogen. Zředovač (obr. 11) o rozměrech 265 x 60 x 115 cm je rozdělen na čtyři komory. V každé z nich je rychloběžné míchadlo (195 ot/min) a chladicí hady. Zředovač je stále vyplněn do výšky 65 cm kyselinou dusičnou 55 %ní koncentrace. Při přívodu koncentrovanější reakční kapaliny z nitrátoru se dávkuje tolik vody, aby se stále udržovala tato koncentrace. Ve zředovači se udržuje teplota 75 °C.

Při ředění se hojně uvolňují kysličníky dusíku (nad 7 kg/h). Tyto plyny se odtahují ventilátorem nebo parním ejektorem do věže, kde se ochladí na 20-30 °C. Ve věži (průměru 1,8 m a výšky 3,3 m) jsou ocelové trubky (průměru 38 mm), chlazené zvenčí vodou. Část par kondensuje a kysličníky dusíku se vedou do absorpčních věží (obr.12).

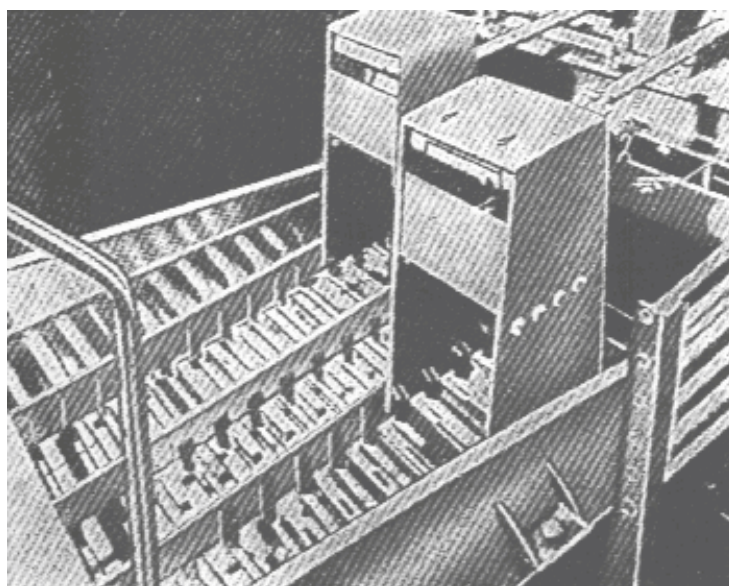


### Obr.12. Věže k absorbování kysličníků dusíku

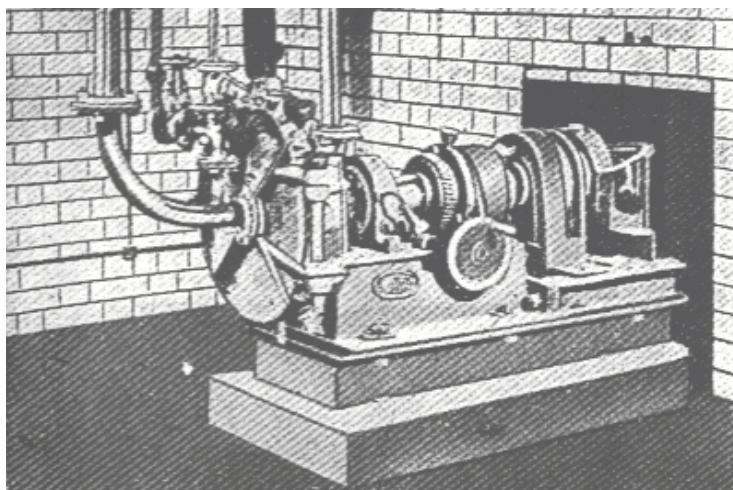
**Filtrace.** Suspence hexogenu v kyselině dusičné se z chladiče přivádí potrubím o průměru 7,5 cm do kontinuálního vakuového filtru, který je uzavřen v krytu z nerezavějící oceli (obr. 13). Potrubím se z krytu odsávají kysličníky dusíku do absorpčních věží. Materiál zbavený odpadní kyseliny se mechanicky převede na jiný filtr, kde se hexogen promývá studenou vodou do odkyselení. Mechanické shrnovače odstraňují mokrý, promytý hexogen z druhého filtru a sesypávají jej do vozíků, v nichž se materiál dopravuje k stabilisaci.

Odpadní kyselina po nitraci i z absorpčních věží se koncentruje destilací z kyseliny sírové.

**Stabilisace.** Surový hexogen se skládá z krystalů různé velikosti, které obsahují ještě 0,1- 0,2 % kyseliny dusičné. Hexogen se ve vodné suspensi nasává vakuem do nerezového zásobníku. Odtamtud jde do třecích mlýnků rovněž z nerezavějící oceli (obr. 14), kde se krystaly, suspendované ve vodě, rozmělní na drobnější zrna. Mlýnek čerpá rozemletý produkt, suspendovaný ve vodě, do dřevěných stabilisačních kádí (obr.15) vysokých 250 cm a měřících 240 cm v průměru.



Obr.13. Kontinuální vakuový filtr



**Obr. 14. Třecí mlýnek**

Kádě mají šikmá dna a jsou vybaveny míchadlem a trubkou pro přívod přímé páry. Na boku jsou dva ventily. První, v nejnižší části kádě, slouží k vypouštění obsahu, druhý, ve výšce 105 cm od dna, je určen k dekantaci. Káď pojme asi 2500 kg suchého hexogenu.

Káď naplněná vodnou suspenzí rozemletého hexogenu se ponechá 45 minut v klidu. Potom se dekantuje kapalina nad vrstvou hexogenu. Kapalina protéká filtrem, který zachytí jemný produkt stržený vodou. Po dekantaci kapaliny se káď naplní studenou vodou, obsah se rozmíchá a opět ponechá v klidu a znovu dekantuje. Tento postup se opakuje třikrát, načež se hexogen déle než 12 hodin promývá teplou vodou při teplotě 90 až 100 °C. Kapalina se pak dekantuje a mokřý hexogen se vypouští z kádě na filtr. Hexogen obsahující 10 % vody se z filtru transportuje do oddělení výroby směsných výbušnin.

**Materiálová bilance.** Na 1000 kg vyrobeného hexogenu se spotřebuje 833 kg hexaminu a 8779 kg  $\text{HNO}_3$ . Získá se 3482 kg zředěné (55 %ní)  $\text{HNO}_3$  a 3429 kg  $\text{HNO}_3$  z absorpční stanice. Spotřeba  $\text{HNO}_3$  k nitraci je tedy 1868 kg. Dále je nutno uvažovat spotřebu 490 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ke koncentraci  $\text{HNO}_3$ .





**Obr. 15. Stabilizační aparáty (vařáky)**

### **Německá metoda**

Způsob byl nazván "proces SH" a hexogen, připravený touto methodou, "sůl SH" podle Schnurra, který vypracoval její technologii (1937 - 1938).

Hexamin se přidává do kyseliny dusičné (99 %ní) v poměru 1 díl hexaminu na 8 dílů kyseliny. Nitrátor o obsahu 1,5 m<sup>3</sup> pracuje periodicky. Chlazením solankou se v nitrátoru hadem udržuje teplota 5 až 10 °C. Nitrace trvá 1 hodinu.

Obsah řady nitrátorů pak kontinuálně protéká baterií reaktorů, ve kterých reakční směs setrvá 2 hodiny. Za tuto dobu proběhne nitrolytický proces do konce. V těchto reaktorech se udržuje teplota 15 až 20 °C.

Po skončení reakce se obsah přivádí do baterie 6 zředovačů s vodou, kde se pak udržuje teplota 70 až 76 °C. První má obsah 3 m<sup>3</sup>, pak následují 4 po 1,5 m<sup>3</sup> a poslední má 3 m<sup>3</sup>. K zahájení kontrolovaného oxydačního rozkladu nestabilních produktů nitrace je nutná přítomnost kysličníku dusičitého. Vody se musí do zředovače přidávat tolik, aby se stále udržovala koncentrace 50 % HNO<sub>3</sub>. Hexogen se za této koncentrace vyloučí úplně. Suspence hexogenu v kyselině přepadá potom do baterie chladicích aparátů, v kterých se postupně chladí na teplotu 50, 35 a 20 °C.

Hexogen se zbaví kyseliny na vakuovém filtru a pak se promývá vodou. Původně se produkt stabilisoval dvouhodinovým varem s vodou v autoklávu za tlaku 3,5 atm a při teplotě 140 °C. Po výbuchu však byl tento způsob nahrazen rekrystalisací z acetonu.

Kysličníky dusíku, uvolňující se ze zředovače, procházejí cyklonem (v němž se zachytí kapky kapaliny) a z něho se pak vedou do absorpčních věží, kde se k absorpci používá 50 %ní odpadní kyseliny. Získává se tak 60 %ní kyselina dusičná.

Na 1000 kg hexogenu ("soli SH") se při této metodě spotřebuje 830 - 840 kg hexaminu a 7100 kg 99 %ní kyseliny dusičné. Z tohoto množství se získá a regeneruje 5200 kg HNO<sub>3</sub>. Vlastní spotřeba kyseliny dusičné je tedy 1700 kg.

Podle jiných údajů je spotřeba surovin

880 kg hexaminu

6800 - 7760 kg kyseliny dusičné (99 %ní), z čehož

1720 - 1850 kg je spotřeba k reakci a

5080 - 5850 kg se regeneruje jako 99 %ní HNO<sub>3</sub>.

Německé technické podmínky pro hexogen ("sůl SH"):

bod tání	nad 200 °C
teplota vzbuchu	215 - 230 °C
sypná váha	700 g/l

ztráta váhy během 5 hodin sušení :

při 100 °C, max 0,1 %

Abelův test při 120 °C 10 minut bez změny papírku

(v parafinové lázni) (po 20 minutách je přípustné slabé zbarvení papírku)

Vodný výluh (získaný vařením hexogenu s vodou) musí reagovat neutrálně a nesmí obsahovat ionty Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Přípustné jsou pouze stopy amoniaku a formaldehydu (formaldehyd se stanoví roztokem fuchsínu, odbarveného SO<sub>2</sub>).

Výrobek nesmí obsahovat více než 0,1 % látek nerozpustných v acetonu. Acetonový roztok nesmí mít více než 0,2 % acidity - počítáno na HNO<sub>3</sub>. Acetonový roztok po vysrážení vodou nesmí obsahovat ionty SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Hexogen určený do náloží trhavin musí propadat sítím s velikostí ok 0,75 mm, do rozbušek a počínových náloží sítím o velikosti ok 0,60 mm.

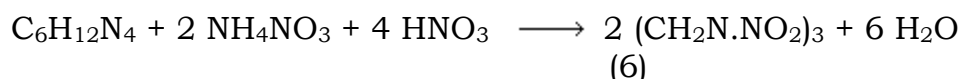
Podle potřeby se hexogen mísí s montánním voskem.

Šarže hexogenu jsou 2500 - 7500 kg. Hexogen se plní po 12,5 kg do papírových pytlů, které se vkládají do lepenkových krabic, jejichž víko je utěsněno pryžovou izolací.

## **2. Příprava hexogenu z hexaminu, kyseliny dusičné a dusičnanu amonného**

Tuto metodu vypracoval Knöffler (1943). Známe ji jako "proces K" (podle vynálezce).

Tato metoda je založena na tom, že hexamethylentetramin obsahuje 6 methylenových skupin a 4 aminoskupiny, čili počet aminoskupin je o 2 menší, než je nutné ke vzniku 2 molekul hexogenu. K odstranění nedostatku aminoskupin se k nitrační kyselině přidává vypočtené množství dusičnanu amonného:



Tímto způsobem se zvětší výtěžky, počítáno na použitý hexamin. Reakce probíhá pouze při vyšší teplotě (kolem 80 °C). O možnosti použití této metody rozhoduje to, že reakční směs kyseliny dusičné, hexaminu a dusičnanu amonného se může zahřát na tuto teplotu bez obav z výbuchu. kdežto reakční směs bez dusičnanu amonného může být nebezpečná již za teploty málo vyšší než 25 °C.

Nitrace (podle popisu továrny v Elsnigu) se provádí v reaktorech obsahu 500 l. V aparátu se do kyseliny dusičné (99 %ní) přidává hexamin v množství 1 dílu na 8,6 dílů kyseliny dusičné a vypočtené množství dusičnanu amonného. Chlazením se v nitrátoru udržuje teplota 15 °C. Z nitrátoru natéká reakční směs do níže umístěného reaktoru, který tvoří sada svislých trubek, vyhříváných zvenčí teplem vodou. Reakční směs se zde zahřívá na 80 °C a udržuje se na této teplotě 30 minut, při čemž probíhá vlastní reakce (6) s účastí dusičnanu amonného. Směs se pak vypouští do níže umístěného aparátu, v němž se ochladí na 20 °C.

Při tom vykryštaluje asi 90 % hexogenu, který se oddělí z odpadní kyseliny na komůrkovém filtru a po promytí vodou a neutralisací 5 %ním roztokem uhličitanu sodného se rekrystaluje z acetonu.

Při popsané metodě však způsobuje potíže racionální využití odpadní kyseliny, která obsahuje značné množství dusičnanu amonného. Obvyklého způsobu, založeného na koncentraci kyseliny destilací ve směsi s kyselinou sírovou, nelze použít, protože amonné soli se vylučují v zásobnících, kolonách, potrubí, ventilech atd.

Proto byl vypracován jiný postup: Odpadní kyselina se po odsátí hexogenu ochladí na teplotu  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vykryštaluje "amoniumtrinitrát" ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ ), oddělí se v odstředivce a opět se vrací do nitrátoru. Kyselina po odstředění trinitrátu obsahuje 10 % hexogenu a značné množství dusičnanu amonného. Dále se zpracovává způsobem, který umožňuje vyloučení hexogenu a zpracování kyseliny dusičné na dusičnan amonný.

Kyselinou se plní zásobníky obsahu  $3\text{ m}^3$  a neutralisuje se plynným amoniakem. Teplota při tom stoupne na  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vyloučený hexogen se odsaje na vakuových filtrech. Filtrát se ochladí, při čemž vykryštalují asi  $2/3$  dusičnanu amonného, který se oddělí v odstředivce. Používá se ho pak při výrobě směsných trhavin. Ve filtrátu zůstává část nitrátu hexaminu a dusičnanu amonného. Směs obou látek se získá zahuštěním roztoku, pak se vrací do nitrátoru.

Na 1000 kg hexogenu, připraveného, touto methodou, se spotřebuje

480 - 500 kg	hexaminu
4800 kg	dusičnanu amonného
8600 kg	kyseliny dusičné

Z toho se regeneruje

3600 kg	dusičnanu amonného
7200 kg	kyseliny dusičné

Spotřeba dusičnanu amonného je tedy 1200 kg a spotřeba kyseliny dusičné 1400 kg.

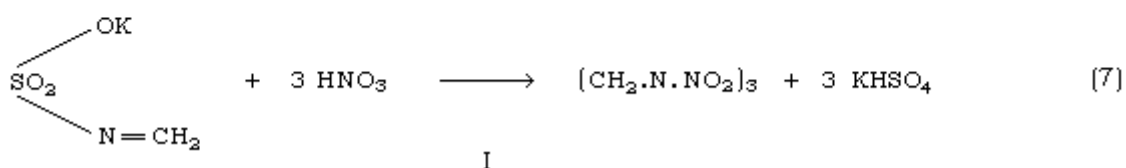
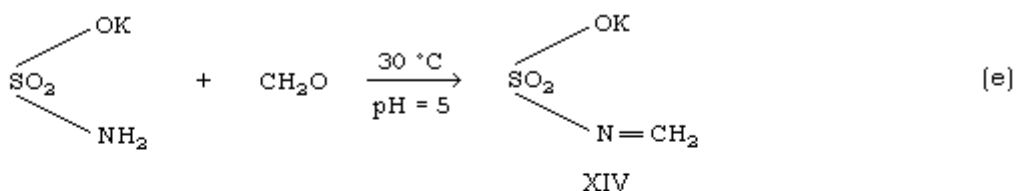
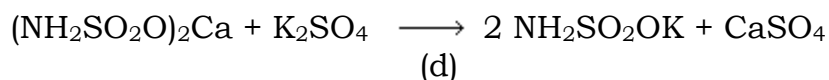
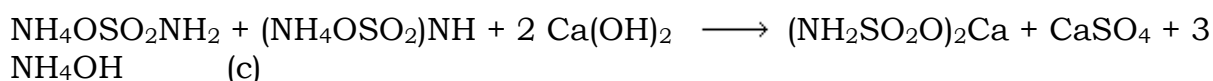
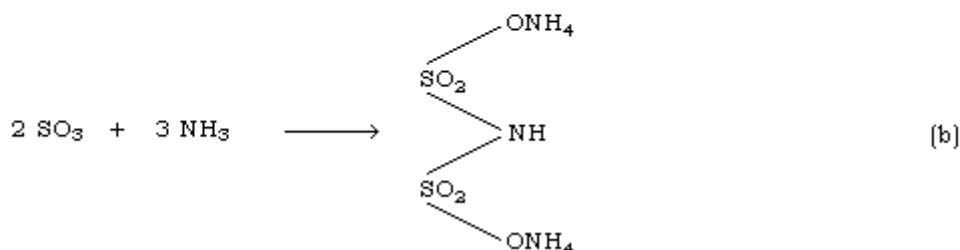
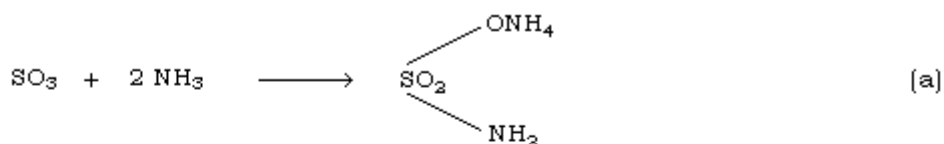


### 3. Příprava hexogenu z kyseliny sulfaminové, formaldehydu a kyseliny dusičné

Metodu přípravy hexogenu z kyseliny sulfaminové, formaldehydu a kyseliny dusičné vypracoval Wolfram (1934). Metoda je známa pod názvem "proces W" a hexogen připravený tímto způsobem byl nazýván "sůl W".

"Proces W" je založen na tom, že draselná sůl kyseliny sulfaminové se kondensuje s formaldehydem a produkt kondensace - tzv. "bílá sůl" (XIV) typu Schiffovy base - se nitruje kyselinou dusičnou.

Vychází se z kysličníku sírového a amoniaku:



Amoniak uvolňující se při reakci (c) během přípravy vápenaté soli kyseliny aminosulfonové se vrací do oběhu - účastní se reakce (a) a (b). Protože vápenatá sůl kyseliny sulfaminové se poměrně snadno rozpouští, převede se ve špatně rozpustnou draselnou sůl reakcí (d).

K nitraci bílé soli (XIV) se v Krümmelu používalo nitrační směsi tohoto složení :

$\text{HNO}_3$  . . . . . 80 - 81 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 4 - 5 %

$\text{SO}_3$  . . . . . 13 - 14 %

$\text{N}_2\text{O}_4$ . . . . . 1 - 2 %

Tato směs se připravuje z 99 %ní kyseliny dusičné a z kyslíčnicku sírového. Do nitrační směsi teploty 30 °C se přidává methylenaminosulfonan draselný ("bílá sůl"). Teplo uvolněné při nitraci (kolem 500 kcal na 1 kg hexogenu) se odvádí chladicím hadem. Vzniklý hexogen je v reakční kapalině obsažen částečně ve formě suspence a částečně je v ní rozpuštěn. Přídavkem vody se produkt vyloučí úplně a odsaje se na vakuovém filtru. Odpadní kyselina má toto složení :

$\text{HNO}_3$  . . . . . 23 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 13 - 14%

$\text{KHSO}_4$  . . . . . 10 -11%

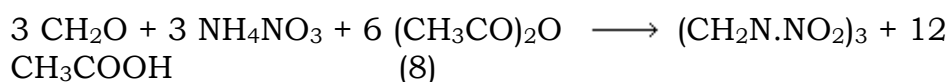
$\text{H}_2\text{O}$  . . . . . 52 - 54%

Hexogen se pak promývá vodou, zbytková acidita se neutralisuje 5 %ním roztokem uhličitanu sodného a produkt se rekrystaluje. Původně se hexogen krystaloval z nitrobenzenu, zjistilo se však, že tato operace je nebezpečná vlivem vysokého bodu varu rozpouštědla. Po zničení zařízení výbuchem se začalo používat krystalisace z acetonu. Odpadní kyselina se zpracovala denitrací, při níž odpadal  $\text{KHSO}_4$ .

Tato metoda byla méně rentabilní a ke konci druhé světové války se jí přestalo používat.

#### 4. Příprava hexogenu z paraformaldehydu, dusičnanu amonného a acetanhydridu

Tuto metodu vypracoval Eble (1935 -1938). Podle vynálezce byla v Německu nazvána "proces E". Nezávisle na Eblevi vynalezli tutéž metodu Ross a Schiessler v USA (1940). Princip reakce: Paraformaldehyd a dusičnan amonný podléhá dehydrataci působením acetanhydridu:



Předností metody je to, že lze hexogen připravit bez použití hexaminu a kyseliny dusičné, tedy bez nebezpečné nitrace. Musí se však použít poměrně drahého acetanhydridu.

Metoda je bezpečná, provádí-li se způsobem, který zde uvádíme. Činidla nutno přidávat do předem zahřátého acetanhydridu, jinak by exothermní průběh reakce mohl vést k výbuchu. Nepřípustné je tedy smístit činidla a potom zahřívát směs, protože dochází k příliš energické reakci. Přídavek fluoridu boritého do směsi usnadňuje iniciaci reakce a zvyšuje bezpečnost.

Zjistilo se, že při této metodě vzniká vedlejšími reakcemi oktogen (X), N-acetylderivát (XXVI) a řada nitraminů převážně lineární struktury, které jsou méně stabilní než hexogen. Připravený hexogen má proto poměrně nízký bod tání (190-195 °C) a může mít menší stabilitu. Za přítomnosti fluoridu boritého se zmenšuje množství vedlejších produktů.

Protože většina lineárních vedlejších produktů se rozpouští v kyselině octové mnohem lépe než hexogen, lze se částečně zbavit nečistot pouhým odsáním hexogenu z odpadní kyseliny. Vedlejší produkty je možno vracet do reakce, protože některé z nich mohou působením acetanhydridu a dusičnanu amonného dávat hexogen za podmínek hlavní reakce.

Podrobně jsou vedlejší produkty reakce probrány v 6. kapitole (str. 95). Nyní uvedeme popis výrobní metody používané v Bobingen.

Reaktor z hliníku nebo nerezavějící oceli (obsahu 1,2 m<sup>3</sup>) se naplní acetanhydridem a přidá se asi 0,4 % BF<sub>3</sub>. Acetanhydrid se zahřívá na 60 - 65 °C a za této teploty se k němu postupně přidává amoniumnitrát a paraformaldehyd. Když vlivem vyšší teploty a přítomnosti fluoridu boritého začne probíhat exothermní reakce, vyhřívání se přerušuje a teplota se pak chlazením udržuje na 60 - 65 °C. Komponenty se dávkuje asi 6 hodin, načež se obsah reaktoru ochladí na teplotu 20 °C. Vyloučený hexogen se oddělí na vakuovém filtru. Vedlejší produkty zůstanou v odpadní kapalině.

Šarže z jednoho reaktoru je 160 kg hexogenu. Produkt z několika reaktorů, v množství kolem 800 kg, se stabilisuje varem v autoklávu při teplotě 140 °C.

Odpadní kyselina se destiluje, při čemž se získává kyselina octová. Na dně destilačního aparátu zůstává mazlavá hmota, obsahující hexogen a vedlejší produkty. Viskosní látka se nepřetržitě odstraňuje sifonem u dna aparátu. Většina (asi 80 %) této látky se rozpouští v acetanhydridu a opět vrací do reaktoru. Zbytků (asi 20 %) se používá k výrobě náhradních výbušných směsí s dusičnanem amonným.

Z vydestilované kyseliny octové se připravuje acetanhydrid ketenovou methodou s použitím ethylfosfátu jako katalysátoru. Voda z prvního praní hexogenu na vakuovém filtru obsahuje průměrně 20 % kyseliny octové, která se získává extrakcí ethylacetátem.

Výtěžky hexogenu v provozním měřítku jsou 63 - 65 %, počítáno na formaldehyd; v laboratorním měřítku lze dosáhnout výtěžků až 80 %ních.

K výrobě 1000 kg hexogenu se použije

630 - 635 kg paraformaldehydu

1800 kg dusičnanu amonného

5000 - 5100 kg acetanhydridu,  
obsahujícího asi 19 kg fluoridu boritého

Z odpadní kyseliny se získá

asi 110 kg mazlavé směsi hexogenu a vedlejších produktů a

4150 - 4200 kg acetanhydridu.

Na 1000 kg hexogenu se tedy průměrně spotřebuje 900 kg acetanhydridu. Podle německých údajů obsahuje připravený produkt

hexogenu. . . . .  
.93,5 %

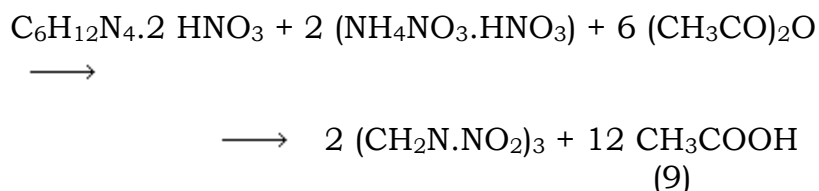
oktogen . . . . .6,0  
%

acetylderivátu (XXVI). . . 0,5  
%

## 5. Příprava hexogenu z dinitrátu hexaminu, "amoniumdinitrátu" a acetanhydridu

Methoda je kombinací druhé a čtvrté metody. Vypracoval ji roku 1943 Knöffler. V Německu byl tento proces znám jako "proces KA".

Dinitrát hexaminu reaguje s amoniumdinitrátem za přítomnosti acetanhydridu. Nepoužívá se paraformaldehydu jako při "procesu E", ale všechny potřebné methylenové skupiny pocházejí z hexaminu a chybějící aminoskupiny dodává (podobně jako v "procesu K") amoniumnitrát. Kyselina dusičná přichází do reakce vázaná s hexaminem a amoniumnitrátem:



Výtěžky této metody, počítáme-li na skupiny  $-\text{CH}_2-$  v dinitrátu hexaminu, jsou 75 - 80 %.

Předností "procesu KA" ve srovnání s "procesem E" je to, že se používá hexaminu jako zdroje methylenových skupin a zčásti i aminoskupin, takže se dávákuje již "dehydratovaná" látka, kdežto při použití paraformaldehydu se musí provést dehydratace. Proto "proces KA" spotřebuje méně acetanhydridu než "proces E".

Podle popisu továrny v Bobingen se připravoval dinitrát hexaminu působením 50 %ní kyseliny dusičné na hexamin při teplotě pod 15 °C. Používalo se k tomuto účelu odpadní kyseliny z nitrace pentaerythritu.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$  se připravuje působením ekvimolárního množství dusičnanu amonného a koncentrované kyseliny dusičné.

V reaktoru se smísí 325 kg acetanhydridu se 187 l filtrátu z minulé šarže. Teplota v reaktoru se udržuje na 40 - 50 °C a vnáší se 5 dávek po 23,9 kg amoniumdinitrátu ("paritdi") a 22 kg dinitrátu hexaminu ("hexadi"), načež se přidá 271 kg acetanhydridu a znovu 5 dávek paritdi a hexadi v uvedeném množství. Experimentálně bylo zjištěno, že malý přebytek je pro reakci výhodný. Po přidání poslední dávky se obsah reaktoru vyhřívá na 60 °C a tato teplota se udržuje 30 minut. Celá reakce trvá 4 hodin. Obsah se ochladí na 20 °C a krystalický produkt se odsaje. Dosahuje se výtěžků 70 - 71 %. Bod tání produktu je 188 - 190 °C.

Menší část filtrátu se vrací zpět do reakce větší část se zpracuje destilací. Po destilaci zůstává syropovitý zbytek ("medy") - silně znečištěný hexogen,

zcela tající při teplotě 160 °C. Protože tento produkt se může za podmínek reakce částečně přeměnit v hexogen, lze ho část vracet do reaktoru.

Odsátý hexogen se promývá vodou, aby se získala asi 30 %ní kyselina octová. Koncentrovaná kyselina octová se z tohoto roztoku extrahuje ethylacetátem.

Spotřeba (ztráty) ethylacetátu činí 1 kg na 100 kg hexogenu. Ketenovou methodou (Wackerovým procesem) se regeneruje z odpadní kyseliny octové acetanhydrid (85 %).

Spotřeba na 1000 kg hexogenu připravovaného procesem KA:

400 kg hexaminu

430 kg amoniumnitratu

680 kg kyseliny dusičné (99%ní)

2400 kg kyseliny octové ve formě anhydridu

Z výroby se regeneruje asi 1950 kg kyseliny octové - spotřeba je tedy asi 450 kg.

Bachmann vypracoval za druhé světové války (1941) v zásadě identickou methodu výroby hexogenu. Zamýšlel spojit methodu vypracovanou Rossem (proces E) s methodou nitrace hexaminu. Poloprovozní zařízení, pracující novou "kombinovanou" Bachmannovou methodou, bylo ve Spojených státech uvedeno do provozu koncem roku 1941. Po vypracování výroby hexogenu byl vyřešen způsob regenerace kyseliny octové. Spojené státy nakonec vyráběly hexogen převážně touto methodou.

Proces vypracovaný Bachmannem se liší od německého "procesu KA" tím, že se nejdříve připraví roztok 117 dílů kyseliny dusičné (98 %ní v 508 dílech acetanhydridu při teplotě 5 -15 °C. Roztok se pak zahřívá na 70 - 75 °C a vnáší se postupně dávky směsi 114 dílů dusičnanu amonného se 192 díly dinitrátů hexaminu (dinitrát hexaminu se připraví předem, působením roztoku 40 dílů hexaminu v 70 dílech vody na 65 dílů 70 %ní kyseliny dusičné; teplota se udržuje na 15 °C a pak se směs ochladí na 5 °C a odsaje se dinitrát - výtěžek je 95 %ní).

Během dávkování směsi dusičnanu amonného s dinitrátem do roztoku kyseliny dusičné v acetanhydridu se uvolňuje teplo a teplota samovolně stoupá, načež se přeruší vyhřívání a chlazením se udržuje teplota v rozmezí 73 - 78 °C. Po vsypání komponent se ještě 15 minut míchá, při čemž se vyhříváním udržuje teplota 75 °C. Obsah se pak ochladí na 60 °C, produkt se přefiltruje a promyje se kyselinou octovou a pak vodou. Bod tání takto připraveného produktu je 203 - 204 °C. Získá se 195 - 202 dílů hexogenu,

což je 61- 63 % theoretického výtěžku. Výtěžky stoupnou na 70- 73,5 %, ochladí-li se směs po zreagování na 25 °C. Produkt však obsahuje velké procento oktogenu, takže jeho bod tání je nízký (191- 202 °C).

**Rekrystalisace hexogenu** podle údajů továrny v Elsnigu. Asi 110 kg hexogenu se vysype do uzavřeného aparátu obsahu 1000 l s míchadlem a vlněnou filtrační tkaninou. Do nádoby se napustí zhruba 900 l acetonu, zahřátého asi na 50 °C. Po rozpuštění hexogenu v acetonu se roztok vypustí přes filtrační tkaninu (která se vyměňuje vždy po 10 hodinách) potrubím ve dně aparátu do nádoby obsahu 3000 l. Během 5 minut se přidá 1350 l vody, při čemž se udržuje teplota 25 °C. Ředěním vodou se z acetonového roztoku vylučují poměrně velké krystalky hexogenu; zrna nad 0,1 mm průměru tvoří 90 % celkového množství. Vyloučený hexogen se odsaje na vakuovém filtru.

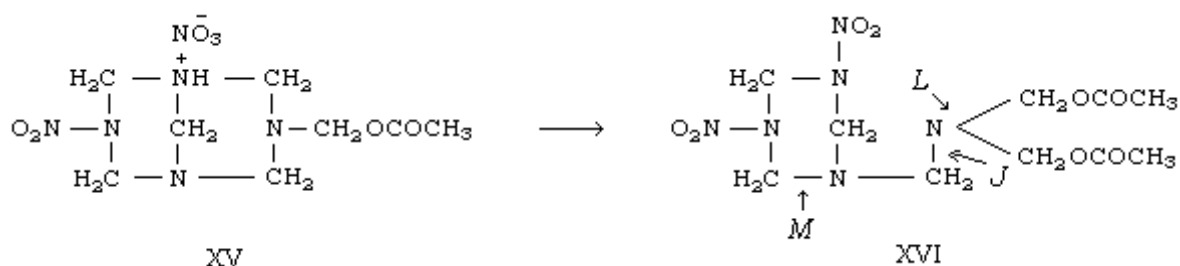
Acetonové páry se odvádějí do absorbéru. Zředěný aceton, zbavený hexogenu, se filtruje a zbavuje se vody destilací v rektifikační koloně. Ztráty acetonu jsou 7 - 8 % na 100 kg hexogenu.

## 6. Theorie vzniku hexogenu podle 4. a 5. metody

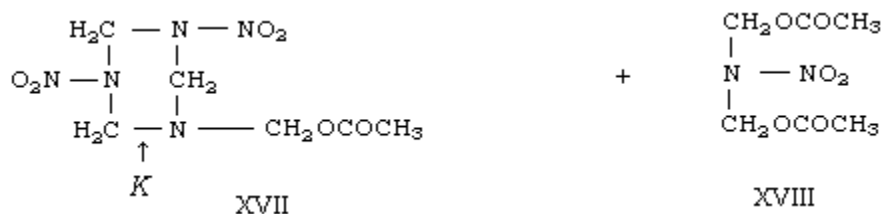
Výsledkem studia chemismu vzniku hexogenu bylo vyjasnění podmínek, za kterých se tvoří rozmanité produkty, strukturou podobné hexogenu. Tyto produkty provázejí vždy hexogen připravený 5. a částečně i 4. metodou.

Při 5. metodě, podobně jako při 1., probíhá nitrolysa hexamethylentetraminu. Vznikající alkoholické skupiny podléhají esterifikaci acetanhydridem a nikoliv kyselinou dusičnou jako při 1. metodě. Nejdůležitějším vedlejším produktem, tvořícím se v množství do 10% při 5. metodě, je oktogen (X). Vzniká dříve uvedeným způsobem při nitrolyse hexaminu (str. 80).

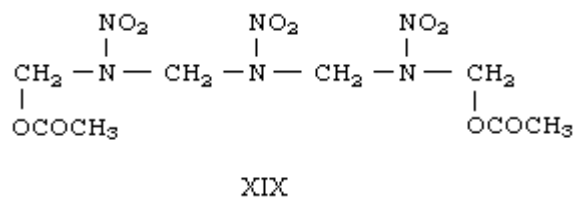
Dinitrát hexamethylentetraminu se může za přítomnosti acetanhydridu přeměnit v produkty XV a pak XVI - analogy látek V a VI:



Podlehne-li v látce XVI nitrolyse vazba J, vznikají produkty XVII a XVIII:

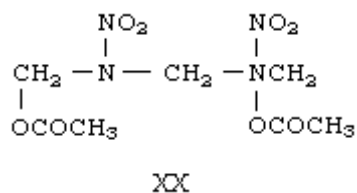


Látka XVII může pak podlehnout nitrolyse v místě *K* za vzniku lineárního ester-nitraminu XIX (tzv. "BSX" s bodem tání 154 - 155 °C):

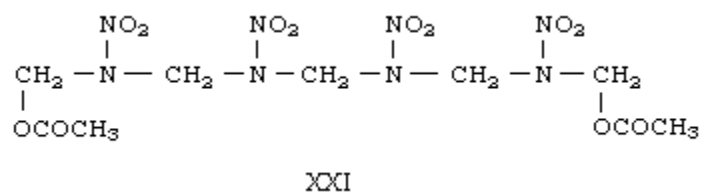


Tato sloučenina bývá někdy obsažena v hexogenu připraveném podle 4. a 5. metody. Protože je velmi citlivá k nárazu a méně stabilní než hexogen, je nežádoucím vedlejším produktem. Bachmann a Sheehan (1949) dokázali, že tvorbu produktu XIX podporuje směšování činidel při nízké teplotě (na příklad 0 °C) a pak zahřívání reakční směsi na 75 °C.

Sloučenina XIX může podlehnout nitrolyse za vzniku látky XX:

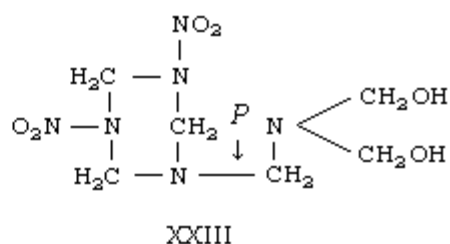
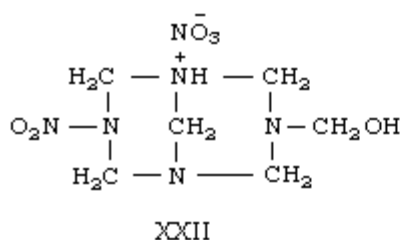


Lineární produkt XXI (AcAn, tzv. acan, o bodu tání 182,5 - 183,5 °C) může vzniknout též ze sloučeniny XVI při nitrolyse vazeb *L* a *M*.



Může se stát, že nestačí proběhnout esterifikace volných alkoholů XXII a XXIII na estery XV a XVI, ale působením dusičnanu amonného podlehnou "demethylolaci", založené zřejmě na odštěpení molekul formaldehydu:



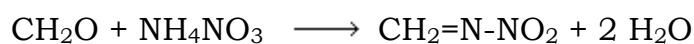


Podlehne-li "demethylolaci" sloučenina XXII, vytvoří se po dodatečném znitrování sloučenina XI (tzv. *DPT*).

Úlohou dusičnanu amonného při 5. metodě je nejen doplňování potřebného počtu nitraminových skupin, ale též odbourávání molekul formaldehydu z přechodných produktů typu XXII a XXIII. Nepodlehne-li alkohol XXIII esterifikaci, atakuje nitrolýsa této sloučeniny především vazbu *P* (nikoliv vazby *L*, *M* a *J* jako v acetylovaném produktu XVI) a vzniká hexogen.

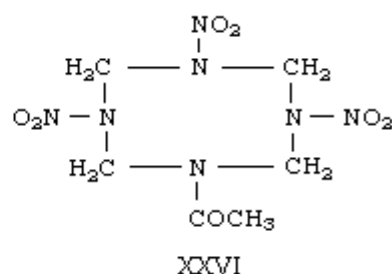
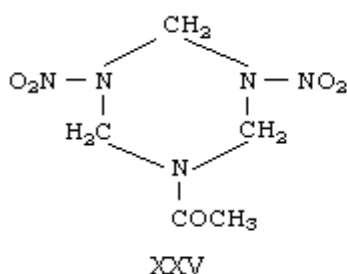
Pokusy bylo zjištěno, že lineární nitraminy typu XIX, XX a XXI (nebo dříve popsaná sloučenina IX) mohou vlivem kyseliny dusičné, acetanhydridu a dusičnanu amonného podlehnout cyklisaci (Chapman 1949).

Při synthese hexogenu z paraformaldehydu, dusičnanu amonného a acetanhydridu (4. metoda) mohou vzniknout cyklické produkty, hlavně hexogen a oktogen. Tvoří se polymerací přechodně vznikajícího hypotetického methylnitraminu XXIV:

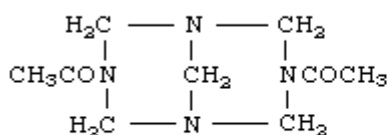


XXIV

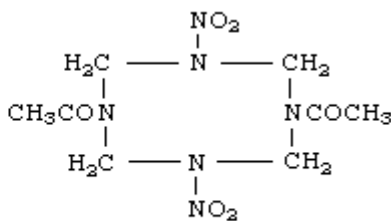
Podle jiného názoru (na př. Wright, 1949) se nejdříve tvoří hexametylentetramin a ten pak podléhá nitrolýse. K důkazu tohoto tvrzení se udává, že z produktů reakcí podle 4. i 5. metody byly izolovány cyklické produkty XXV a XXVI, které lze připravit též z hexaminu působením kyseliny dusičné a acetanhydridu:



V produktech reakce (4. a 5., metoda) jsou i jiné cyklické N-acetylderiváty, XXVII a XXVIII:



XXVII



XXVIII

## 7. Flegmatizace hexogenu

**Flegmatizace hexogenu** podle údajů z německých továren. Flegmatizační aparát s pláštěm na vyhřívání a chlazení se naplní 450 - 500 l horké vody (80 - 88 °C), načež se spustí míchadlo (170 ot/min) a vsype se 120 kg krystalického hexogenu, načež se připustí roztavený montánní vosk v množství 5 - 10 % z váhy hexogenu.

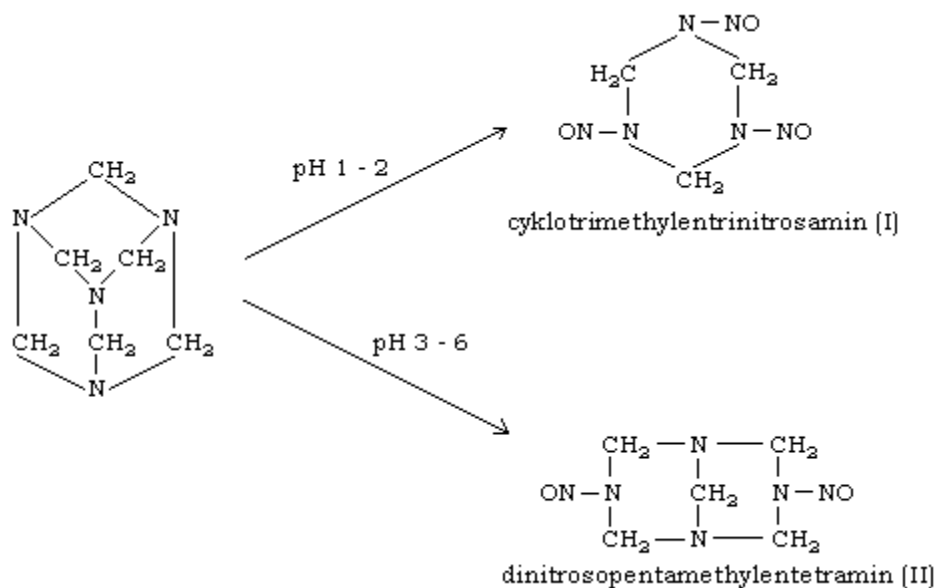
Při použití menšího množství vosku je nutno udržovat vyšší teplotu (při obsahu 5 % vosku kolem 88 °C, kdežto na 10 % vosku stačí teplota 80 - 82 °C).

Po napuštění vosku a promíchání se obsah musí opatrně chladit přiváděním studené vody do pláště. Operace trvá asi 2 hodiny. Flegmatizovaný hexogen se odsaje na vakuovém filtru a pak se suší a prosévá.

Přídavkem barviva k vosku se rozlišuje flegmatizovaný hexogen od krystalického.

## Cyklotrimethylentrinitrosamin (TMTN, sůl R) a dinitrosopentamethylentetramin (DNPT)\*

Účinkem kyseliny dusité na hexamethylentetramin vznikají podle acidity prostředí dva nitrosaminy:



Dinitrosopentamethylentetramin - DNPT (II) připravili nejdříve Griess a Harrow (1888) nitrosací hexamethylentetraminu. Produkt tvoří žluté krystalky bodu tání 206 - 207 °C. Sloučenina není příliš stabilní, je hořlavá, a vzplane již kapkou minerální kyseliny. Používá se jí ve směsi s kaolinem nebo jinými látkami jako nadouvadla při výrobě pěnově pryže a plastických mikropórovitých hmot. Obchodní názvy jsou *unicel ND* a *vulkacel BN*; v Československu je vyráběn pod názvem *chempor* nebo dříve *mikropor*.

Technicky se vyrábí tímto způsobem: Do reaktoru z nerezavějící oceli, s míchadlem a chladicími hady se předloží vypočítané množství vodného roztoku alkalického dusitanu a hexamethylentetraminu. Obsah aparátu se ochladí na +3 °C a zahájí se dávkování minerální kyseliny. Během dávkování se stále udržuje snížená teplota (max. +8 °C). Proces se sleduje pravidelným měřením pH. Při dosažení pH 3,5 se začínají vylučovat žluté krystaly produktu. Kyselina dusitá se uvolňuje a probíhá žádaný proces. Jedna vnitřní methylenová skupina se přerušением vazeb odstraní z molekuly urotropinu a substituují se dvě nitrososkupiny. Proces má být veden tak, aby během reakce nevznikaly nitrosní plyny, což vyžaduje dobré míchání. Po doreagování se obsah vypustí na vakuovou nuč a krystalický produkt se filtruje.

Následuje neutralisace a promytí DNPT v dalším aparátu, kde se v emulsi přidává až 5 % oleje, aby se snížila hořlavost výrobku a zvýšila bezpečnost při sušení a skladování.

Sušení je nebezpečnou fází výroby (možnost vzplanutí). Musí se proto přesně dodržovat předepsaná teplota sušení a čistota při manipulaci a dbát, aby výrobek nepřišel do styku se stopami minerální kyseliny.

\*) Vložka Ing. J. Šimečka a Ing. Z. Doležela

Při periodickém způsobu výroby se dosahuje 65 - 70 %ního výtěžku, počítáno na hexamethylentetramin. Kontinuální způsob dává větší výtěžky.

Z výbušinářského hlediska je významný cyklotrimethylentrinitrosamin (I), vznikající nitrosací hexamethylentetraminu v kyselém prostředí. Cyklotrimethylentrinitrosamin byl po prvé připraven Mayerem (1888) a jeho přípravu a vlastnosti dále prozkoumali Duden a Scharff (1895), Bachmann (1951) a Aubertein (1951).

Cyklotrimethylentrinitrosamin je silnou trhavinou, jež brisancí převyšuje trinitrotoluen a blíží se pentritu či hexogenu při stejné náplňové hustotě. K nárazu je přitom méně citlivý než tritol.

Během druhé světové války byly v Německu revidovány údaje o jeho vlastnostech důležitých z výbušinářského hlediska a činěny pokusy o jeho využití jako trhaviny v podobě směsí, jež by bylo možno laborovat litím.

### **Fyzikální vlastnosti**

Cyklotrimethylentrinitrosamin krystaluje ve světle žlutých jednoklonných jehličkách bodu tání 105 -107 °C.

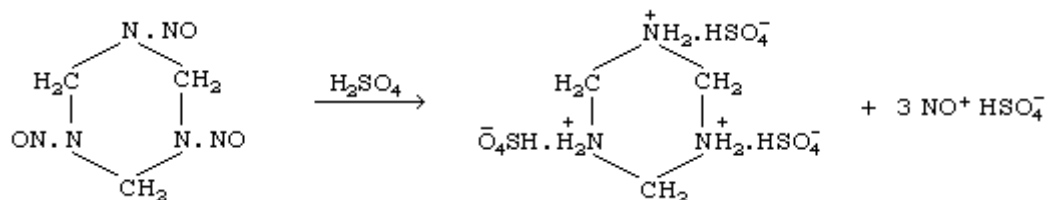
Specifická váha krystalů je 1,508 g/cm<sup>3</sup>. Spalné teplo cyklotrimethylentrinitrosaminu  $Q_v = 557,17$  kcal/mol, odkud vychází slučovací teplo -71,1 kcal/mol, tj. -408 kcal/kg (Médard a Thomas, 1949).

Rozpustnost cyklotrimethylentrinitrosaminu v různých rozpouštědlech při různých teplotách je uvedena v tabulce.

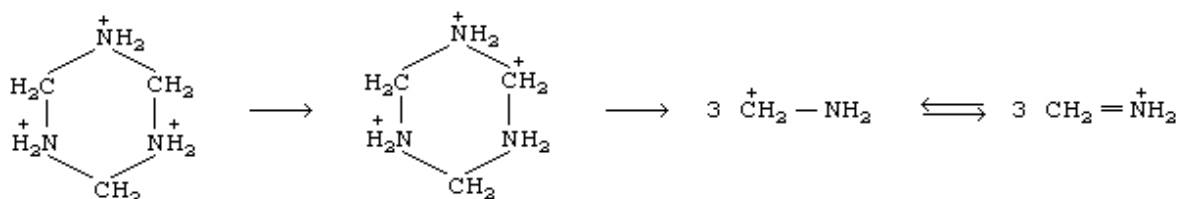
Rozpouštědlo	Rozpustnost TMTN (g) na 100 g rozpouštědla při				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Voda	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6
Ethylether	0,8	1,1	1,2 (34 °C)		
Toluen	1,4	1,6	2,3	3,0	4,4
Methylalkohol	4,3	5,8	7,7	10,6	18,1
Aceton	68,5	99,5	139,7	180,8	254,5

### Chemické vlastnosti

Cyklotrimethyltrinitrosamin se rozkládá účinkem koncentrovaných kyselin explozivně na formaldehyd a dusík, případně i kysličníky dusíku. Za nízkých teplot (-20 °C) jej lze rozpustit v kyselině sírové; při čemž dochází ke štěpení na sůl cyklotrimethylentriaminu a nitrosoniové ionty.



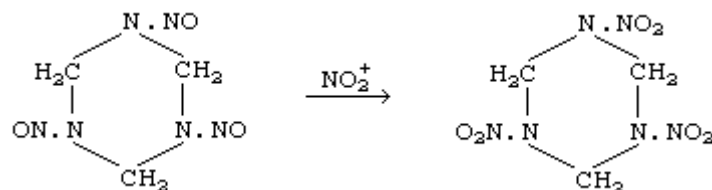
Cyklotrimethylentriamin podléhá pak v roztoku dalšímu postupnému rozkladu až na sůl Schiffovy base (Šimeček, 1957).



Alkalickými louhy se za studena rozkládá zvolna, za tepla rychle za vzniku formaldehydu, dusíku a amoniaku. Podobně se hydrolysuje varem s vodou, nebo dlouhým působením vlhkosti za normální teploty.

Účinkem koncentrované kyseliny dusičné nebo směsi koncentrované kyseliny dusičné s peroxydem vodíku byl připraven cyklotrimethyltrinitramin prostý oktogenu, znečištěný popř. jen produktem neúplné reakce N,N'-nitrosocyklotrimethylentriaminem. Tato

reakce byla považována za oxydaci kovalentně vázaných nitroskupin (Brockman, Downing a Wright, 1949). Nejnověji bylo dokázáno, že zde nejde o oxydaci, nýbrž o kationoidní substituci nitrososkupin nitroniovým iontem buď přímo, nebo po předchozí tvorbě cyklotrimethylentriaminu (Šimeček, 1957):



### Výbušinářské vlastnosti

Cyklotrimethylentritnitrosamin je přes svůj poměrně malý obsah kyslíku velmi silnou a brisantní trhavinou. Je to dáno jeho velkým záporným slučovacím teplem. K mechanickým impulsům je velmi málo citlivý, jak ukazuje výsledek zkoušky na Kastově kladivu se závažím 5 kg těžkým:

Výška pádu, cm	Výbuchy, %
20	0
30	30
40	67
50	100

Jak vidět, blíží se při stejné hustotě TMTN brisancí pentritu, nutno ovšem vzít v úvahu, že maximální lisovací hustota je u TMTN asi 1,4 - 1,5 g/cm<sup>3</sup>, kdežto u pentritu asi 1,75 g/cm<sup>3</sup>. Čistý, z acetonu krystalovaný, úplně kyselosti zbavený TMTN je poměrně velmi stabilní.

Praktickému použití TMTN vadí obtížné lisování (nesoudržné výlisky). Proto bylo studováno jeho použití v litelných směsích (Römer, 1946). Bylo zjištěno, že nejvýhodnější je použití cyklických uhlovodíků, např. fenanthrenu, jako tavidla. Navrhované směsi mají na příklad toto složení:

96,5 % TMTN

2,5 % fenanthrenu . . . . . laborační teplota 92 °C

1,0 % difenylaminu . . . . . hustota 1,5 g/cm<sup>3</sup>

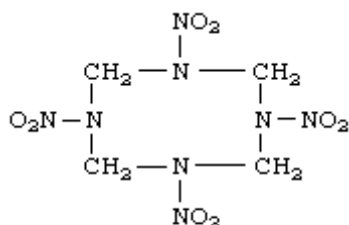
Ve směsích nelze použít žádných kyselých reagujících látek, na př. primárních nitraminů (ethylendinitraminu), neboť způsobují rozklad TMTN.

## Použitá literatura

1. P. Aubertein, Mém. d. P. 33, 227 - **240** (1951)
2. W. E. Bachmann a D. C. Deno, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2777 - 2779 (1951)
3. F. J. Brockman, D. C. Downing a G. F. Wright, Can. J. Res. **27**, Sec. B, 469 (1949)
4. V. Dadák, Výzkumná zpráva VÚPCh, Semtín 1955
5. P. Duden a M. Scharff, Ann. **288**, 218 (1895)
6. T. Gries a G. Harrow, Ber. **21**, 2737 (1888)
7. F. Mayer, Ber. **21**, 2883 (1888)
8. L. Médard a M. Thomas, Mém. d. P. **31**, 173 - 196 (1949)
9. G. Römer, B.I.O.S., GP 2, H. E. C. 5742
10. J. Šimeček, Chem. Listy **51**, 1323 (1957), 51, 1699 (1957)
11. Šrámek, Diplomní projekt VTA AZ, 1956

---

## Oktozen



X

bod tání 276 - 277 °C

Oktozen čili cyklotetramethyltetranitramin (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktan, jinak HMX) je bílá látka, krystalující v několika polymorfních formách, lišících se mezi sebou specifickou vahou a citlivostí k nárazu. Preparativní metody obvykle vedou k přípravě oktogenu modifikace  $\beta$ , která je k nárazu nejméně citlivá (tabulka 20).

**Vlastnosti oktogenu (podle Rinckenbacha, 1951)**

Vlastnost	Modifikace			
	$\alpha$	$\beta$	$\chi$	$\delta$
Specifická váha, g/cm <sup>3</sup>	1,96	1,87	1,82	1,77
Relativní citlivost k nárazu (hexogen = 180)	60	325	45	75
Stabilita krystalické modifikace	metastabilní	stabilní	metastabilní	nestabilní

Oktogen je podobně jako hexogen nerozpustný ve vodě a je nehygroskopický. Rozpustnost v organických kapalinách je obdobná jako u hexogenu.

Reaktivností je též velmi podobný hexogenu. Obě látky se různí pouze tím, že oktogen je odolnější k působení hydroxydu sodného než hexogen. Na této reakci je založena jedna z method isolace oktogenu v jeho směsi s hexogenem. Směs oktogenu s hexogenem se zahřívá s roztokem hydroxydu za takových podmínek, aby se hexogen rozložil, avšak oktogen zůstal nezměněný.

Jiná metoda dělení oktogenu od hexogenu je založena na využití různé rozpustnosti obou látek. Oktogen se méně rozpouští než hexogen v 55 %ní kyselině dusičné. Směs se zahřívá v kyselině dusičné a filtruje se. Z filtrátu vykristaluje směs bohatá na oktogen. Z této směsi se extrahuje hexogen, který je rozpustný v 2-nitropropanu, kdežto oktogen se nerozpouští. Oktogen lze pak vyčistit rekrystalisací ze 70 %ní kyseliny dusičné.

Směs hexogenu a oktogenu, bohatá na oktogen, se nejlépe připravuje 5. methodou, t. j. z dusičnanu hexaminu, dusičnanu amonného a kyseliny dusičné. Poměrně mnoho oktogenu vzniká tehdy, když se produkt připravuje Bachmannovou methodou při teplotě 73 - 78 °C, načež se směs ochladí na 25 °C a pak teprve filtruje. Tato směs (s bodem tání 191 - 202 °C) obsahuje 10 % oktogenu (viz str. 94).

Bachmann (1951) uvedl též podmínky, za nichž lze připravit z hexaminu a kyseliny dusičné v přítomnosti acetanhydridu a kyseliny octové při teplotě 15 - 30 °C látku XI (DPT) s 20 %ním výtěžkem. Tato látka, podrobena



nitrolyse kyselinou dusičnou za přítomnosti dusičnanu amonného a acetanhydridu při teplotě 60 - 65 °C, dává oktogen s výtěžkem kolem 80 %.

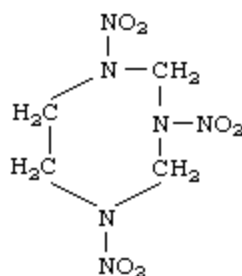
Oktogen se liší od hexogenu též některými výhodnějšími vlastnostmi. Teplota vzbuchu je vyšší; ke vzbuchu dochází po 5 vteřinách při teplotě 335 °C (u hexogenu při teplotě 260 °C). Chemicky je stabilnější než hexogen.

Ve vakuu se při teplotě 120 °C uvolní z oktogenu za 40 hodin 0,4 cm<sup>3</sup> plynů (z hexogenu 0,9 cm<sup>3</sup>), při teplotě 150 °C pak 0,6 cm<sup>3</sup> plynů (hexogen 2,5 cm<sup>3</sup>). Při teplotě 150 °C je tedy oktogen stejně stabilní jako tritol nebo kyselina pikrová.

Účinek oktogenu je poněkud menší než účinek hexogenu. V olověném bloku dává oktogen výduť 450 cm<sup>3</sup>, hexogen 500 cm<sup>3</sup>.

Podle vlastností oktogenu lze soudit, že jeho přítomnost v hexogenu není na závadu. Oktogenu se nepoužívá jako samostatné výbušiny a je pouze neškodnou příměsí hexogenu.

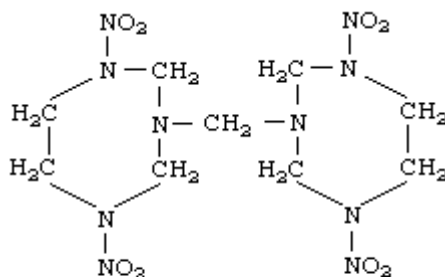
### Homohexogen



XXX

bod tání 165 - 165,5 °C (za rozkladu)

Homoheptogen (homocyklonit) je homologem hexogenu se sedmičlenným kruhem. Wright a Myers (1949) jej připravili nitrolysou sloučeniny XXIX která vzniká působením formaldehydu a amoniaku na ethylendinitramin:



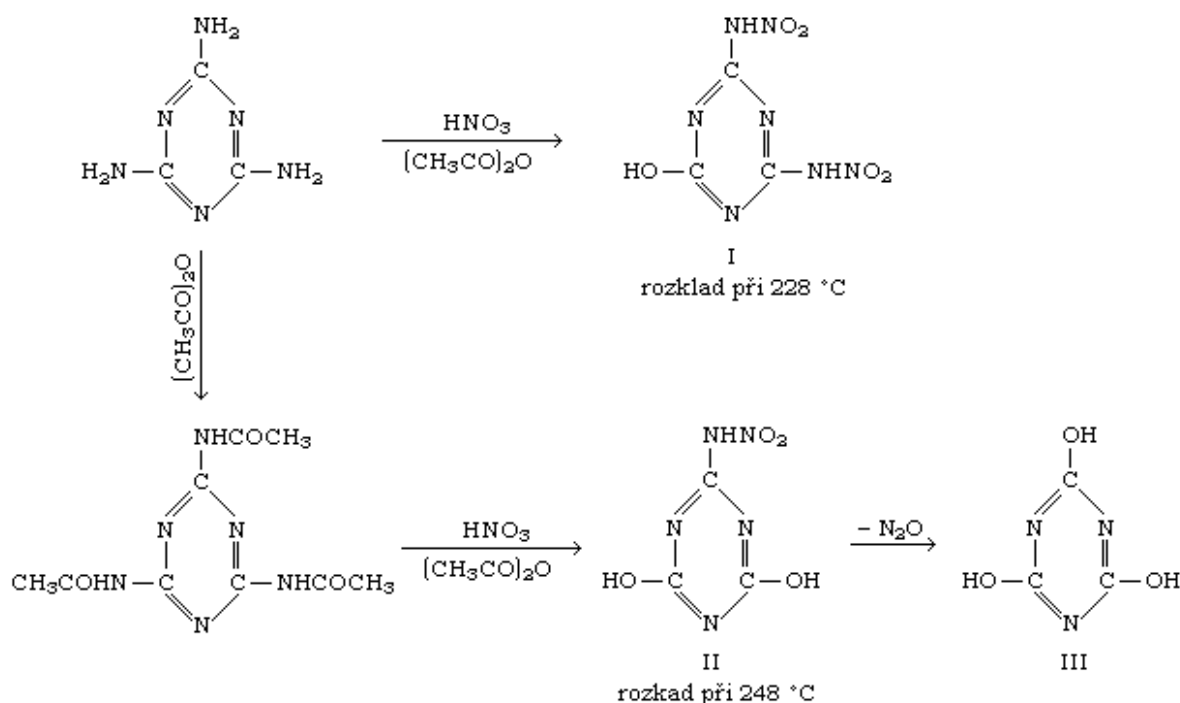
XXIX

bod tání 205 °C (za rozkladu)

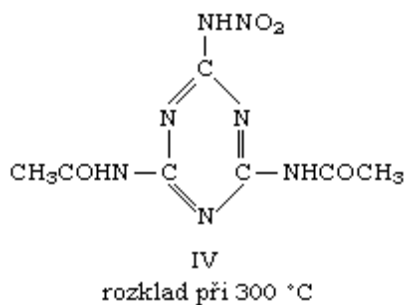
## Nitroderiváty melaminu

Melamin je dnes důležitým produktem chemického průmyslu. Bývá výchozí látkou při výrobě plastických hmot. Existence triazinového kruhu (podobně jako v hexogenu) a tří aminoskupin v melaminu vedla k pokusům o nitraci této látky s úmyslem získat příslušný nitramin.

Whitmore a Cason (1947) studovali průběh přímé nitrace melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 5 °C. Připravili výbušinu typu I. Nitrací triacetylderivátu melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 20 - 25 °C připravil Cason produkt II. Tato látka se hydrolysuje za ztráty N<sub>2</sub>O, při čemž vzniká stabilní sloučenina III.



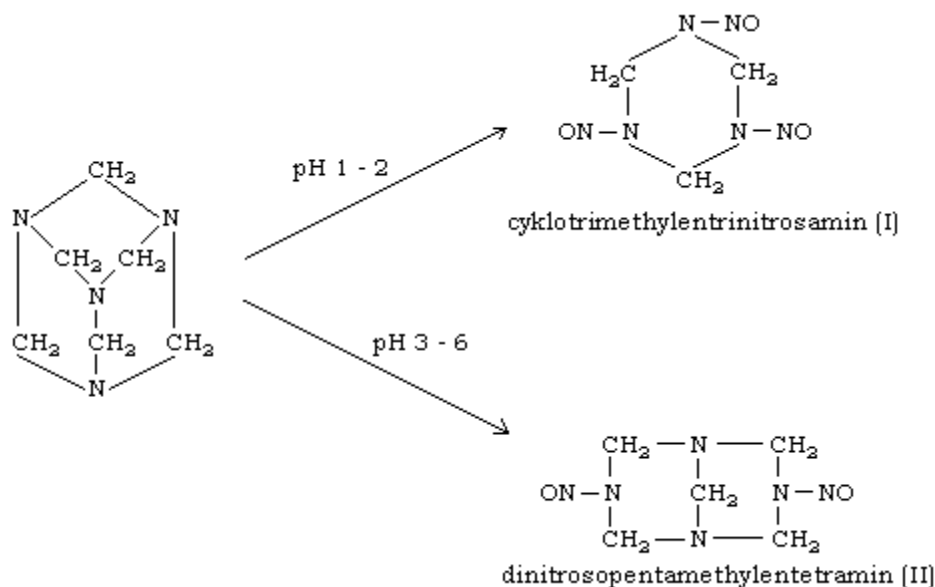
Atkinson (1951) objasnil strukturu těchto sloučenin. Zjistil, že sloučenina I je N,N'-dinitroammelid, sloučenina II nitroammelid a sloučenina III **kyselina kyanurová**. Atkinson dále vysvětlil, že sama koncentrovaná kyselina dusičná převádí při teplotě 20 - 25 °C triacetylmelamin v N-nitro-N''-diacetylmelamin (IV)



Všechny tyto látky se rozkládají bez tání. Zřetelné výbušinářské vlastnosti má pouze dinitroammelin (I).

**Cyklotrimethyltrinitrosamin (TMTN, sůl R)  
a dinitrosopentamethylentetramin (DNPT)\***

Účinkem kyseliny dusité na hexamethylentetramin vznikají podle acidity prostředí dva nitrosaminy:



Dinitrosopentamethylentetramin - DNPT (II) připravili nejdříve Griess a Harrow (1888) nitrosací hexamethylentetraminu. Produkt tvoří žluté krystalky bodu tání 206 - 207 °C. Sloučenina není příliš stabilní, je hořlavá, a vzplane již kapkou minerální kyseliny. Používá se jí ve směsi s kaolinem nebo jinými látkami jako nadouvadla při výrobě pěnově pryže a plastických

mikropórovitých hmot. Obchodní názvy jsou *unicel* ND a *vulkacel* BN; v Československu je vyráběn pod názvem *chempor* nebo dříve *mikropor*.

Technicky se vyrábí tímto způsobem: Do reaktoru z nerezavějící oceli, s míchadlem a chladicími hady se předloží vypočítané množství vodného roztoku alkalického dusitanu a hexamethylentetraminu. Obsah aparátu se ochladí na +3 °C a zahájí se dávkování minerální kyseliny. Během dávkování se stále udržuje snížená teplota (max. +8 °C). Proces se sleduje pravidelným měřením pH. Při dosažení pH 3,5 se začínají vylučovat žluté krystaly produktu. Kyselina dusitá se uvolňuje a probíhá žádaný proces. Jedna vnitřní methylenová skupina se přerušením vazeb odstraní z molekuly urotropinu a substituují se dvě nitrososkupiny. Proces má být veden tak, aby během reakce nevznikaly nitrosní plyny, což vyžaduje dobré míchání. Po doreagování se obsah vypustí na vakuovou nuč a krystalický produkt se filtruje.

Následuje neutralisace a promytí DNPT v dalším aparátu, kde se v emulsi přidává až 5 % oleje, aby se snížila hořlavost výrobku a zvýšila bezpečnost při sušení a skladování.

Sušení je nebezpečnou fází výroby (možnost vzplanutí). Musí se proto přesně dodržovat předepsaná teplota sušení a čistota při manipulaci a dbát, aby výrobek nepřišel do styku se stopami minerální kyseliny.

\*) Vložka Ing. J. Šimečka a Ing. Z. Doležela

Při periodickém způsobu výroby se dosahuje 65 - 70 %ního výtěžku, počítáno na hexamethylentetramin. Kontinuální způsob dává větší výtěžky.

Z výbušinářského hlediska je významný cyklotrimethylentrinitrosamin (I), vznikající nitrosací hexamethylentetraminu v kyseljším prostředí. Cyklotrimethylentrinitrosamin byl po prvé připraven Mayerem (1888) a jeho přípravu a vlastnosti dále prozkoumali Duden a Scharff (1895), Bachmann (1951) a Aubertein (1951).

Cyklotrimethylentrinitrosamin je silnou trhavinou, jež brisancí převyšuje trinitrotoluen a blíží se pentritu či hexogenu při stejné náplňové hustotě. K nárazu je přítom méně citlivý než tritol.

Během druhé světové války byly v Německu revidovány údaje o jeho vlastnostech důležitých z výbušinářského hlediska a činěny pokusy o jeho využití jako trhaviny v podobě směsí, jež by bylo možno laborovat litím.

### **Fysikální vlastnosti**

Cyklotrimethylentrinitrosamin krystaluje ve světle žlutých jednoklonných jehličkách bodu tání 105 -107 °C.

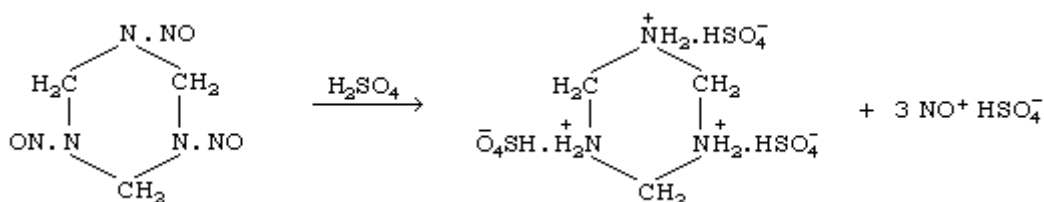
Specifická váha krystalů je 1,508 g/cm<sup>3</sup>. Spalné teplo cyklotrimethyltrinitrosaminu Q<sub>v</sub> = 557,17 kcal/mol, odkud vychází slučovací teplo -71,1 kcal/mol, tj. -408 kcal/kg (Médard a Thomas, 1949).

Rozpustnost cyklotrimethyltrinitrosaminu v různých rozpouštědlech při různých teplotách je uvedena v tabulce.

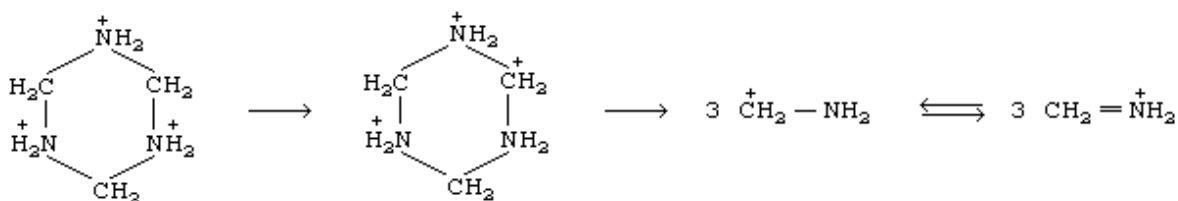
Rozpouštědlo	Rozpustnost TMTN (g) na 100 g rozpouštědla při				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Voda	0,2	0,2	0,3	0,4	0,6
Ethylether	0,8	1,1	1,2 (34 °C)		
Toluen	1,4	1,6	2,3	3,0	4,4
Methylalkohol	4,3	5,8	7,7	10,6	18,1
Aceton	68,5	99,5	139,7	180,8	254,5

### Chemické vlastnosti

Cyklotrimethyltrinitrosamin se rozkládá účinkem koncentrovaných kyselin explozivně na formaldehyd a dusík, případně i kysličníky dusíku. Za nízkých teplot (-20 °C) jej lze rozpustit v kyselině sírové; při čemž dochází ke štěpení na sůl cyklotrimethyltriaminu a nitrosoniové ionty.

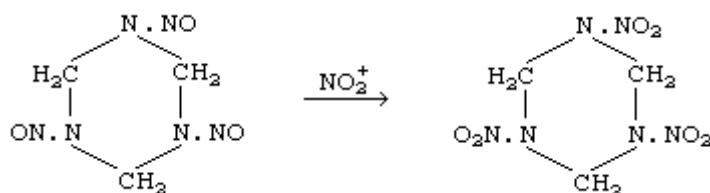


Cyklotrimethyltriamin podléhá pak v roztoku dalšímu postupnému rozkladu až na sůl Schiffovy base (Šimeček, 1957).



Alkalickými louhy se za studena rozkládá zvolna, za tepla rychle za vzniku formaldehydu, dusíku a amoniaku. Podobně se hydrolysuje varem s vodou, nebo dlouhým působením vlhkosti za normální teploty.

Účinkem koncentrované kyseliny dusičné nebo směsi koncentrované kyseliny dusičné s peroxydem vodíku byl připraven cyklotrimethyltrinitramin prostý oktogenu, znečištěný popř. jen produktem neúplné reakce N,N'-nitrosocyklotrimethyltriaminem. Tato reakce byla považována za oxydaci kovalentně vázaných nitroskupin (Brockman, Downing a Wright, 1949). Nejnověji bylo dokázáno, že zde nejde o oxydaci, nýbrž o kationoidní substituci nitrososkupin nitroniovým iontem bud přímo, nebo po předchozí tvorbě cyklotrimethyltriaminu (Šimeček, 1957):



### Výbušinářské vlastnosti

Cyklotrimethyltrinitrosamin je přes svůj poměrně malý obsah kyslíku velmi silnou a bρισantní trhavinou. Je to dáno jeho velkým záporným slučovacím teplem. K mechanickým impulsům je velmi málo citlivý, jak ukazuje výsledek zkoušky na Kastově kladivu se závažím 5 kg těžkým:

Výška pádu, cm	Výbuchy, %
20	0
30	30
40	67
50	100

Jak vidět, blíží se při stejné hustotě TMTN bρισancí pentritu, nutno ovšem vzít v úvahu, že maximální lisovací hustota je u TMTN asi 1,4 - 1,5 g/cm<sup>3</sup>, kdežto u pentritu asi 1,75 g/cm<sup>3</sup>. Čistý, z acetonu krystalovaný, úplně kyselosti zbavený TMTN je poměrně velmi stabilní.

Praktickému použití TMTN vadí obtížné lisování (nesoudržné výlisky). Proto bylo studováno jeho použití v litelných směsích (Römer, 1946). Bylo zjištěno, že nejvýhodnější je použití cyklických uhlovodíků, např. fenanthrenu, jako tavidla. Navrhované směsi mají na příklad toto složení:

96,5 % TMTN

2,5 % fenanthrenu . . . . . laborační teplota 92 °C

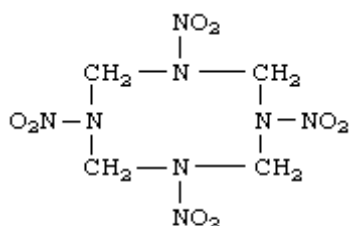
1,0 % difenylaminu . . . . . hustota 1,5 g/cm<sup>3</sup>

Ve směsích nelze použít žádných kyselých reagujících látek, na př. primárních nitraminů (ethylendinitraminu), neboť způsobují rozklad TMTN.

### Použitá literatura

1. P. Aubertein, Mém. d. P. 33, 227 - **240** (1951)
  2. W. E. Bachmann a D. C. Deno, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2777 - 2779 (1951)
  3. F. J. Brockman, D. C. Downing a G. F. Wright, Can. J. Res. **27**, Sec. B, 469 (1949)
  4. V. Dadák, Výzkumná zpráva VÚPCh, Semtín 1955
  5. P. Duden a M. Scharff, Ann. **288**, 218 (1895)
  6. T. Gries a G. Harrow, Ber. **21**, 2737 (1888)
  7. F. Mayer, Ber. **21**, 2883 (1888)
  8. L. Médard a M. Thomas, Mém. d. P. **31**, 173 - 196 (1949)
  9. G. Römer, B.I.O.S., GP 2, H. E. C. 5742
  10. J. Šimeček, Chem. Listy **51**, 1323 (1957), 51, 1699 (1957)
  11. Šrámek, Diplomní projekt VTA AZ, 1956
- 

### Oktogen



X

bod tání 276 - 277 °C

Oktogen čili cyklotetramethyltetranitramin (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktan, jinak HMX) je bílá látka, krystalující v několika polymorfních formách, lišících se mezi sebou specifickou vahou a citlivostí k nárazu. Preparativní metody obvykle vedou k přípravě oktogenu modifikace β, která je k nárazu nejméně citlivá (tabulka 20).

**Vlastnosti oktogenu (podle Rinckenbacha, 1951)**

Vlastnost	Modifikace			
	$\alpha$	$\beta$	$\chi$	$\delta$
Specifická váha, g/cm <sup>3</sup>	1,96	1,87	1,82	1,77
Relativní citlivost k nárazu (hexogen = 180)	60	325	45	75
Stabilita krystalické modifikace	metastabilní	stabilní	metastabilní	nestabilní

Oktogen je podobně jako hexogen nerozpustný ve vodě a je nehygroskopický. Rozpustnost v organických kapalinách je obdobná jako u hexogenu.

Reaktivností je též velmi podobný hexogenu. Obě látky se různí pouze tím, že oktogen je odolnější k působení hydroxydu sodného než hexogen. Na této reakci je založena jedna z method isolace oktogenu v jeho směsi s hexogenem. Směs oktogenu s hexogenem se zahřívá s roztokem hydroxydu za takových podmínek, aby se hexogen rozložil, avšak oktogen zůstal nezměněný.

Jiná metoda dělení oktogenu od hexogenu je založena na využití různé rozpustnosti obou látek. Oktogen se méně rozpouští než hexogen v 55 %ní kyselině dusičné. Směs se zahřívá v kyselině dusičné a filtruje se. Z filtrátu vykrytaluje směs bohatá na oktogen. Z této směsi se extrahuje hexogen, který je rozpustný v 2-nitropropanu, kdežto oktogen se nerozpouští. Oktogen lze pak vyčistit rekrystalisací ze 70 %ní kyseliny dusičné.

Směs hexogenu a oktogenu, bohatá na oktogen, se nejlépe připravuje 5. methodou, t. j. z dusičnanu hexaminu, dusičnanu amonného a kyseliny dusičné. Poměrně mnoho oktogenu vzniká tehdy, když se produkt připravuje Bachmannovou methodou při teplotě 73 - 78 °C, načež se směs ochladí na 25 °C a pak teprve filtruje. Tato směs (s bodem tání 191 - 202 °C) obsahuje 10 % oktogenu (viz str. 94).

Bachmann (1951) uvedl též podmínky, za nichž lze připravit z hexaminu a kyseliny dusičné v přítomnosti acetanhydridu a kyseliny octové při teplotě 15 - 30 °C látku XI (*DPT*) s 20 %ním výtěžkem. Tato látka, podrobena nitrolyse kyselinou dusičnou za přítomnosti dusičnanu amonného a acetanhydridu při teplotě 60 - 65 °C, dává oktogen s výtěžkem kolem 80 %.



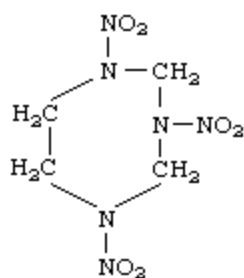
Oktogen se liší od hexogenu též některými výhodnějšími vlastnostmi. Teplota vzbuchu je vyšší; ke vzbuchu dochází po 5 vteřinách při teplotě 335 °C (u hexogenu při teplotě 260 °C). Chemicky je stabilnější než hexogen.

Ve vakuu se při teplotě 120 °C uvolní z oktogenu za 40 hodin 0,4 cm<sup>3</sup> plynů (z hexogenu 0,9 cm<sup>3</sup>), při teplotě 150 °C pak 0,6 cm<sup>3</sup> plynů (hexogen 2,5 cm<sup>3</sup>). Při teplotě 150 °C je tedy oktogen stejně stabilní jako tritol nebo kyselina pikrová.

Účinek oktogenu je poněkud menší než účinek hexogenu. V olověném bloku dává oktogen výduť 450 cm<sup>3</sup>, hexogen 500 cm<sup>3</sup>.

Podle vlastností oktogenu lze soudit, že jeho přítomnost v hexogenu není na závadu. Oktogenu se nepoužívá jako samostatné výbušiny a je pouze neškodnou příměsí hexogenu.

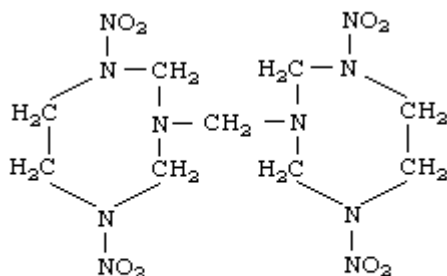
## Homohexogen



XXIX

bod tání 165 - 165,5 °C (za rozkladu)

Homoheptogen (homocyklonit) je homologem hexogenu se sedmičlenným kruhem. Wright a Myers (1949) jej připravili nitrolysou sloučeniny XXIX která vzniká působením formaldehydu a amoniaku na ethylendinitramin:



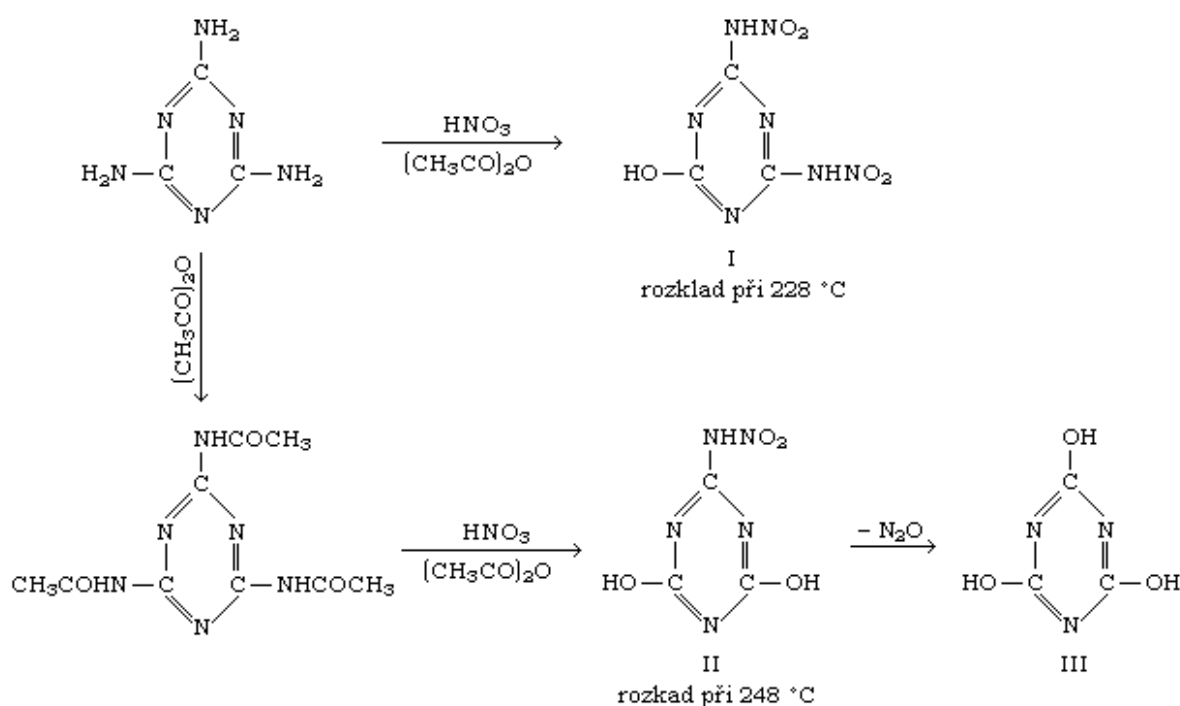
XXIX

bod tání 205 °C (za rozkladu)

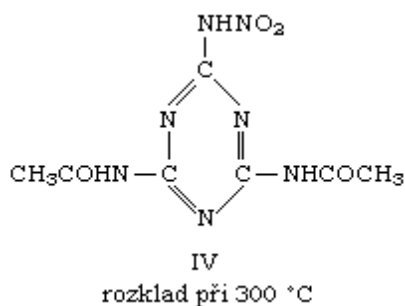
## Nitroderiváty melaminu

Melamin je dnes důležitým produktem chemického průmyslu. Bývá výchozí látkou při výrobě plastických hmot. Existence triazinového kruhu (podobně jako v hexogenu) a tří aminoskupin v melaminu vedla k pokusům o nitraci této látky s úmyslem získat příslušný nitramin.

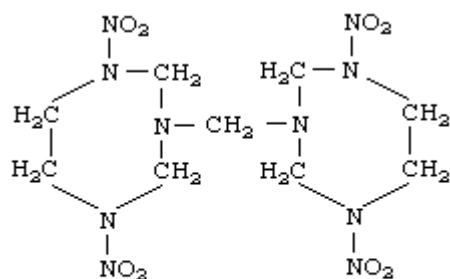
Whitmore a Cason (1947) studovali průběh přímé nitrace melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 5 °C. Připravili výbušinu typu I. Nitrací triacetylderivátu melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 20 - 25 °C připravil Cason produkt II. Tato látka se hydrolysuje za ztráty N<sub>2</sub>O, při čemž vzniká stabilní sloučenina III.



Atkinson (1951) objasnil strukturu těchto sloučenin. Zjistil, že sloučenina I je N,N'-dinitroammelid, sloučenina II nitroammelid a sloučenina III **kyselina kyanurová**. Atkinson dále vysvětlil, že sama koncentrovaná kyselina dusičná převádí při teplotě 20 - 25 °C triacetylmelamin v N-nitro-N''-diacetylmelamin (IV)



Všechny tyto látky se rozkládají bez tání. Zřetelné výbušinářské vlastnosti má pouze dinitroammelin (I).



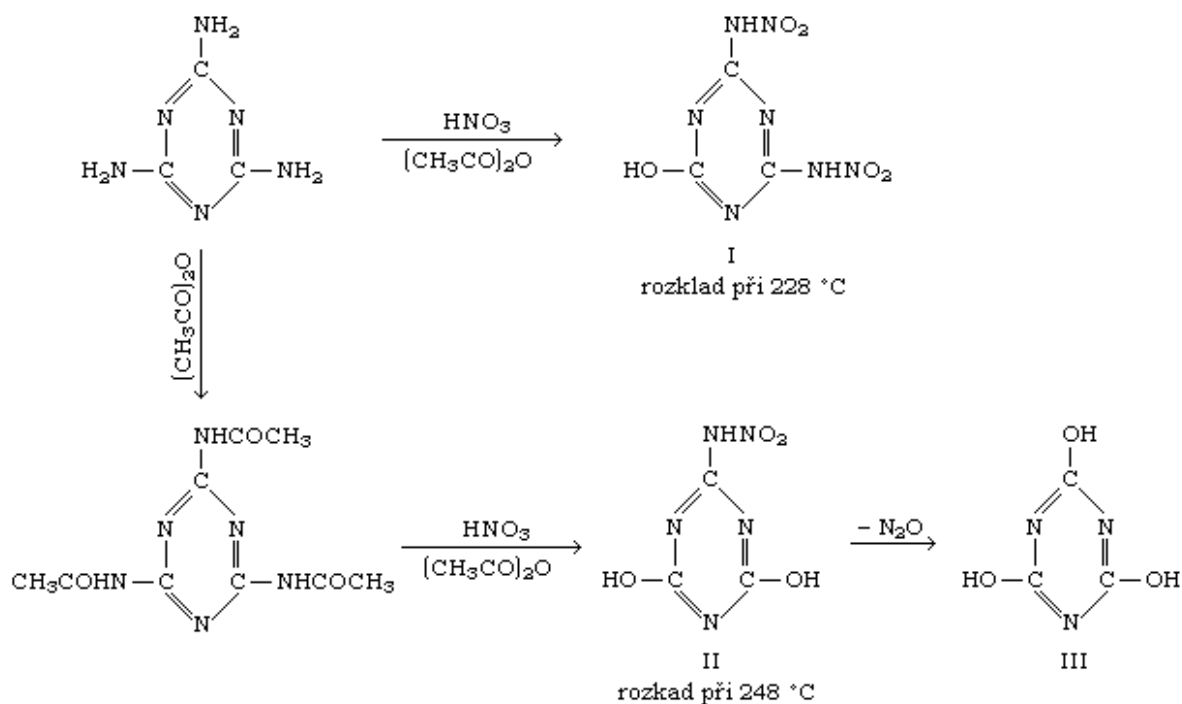
XXIX

bod tání 205 °C (za rozkladu)

### Nitroderiváty melaminu

Melamin je dnes důležitým produktem chemického průmyslu. Bývá výchozí látkou při výrobě plastických hmot. Existence triazinového kruhu (podobně jako v hexogenu) a tří aminoskupin v melaminu vedla k pokusům o nitraci této látky s úmyslem získat příslušný nitramin.

Whitmore a Cason (1947) studovali průběh přímé nitrace melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 5 °C. Připravili výbušinu typu I. Nitrací triacetylderivátu melaminu kyselinou dusičnou za přítomnosti acetanhydridu při teplotě 20 - 25 °C připravil Cason produkt II. Tato látka se hydrolysuje za ztráty N<sub>2</sub>O, při čemž vzniká stabilní sloučenina III.



Atkinson (1951) objasnil strukturu těchto sloučenin. Zjistil, že sloučenina I je N,N'-dinitroammelin, sloučenina II nitroammelid a sloučenina III **kyselina kyanurová**. Atkinson dále vysvětlil, že sama koncentrovaná kyselina dusičná převádí při teplotě  $20 - 25^\circ\text{C}$  triacetylmelamin v N-nitro-N''-diacetylmelamin (IV)

Všechny tyto látky se rozkládají bez tání. Zřetelné výbušinářské vlastnosti má pouze dinitroammelin (I).

## ČÁST II - TŘASKAVINY

### A. Kyselina třaskavá a její soli

Kyselina třaskavá

Třaskavá rtuť

Fyzikální vlastnosti

Chemické vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Jedovatost

Výroba třaskavé rtuti

Skladování a další zpracování třaskavé rtuti

Jiné soli kyseliny třaskavé

## **B. Kyselina dusíkovodíková a její soli**

Kyselina dusíkovodíková

### **Azid olovnatý**

Výroba azidu olovnatého

Zásadité azidy olova

Azid stříbrný

Azid měďnatý

Další azidy kovů

### **Organické azidy**

## **C. Diazosloučeniny**

Dinitrodiazofenol

Fyzikální vlastnosti

Chemické a výbušinářské vlastnosti

Vlastnosti benzendiazooxydů

## **D. Deriváty aminoguanidinu**

Tetrazen

Nitrosoguanidin

## **E. Soli nitrofenolů**

Pikrát olovnatý

Trinitroresorcinát olovnatý

Ostatní trinitroresorcináty

Dinitroresorcinát olovnatý

## **F. Soli nitrosofenolů**

## **G. Soli isonitraminů**

## **H. Soli kyseliny methazonové**

## **Ch. Soli kyseliny štavelové**

## **I. Peroxydy**

## **K. Acetylen a jeho soli (acetylidy)**

Acetylid měďný

Acetylid stříbrný

## **L. Různé třaskaviny**

Sírník dusíku

Selenid dusíku

Soli kyseliny thiokyanaté

Komplexní soli

## **M. Třaskavé slože**

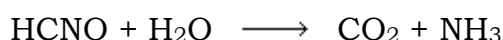
Příprava třaskavých složí

Směsi do výbušných nýtů

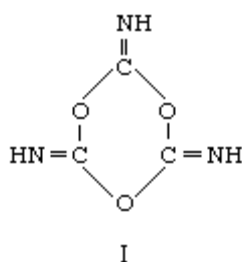
## A. KYSELINA TŘASKAVÁ A JEJÍ SOLI

### Kyselina třaskavá

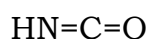
Kyselina třaskavá (fulminová)  $C\equiv NOH$  je plynná, silně jedovatá látka, zápachem připomínající kyanovodík. Je isomerní s několika kyselinami téhož sumárního vzorce  $HCNO$ . Nejdůležitějším jejím isomerem je kyselina kyanatá  $HCNO$ , existující ve formě solí. Volná kyselina kyanatá není stabilní. Působení anorganických kyselin na kyanatany vede k vytěsnění kyseliny kyanaté, která se hydrolysuje za vzniku kysličníku uhličitého a amoniaku:



Působení organických kyselin (šťavelové a j.) v bezvodém prostředí na kyanatany (na př. roztírání obou látek) nezpůsobuje rozklad kyseliny kyanaté, ale vznik trimeru, tzv. kyamelidu, kterému se připisuje vzorec trioxymethylenderivátu (I) :



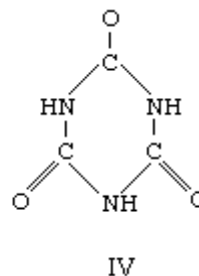
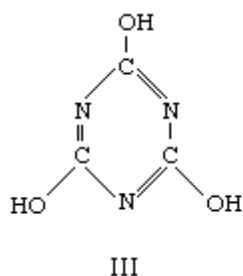
Při destilaci se tato látka depolymeruje. Tvoří se kyselina isokyanatá, kapalina stabilní za teploty pod  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vzorce II:



II

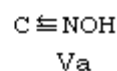
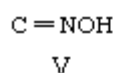
Její soli existují též ve formě trimeru - kyseliny kyanurové (III), která vzniká při zahřívání solí kyseliny isokyanaté s kyselinou octovou. Estery

kyseliny kyanurové podléhají při zahřívání isomeraci a přecházejí v estery kyseliny isokyanurové (IV).

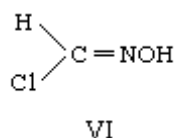


Volná kyselina - trimer kyseliny isokyanaté - má pravděpodobně strukturu IV. Kyseliny kyanurové mají též určitý význam jako suroviny k výrobě třaskavin (na př. kyanurtriazid, str. 144).

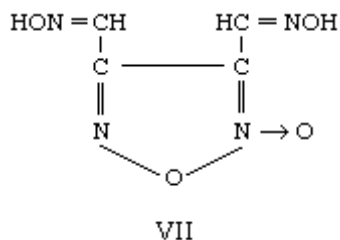
Soli kyseliny třaskavé se zásadně liší od solí kyseliny isokyanaté a jejich trimerů. Kyselině třaskavé připisujeme vzorec (V) nebo v nejnovější úpravě vzorec (Va) a považujeme tuto sloučeninu za oxim kysličníku uhelnatého:



Důkazem této struktury je to, že kyselina třaskavá se chová jako nenasycená sloučenina; na př. při teplotě 0 °C reaguje s chlorovodíkem za vzniku krystalického chloroformoximu (VI):

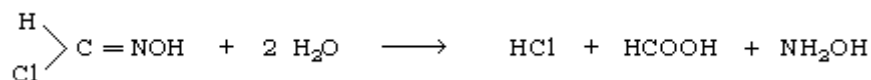


Kromě toho vzniká určité množství tzv. kyseliny isokyanilové, která má krystalickou formu. Tato látka nemá výbušinářské vlastnosti a podle Wielanda (1925) má strukturu furoxandialdoximu (VII) :



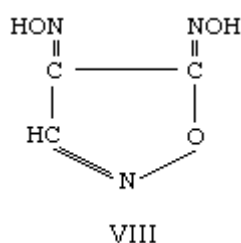
Při vaření třaskavé rtuti ve vodě probíhá polymerace za vzniku soli kyseliny fulminurové, která je pravděpodobně směsí látek VII a VIII. Chloroformoxim se hydrolysuje za vzniku kyseliny mravenčí a hydroxylaminu.



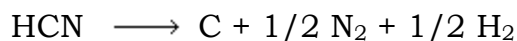


Proto je kyselina třaskavá C=N-OH (nebo C N-OH) považována za analogii kyanovodíku C=N-H (nebo CN-H). Analogie vyplývá též ze snadnosti tvorby komplexních sloučenin, na př. s železem - fulminátu železnato-sodného Na<sub>4</sub>Fe(CNO)<sub>6</sub>.18 H<sub>2</sub>O, který je analogií ferrokyanidu sodného.

Nenasyceností kyseliny fulminové se vysvětluje pozorování její schopnosti polymerace a to, že její polymery tvoří při výrobě třaskavé rtuti hnědě zbarvené nečistoty. Důkazem možné polymerace kyseliny třaskavé je též tvorba kyamelidu, (I). Bylo dále zjištěno, že kyselina třaskavá se stáním v etherovém roztoku mění v kyselinu metafulminurovou (VIII).



Je třeba uvést, že analogie kyseliny fulminové s kyanovodíkem je velmi hluboká. Kapalný kyanovodík (b. v. + 26 °C) má výbušné vlastnosti. Vysvětluje se to tím, že (podobně jako acetylen) je látkou silně endothermní. Theoreticky probíhá výbušný rozklad kyanovodíku podle rovnice:



Uvolňuje se při tom 1017 kcal/kg. Specifický objem plynů je 830 l/kg a výbuchová teplota 2250 °C. Tyto hodnoty zjistili Walker a Roth (1925).

Wöhler a Roth (1926) experimentálně zjistili, že kapalný HCN lze přivést k detonaci rozbuškou.

Wöhler si také povšiml toho, že některé kyanidy těžkých kovů, na př. kyanid rtuťnatý, jsou velmi citlivé ke tření i k nárazu a mohou strhnout k detonaci kapalný kyanovodík.

Kromě toho je kapalný i tuhý (b.t. -14 °C) kyanovodík schopen polymerace, která je silně exothermní a může způsobit místní přehřátí, vedoucí k výbuchu. Místní přehřátí tedy může vyvolat výbuch, zvláště v přítomnosti kyanidů některých těžkých kovů.

## Třaskavá rtuť

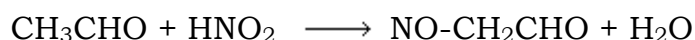
Třaskavá rtuť  $(C\equiv NO)_2Hg$  je nejdůležitějším iniciátorem. Připravuje se velmi jednoduše - působením alkoholu na roztok dusičnanu rtuťnatého v kyselině dusičné. Způsob přípravy třaskavé rtuti byl popsán již v alchymistických spisech. Studium této reakce i jejího průběhu se zabývali četní chemici, mezi nimi i Liebig (1823), a objasnili elementární složení třaskavé rtuti. Strukturu třaskavé rtuti uvedl teprve Nef roku 1894. Zjistil, že kyselina třaskavá je oximem kysličníku uhelnatého. Toto tvrzení dokázali pro fulminát sodný Wöhler a Teodorowicz (1905). Reakční mechanismus vzniku třaskavé rtuti určil Wieland roku 1909. Technologický proces a vlastnosti produktu prozkoumal obšírně Solonina (1910).

Podle Wielanda je průběh reakcí, vedoucích ke vzniku třaskavé rtuti mezi dusičnanem rtuťnatým, kyselinou dusičnou a alkoholem, tento :

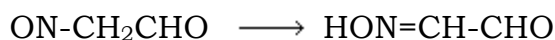
1. Oxydace alkoholu na acetaldehyd



2. Nitrosace acetaldehydu na nitrosoacetaldehyd



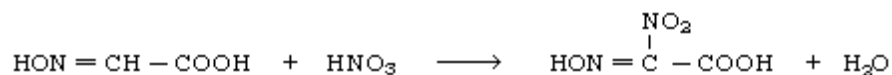
3. Isomerace nitrosoacetaldehydu na isonitrosoacetaldehyd



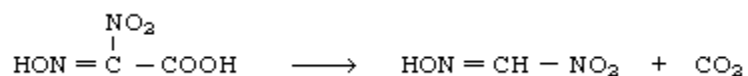
4. Oxydace isonitrosoacetaldehydu na příslušnou kyselinu



5. Nitrace kyseliny isonitrosooctové na kyselinu nitroloctovou



6. Rozklad kyseliny nitroloctové na kyselinu methylnitrolovou a kysličník uhličitý



7. Rozklad kyseliny methylnitrolové na kyselinu třaskavou a kyselinu dusitou



## 8. Vznik třaskavé rtuti



Vedlejšími produkty této reakce jsou těkavé látky, ethylnitrát a ethylnitrit, acetaldehyd, NO, NO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>.

Ze sto dílů rtuti se připraví 142 dílů třaskavé rtuti. V roztoků zůstává značné množství kyseliny šťavelové, tvořící se oxydačními reakcemi.

Kromě této základní metody přípravy třaskavé rtuti, široce používané v praxi, existují ještě jiné reakce vedoucí ke vzniku této látky. Angelico (1901) zjistil, že se třaskavá rtuť tvoří tehdy, když se na roztok rtuti v přebytku kyseliny dusičné působí koncentrovaným vodným roztokem kyseliny malonové za přítomnosti menšího množství dusitanu sodného. Dochází ke značnému zvýšení teploty, k uvolňování CO<sub>2</sub> a vyloučení sedimentu fulminátu (Jones, 1898).

Nef (1894) dokázal, že rtuťnatá sůl nitromethanu (připravená působením HgCl<sub>2</sub> na sodnou sůl nitromethanu) se vařením ve zředěné kyselině solné rozkládá za vzniku třaskavé rtuti. Pravděpodobně probíhá tato reakce takto:

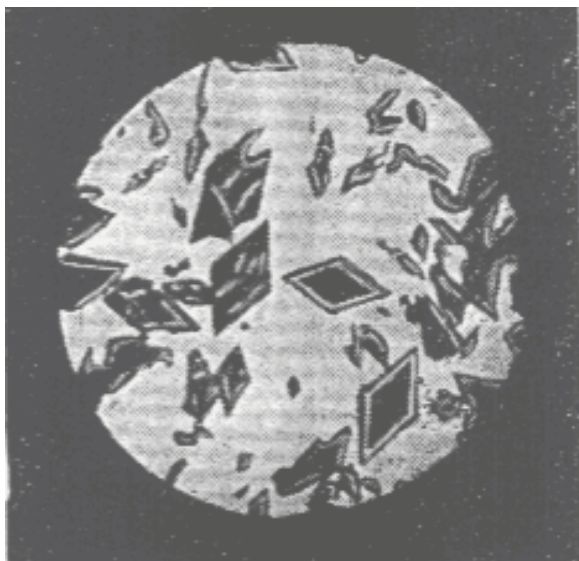


### Fyzikální vlastnosti

Třaskavá rtuť krystaluje v oktaedrech jednoklonné soustavy (Miles, 1931). Velmi čistý fulminát krystaluje v podobě bílých, hedvábně lesklých jehlic.

Technický fulminát rtuťnatý mívá šedavou, jasně hnědou nebo bílou barvu.

Barva závisí na způsobu přípravy látky. Příčina existence různých zbarvení byla předmětem mnoha bádání. Bílý produkt vzniká tehdy, když se k reakční směsi přidá určité množství kyseliny solné, dusičnanu měďnatého nebo chloridu měďnatého. Jasně šedá nebo jasně hnědá třaskavá rtuť se tvoří při použití čistých surovin bez uvedených příměsí. Šedá třaskavá rtuť má obvykle tvar pravidelných krystalků (obr. 17), kdežto krystaly bílé třaskavé rtuti jsou méně pravidelné (obr. 18). Nepravidelnost jest způsobena přítomností nečistot - chloridu rtuťného nebo (při použití přídavku mědi) měďnatých solí.



Obr. 17. Krystaly šedé třaskavé rtuti

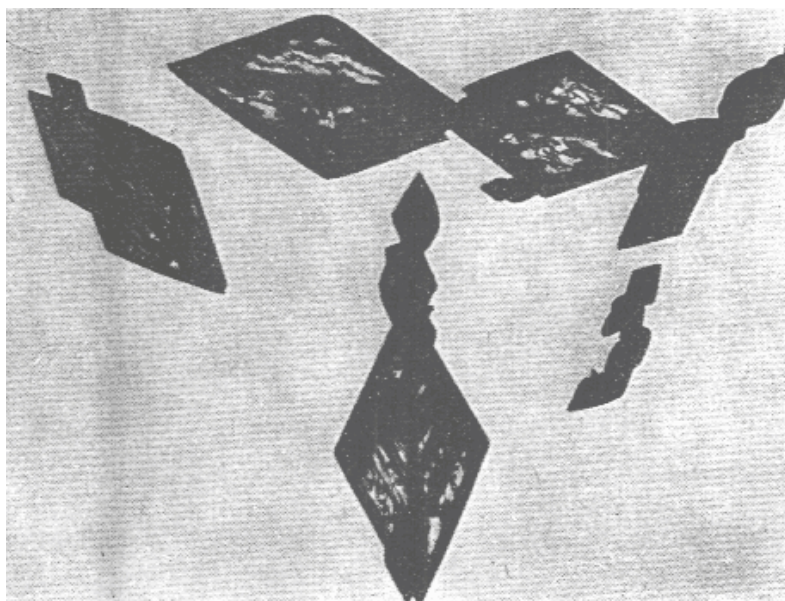
Šedá nebo hnědá barva je většinou rovnoměrná v celé krystalické masě. Stává se však, že zbarvení se vyskytne pouze v některých místech, a to buď ve formě skvrn, nebo často bývají zbarveny pouze hrany krystalů.

Kast (1908) zjistil, že šedá třaskavá rtuť je čistší, protože obsahuje 99,7 - 99,9 % třaskavé rtuti rozpustné v kyselině solné. Nerozpustný zbytek tvoří hlavně chlorid rtuťný, pocházející pravděpodobně z nečistot výchozích látek.

Bílá třaskavá rtuť obsahuje 99,3 - 99,4 % čisté substance. Nerozpustný zbytek se rovněž skládá převážně z chloridu rtuťného. Obsahuje však i látky, které se působením amoniaku barví tmavě. Z těchto pozorování vyplývá, že bílý produkt je méně čistý než produkt šedý. Obsah chloridu rtuťného je tím větší, čím více kyseliny solné bylo přidáno do reakční směsi.

Původně se tvrdilo, že šedý fulminát je znečištěn kovovou rtutí. Jako důkaz se uvádělo, že po rozpuštění tohoto produktu v některých rozpouštědlech zůstává zbytek kovové rtuti. Solonina (1910) však dokázal, že tento zbytek dávají oba druhy fulminátů. Zjistil, že rtuť, která je nerozpustným zbytkem v roztocích amoniaku, kyanidu draselného nebo pyridinu, se nevyskytuje v krystalech třaskavé rtuti, nýbrž tvoří se rozkladem této látky působením rozpouštědla. Existenci rtuti v krystalech šedého fulminátu jako příčinu šedého zbarvení nelze považovat za zcela odůvodněnou, přestože řada autorů stále považuje tento názor za přijatelný (Wöhler a Berthmann, 1930). Spolehlivě se zjistilo, že lze připravit tmavošedý produkt silně znečištěný rtutí, použije-li se k reakci roztoků silně zředěných vodou. Reakce vzniku třaskavé rtuti je tedy provázena redukcí dusičnanu rtuťnatého na kovovou rtuť. Stejného efektu se dosáhne použitím nedostatečného množství kyseliny dusičné nebo nižší teploty při reakci. Taková třaskavá rtuť není vhodná k praktickému použití protože tvoří amalgamát s kovem rozbušek, čímž způsobuje jeho korozi. Amalgamát mědi může dále reagovat s třaskavou rtutí za vzniku fulminátu měďnatého.

Zjistilo se též, že i průběh reakce může mít vliv na barvu produktu. Wöhler (1905) dokázal, že nahradí-li se v reakci alkohol acetaldehydem, lze získat produkt bílé barvy.



Obr. 18. Krystaly bílé třaskavé rtuti

Kast (1921) na základě všech experimentů prohlásil, že rozdíly v barvě jsou způsobeny různými rozměry a tvarem krystalů a nezávisí tedy na obsahu nečistot. Nezdá se to však pravděpodobné. Lépe je připustit že šedá a hlavně hnědá barva třaskavé rtuti je způsobena přítomností organických nečistot, hlavně dehtovitých produktů polymerace kyseliny třaskavé (Marshall, 1917). Bílý produkt obsahuje podle Marshallova názoru stejné nečistoty, avšak "maskované".

Kromě nečistot ovlivňujících barvu třaskavé rtuti obsahuje produkt nepatrné množství šťavelanu rtuťnatého, jehož přítomnost dokázal již roku 1856 Šiškov. Kyselina šťavelová vzniká vždy během reakce jako vedlejší produkt oxidačních reakcí. Podle Soloniny je množství, kyseliny šťavelové větší za přítomnosti kyseliny solné v reakční směsi.

Nicolardot a Boudet (1919) zjistili, že třaskavá rtuť může být znečištěna též dusičnanem rtuťnatým.

Specifická váha třaskavé rtuti je podle různých autorů

4,42 g/cm<sup>3</sup> (Berthelot a Vieille, 1880);

4,394 g/cm<sup>3</sup> (Solonina, 1910) produkt rekrystalován z vodného roztoku kyanidu sodného;

4,307 g/cm<sup>3</sup> (Miles, 1931) produkt rekrystalovaný z vodného roztoku amoniaku.

Rekrystalovaný produkt (Patryl, 1933) má menší specifickou váhu ( $4,32 \text{ g/cm}^3$ ) než surový produkt ( $4,40 \text{ g/cm}^3$ ).

**Sypná váha** volně sypané třaskavé rtuti závisí ve značné míře na rozměrech a tvaru krystalů. Podle různých autorů může dosahovat  $1,22$ - $1,60 \text{ g/cm}^3$ . Drobný krystalický produkt má malou sypnou váhu, hrubozrnný velkou. Tyto odchylky mají velký význam při plnění rozbušek fulminátem dávkovaným objemově.

**Rozpustnost** třaskavé rtuti ve vodě není značná. Podle Hollemana (1896) se ve 100 ml vody rozpouští

při teplotě °C	g
12	0,07
49	0,176
100	8

Třaskavá rtuť krystaluje z vodného roztoku s  $1/2 \text{ H}_2\text{O}$  ve formě žlutě zbarveného produktu (Šiškov, 1856). Původně se soudilo, že žluté zbarvení je způsobeno přítomností kysličníku rtuťnatého, vznikajícího hydrolysou fulminátu. Dnes panuje názor, že příčinou zbarvení je tvorba nedefinovatelných produktů, které obsahují rtuťnaté soli kyseliny fulminurové (str.109). Hydrolysa třaslavé rtuti však může být při zahřívání ve vodě poměrně silná.

Třaskavá rtuť se poněkud lépe než ve vodě rozpouští v alkoholu. Nejlepším rozpouštědlem třaskavé rtuti je vodný roztok amoniaku. Při teplotě  $30 - 35 \text{ °C}$  rozpouští koncentrovaný vodný roztok amoniaku čtyřnásobné množství třaskavé rtuti, avšak již při  $60 \text{ °C}$  začíná rozklad za vzniku močoviny a guanidinu. Z amoniakálního roztoku krystaluje třaskavá rtuť po odpaření amoniaku, při zředění roztoku vodou nebo za studena okyselením (na př. kyselinou octovou). Třaskavá rtuť se též rozpouští v acetonu nasyceném amoniakem.

Dobrym rozpouštědlem třaskavé rtuti je směs koncentrovaného roztoku amoniaku s alkoholem a vodou (Miles, 1931). Podle Singha (1956) nejlépe rozpouští směs uvedených komponent v objemovém poměru 2:1:1.

Fulminát rtuťnatý se rozpouští ve vodném roztoku kyanidu draselného (Steiner, 1876; Grigorovič, 1906), při čemž vzniká komplexní sůl. Podle Soloniny se z tohoto roztoku vyloučí třaskavá rtuť nejlépe zředěnou kyselinou dusičnou (na př.  $12 \text{ g}$  třaskavé rtuti, rozpuštěné v roztoku  $6 \text{ g KCN}$  s  $30 \text{ ml}$  vody se zředí vodou na  $100 \text{ ml}$  a opatrně se přidá  $50 \text{ ml}$  kyseliny dusičné, která se připraví zředěním  $10 \text{ ml}$  kyseliny specifické váhy  $1,40 \text{ g/cm}^3$  vodou na  $50 \text{ ml}$ ).

Dobrym rozpouštédlem třaskavé rtuti je podle Soloniny pyridin. V jednom gramu pyridinu lze rozpustit při mírném zahřátí 14,5 g třaskavé rtuti. Třaskavá, rtuť se vyloučí z tohoto roztoku silným zředěním vodou. Vylučují se velké krystaly, které jsou adiční sloučeninou fulminátu rtuťnatého s pyridinem. Sloučenina ztrácí pyridin během sušení.

Třaskavá rtuť se též rozpouští v mnoha roztocích různých solí, ale v některých z nich (na př. jodidu draselném, sirnatanu sodném) podléhá rychle rozkladu.

Majrich (1936) zjistil, že dobrým rozpouštédlem třaskavé rtuti je ethanolamin nebo vodný roztok amoniaku s ethanolaminem. Zředěním vodou nebo okyselením roztoku se vyloučí třaskavá rtuť v čisté formě, která je vhodná k dalšímu použití.

### **Chemické vlastnosti**

Třaskavá rtuť, jak již bylo řečeno, podléhá při zahřívání ve vodě hydrolyse. Vařením ve vodě dochází k rychlé hydrolyse. Farmer zjistil (1922), že třaskavá rtuť podléhá rozkladu při zahřívání ve vodě za zvýšeného tlaku, při čemž vzniká kovová rtuť. Silnější rozklad nastává při zahřívání nebo při delším pobytu za normální teploty ve vodném roztoku amoniaku, kyanidu draselného, v pyridinu - tedy s rozpouštédly fulminátu. Proto při čištění třaskavé rtuti krystalisací je nutno dbát, aby teplota při rozpouštění a vylučování byla pokud možno nízká a aby k vyloučení došlo co nejdříve po rozpuštění.

Třaskavá rtuť ve vodném roztoku kyanidu draselného se po 14 dnech přestává vlivem přídavku kyseliny dusičné vylučovat. Roztok dostává vařením fialovou barvu. Fulminát rozpuštěný ve vodném roztoku amoniaku se rozkládá již po 12 hodinách. Vařením pyridinového roztoku fulminátu dochází k úplnému rozkladu.

Třaskavá rtuť je poměrně odolná k působení zředěných kyselin, hlavně kyseliny dusičné. Koncentrované kyseliny však způsobují její rozklad; na příklad působením kyseliny dusičné dochází k rozkladu za uvolnění NO a CO a vzniku kyseliny octové a dusičnanu rtuťnatého. Působením koncentrované kyseliny solné se uvolňuje kyselina třaskavá (páchne podobně jako kyanovodík) a produkty rozkladu, hydroxylaminhydrochlorid, kyselina mravenčí, chlorid rtuťnatý (Carstanjen a Ehrenberg 1882-1884; Scholl, 1894). Třaskavá rtuť vybuchuje při styku s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Silné alkálie snadno rozkládají třaskavou rtuť. Zahřívání s anilinem vede ke vzniku fenylmočoviny, difenylguanidinu a kovové rtuti (Steiner, 1874 až 1875).

Působením fenylhydrazinu se třaskavá rtuť redukuje za vzniku volné rtuti. Fenylhydrazin se přitom postupně barví olivově a potom šedě (začíná

vylučování rtuti) a červenohnědě. Za několik hodin po přidavku alkoholu a zředěné kyseliny sírové se roztok barví fialově (Larighans, 1918). Reakce může sloužit ke kvalitativnímu stanovení třaskavé rtuti.

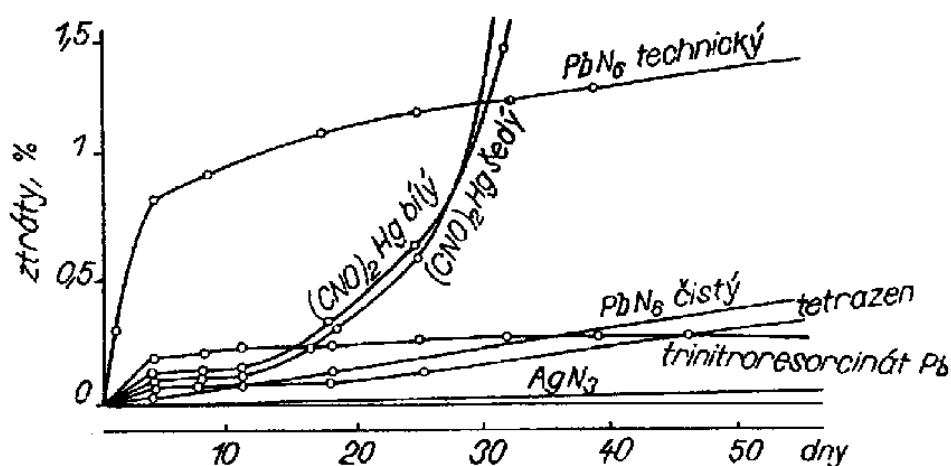
Třaskavá rtuť se působením sirníku amonného může rychle rozkládat za vzniku sirníku rtuťnatého. Fulminát se rozpouští v sirnatanu sodném, při čemž probíhá reakce



Tato reakce je vhodná ke kvantitativnímu stanovení fulminátu titrací vznikajícího hydroxydu sodného a k ničení odpadků a zbytků této látky. Nečistoty třaskavé rtuti (šťavelan a dusičnan) se nerozpouštějí v sirnatanu.

**Reakce s kovy.** Vaření třaskavé rtuti s vodou, v níž jsou suspendovány piliny různých kovů, vede u většiny kovů (např. hliníku, zinku, mědi) ke vzniku fulminátů těchto kovů, při čemž se uvolňuje rtuť. Reakce probíhá i za normální teploty. Nikl za normální teploty nereaguje, avšak jiné kovy je možno seřadit podle stoupající snadnosti reagování takto: stříbro, cín, vizmut, kadmium, železo, olovo, měď, zinek, mosaz, hliník. Stříbro a cín reagují pouze částečně. Hliník reaguje již během několika hodin a dává značné množství  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Podobná reakce byla pozorována i v případě, kdy třaskavá rtuť byla udržována ve styku s kovy ve vlhké atmosféře. Hliník tvořil bílý nálet již 4. den. Železo a mosaz podlehly mírné korozi po uplynutí 6 dní, zinek a olovo po 14 dnech. Na ostatních kovech, t. j. mědi, kadmiu, vizmutu, cínu a stříbře, nebyly po 28 dnech patrné žádné změny (Langhans, 1921).



Obr. 19. Srovnání rychlosti rozkladu třaskavé rtuti a jiných třaskavin při teplotě 75 °C

**Chemická stabilita a chování za vysoké teploty.** Třaskavá rtuť se zřetelně rozkládá již při teplotě 50 °C. Rathsburg (1921) dokázal, že vzorek technického produktu, uchovávaný při teplotě 54-60 °C v suché atmosféře po dobu 6 měsíců, ztratil na váze 3,6 %, ve vlhké atmosféře 7,6 %.



Rekrystalovaná látka je stabilnější; ztrácí za stejných podmínek 0,2-0,5 % váhy.

Zahřívání třaskavé rtuti na teplotu 75 °C způsobuje zřetelný rozklad. Podle Wallbauma (1939) po uplynutí prvních 10 dní není ztráta značná (asi 0,12 %), pak začíná rychlost rozkladu vzrůstat. Za 46 dní dosahuje ztráta váhy 8 %. Tvar křivky rozkladu (obr. 19) v této části zřetelně dokazuje vzrůstající rychlost rozkladu. Křivka rozkladu třaskavé rtuti se v její neprospěch liší od křivky jiných třaskavin - azidu olovnatého a stříbra, trinitroresorcinátu olovnatého a tetrazenu.

Hess a Dietl (1887) zjistili, že vzorky 0,5 g fulminátu, zahříváné při teplotě 90-95 °C, podléhají částečnému rozkladu za vzniku látek snížené výbušnosti po uplynutí 34-50 hodin. Po 70-100 hodinách vzniká žlutohnědý, špatně hořlavý prášek.

Langhans (1922) studoval změny, kterým podléhá bílá a šedá třaskavá rtuť při zahřívání ve vakuu při teplotě 90 °C. Po 100 hodinách vznikla žlutohnědá nevybušná látka, která si zachovala původní krystalický tvar. Autor tuto látku pojmenoval pyrofulmin. Obsahuje více rtuti (76,4 %) a je nerozpustná ve vodném roztoku amoniaku a pyridinu, čímž se též liší od výchozí látky.

Vodné roztoky organických kyselin, na př. mravenčí, octové a šťavelové, rozkládají třaskavou rtuť za vzniku příslušné rtuťnaté soli. Působením zředěných anorganických kyselin nastává rozklad provázený uvolňováním CO<sub>2</sub>.

Rozklad fulminátu zahříváného na teplotu 60-100 °C za sníženého tlaku (5 mm Hg) dokonale prostudoval Farmer (1922). Hnědá třaskavá rtuť se při teplotě 80 °C začínala rozkládat za uvolnění plynu po indukční době asi 80 hodin, bílá třaskavá rtuť po značně delší době - za 140 až 190 hodin. Rozklad pak probíhal za unikání plynu (téměř výlučně kysličníku dusičitého), při čemž rychlost rozkladu bílého fulminátu byla v tomto stadiu větší než u šedého. Šedý fulminát se mění v nevybušný produkt asi po 200 hodinách od počátku rozkladu. Farmer uvádí tyto hodnoty, charakterisující čas nutný k tomu, aby zahříváním s třaskavou rtutí vzniklo 5 cm<sup>3</sup> plynu (což odpovídá rozkladu 11 % látky).

Hnědý fulminát :	při 60,0 °C	1227 hodin
	89,6 °C	39 hodin
Bílý fulminát :	60,0 °C	2010 hodin
	89,6 °C	67 hodin

Rozdíly mezi chováním obou modifikací byly způsobeny hlavně rozdílnou velikostí krystalů. Drobné rozemletý fulminát (pod vodou) se rozkládá rychleji než fulminát hrubozrnný.

Farmerovy pokusy později opakovali a doplnili Garner a Hailes (1933). Zkoumali chování fulminátu rtuti při teplotě asi 100 °C a zjistili, že s počátečním rozkladem souvisí pomalé uvolňování plynu s konstantní rychlostí (lineární rozklad). Po tomto údobí začíná etapa hlavního rozkladu se zrychlujícím se uvolňováním plynů. Autoři upozorovali, že je-li fulminát jemně rozdroben, začíná rozklad se zrychlujícím se uvolňováním plynů okamžitě, bez počátečního údobí.

Garner a Hailes soudí, že rozklad probíhá řetězovitě, s konstantním koeficientem multiplikace.

Rozmělněním se zvětší počet center, ve kterých reakce začíná. Protože se reakce šíří od jednoho zrna ke druhému styčnými povrchovými plochami, vede rozmělnění k uvedenému jevu.

Autoři pozdějších prací, na př. Prout a Tompkins (1944) nebo Vaughan a Phillips (1949) potvrzují, že termický rozklad fulminátu rtuťnatého je řetězová reakce.

Garner společně s Haycockem v pozdější práci (1952) došli k závěru, že prvních 10 % látky, podléhající zrychlenému rozkladu, se řídí kinetickou rovnicí třetího stupně (1):

$$p - p_0 = k(t - t_0)^3 \quad (1)$$

Zde  $p$  je tlak plyných produktů v čase  $t$ ,

$p_0$ ,  $t_0$  - tlak plynů a čas v okamžiku ukončení lineárního rozkladu (počáteční etapa) a na začátku zrychleného rozkladu,

$k$  - konstanta reakční rychlosti.

Na základě této rovnice autoři vyslovili názor, že po skončení lineárního rozkladu, t. j. v bodě  $p_0$ ,  $t_0$  vznikají prostorová centra rozkladu.

Bartlett, Tompkins a Young (1956) navrhli novou rovnici (2) modifikací vztahu Garnerova - Haycockova:

$$p - p_0 = k(t - t_0)^3 + k_1 t \quad (2)$$

Zde  $k_1$  je konstanta reakční rychlosti lineární reakce.

Tito autoři zkoumali vliv různé úpravy krystalů fulminátu rtuťnatého na jeho termický rozklad. Výsledky jsou zpracovány do grafu na obr. 20.

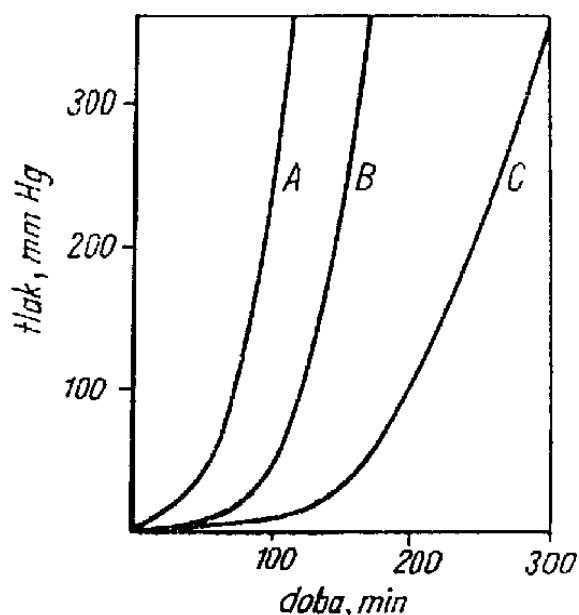
Křivka A platí pro rozklad fulminátu rtuťnatého, ozářeného ultrafialovými paprsky,

křivka B pro rozklad rozmělněného fulminátu rtuťnatého,

křivka C pro rozklad normálního fulminátu rtuťnatého (čerstvě připraveného).

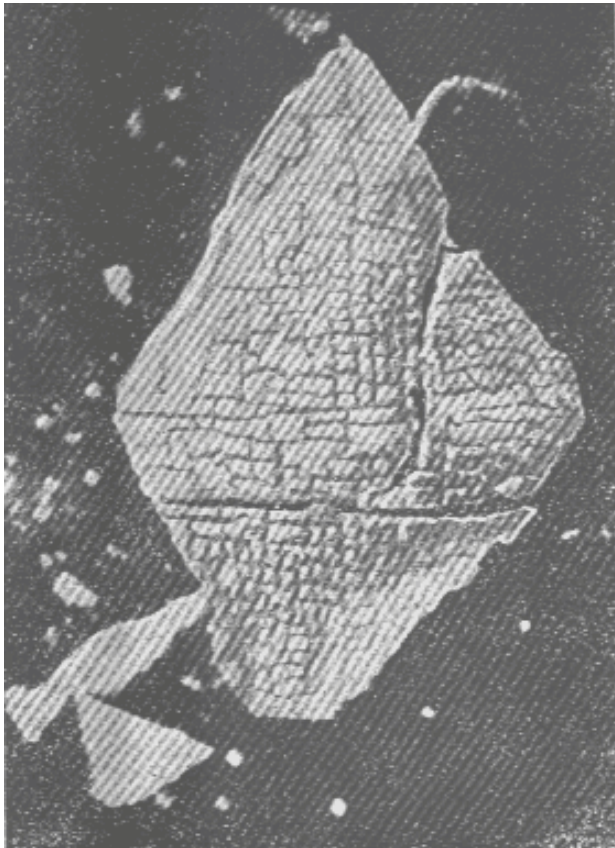
Podle výpočtů Garnerových je aktivační energie pro oblast urychleného rozkladu 32 kcal/mol. Bartlett se spolupracovníky stanovil tuto hodnotu na 27 kcal/mol a pro lineární rozklad zjistil asi 5 kcal/mol.

Singh (1956) zpozoroval, že krystaly třaskavé rtuti, zahříváné několik minut na teplotu blízkou teplotě okamžitého rozkladu, se rozkládají především podle krystalografických ploch (010) a (100), resp. na povrchu krystalů

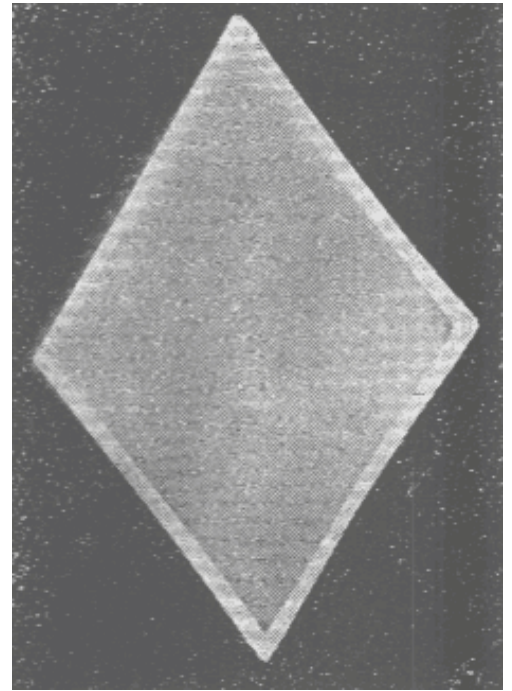


Obr. 20. Vliv úpravy krystalů fulminátu rtuťnatého na jeho thermický rozklad

V důsledku toho se krystaly zahříváné na př. 7 minut a 36 vteřin na 160 °C viditelně drolí (obr. 21). Týž krystal před zahříváním je znázorněn na obr. 22.



Obr. 21. Krystal třaskavé rtuti po zahřívání na 160 °C, trvajícím 7 minut 36 vteřin



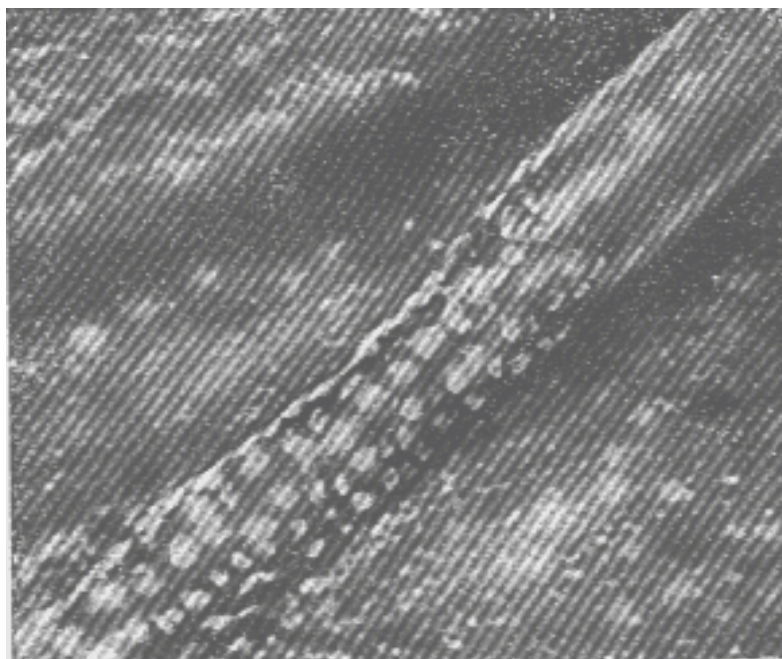
Obr. 22. Krystal třaskavé rtuti

Příměs rozmanitých látek má různý vliv na rychlost rozkladu fulminátu. Anorganické kyseliny urychlují rozklad, organické kyseliny rychlost rozkladu neovlivňují a organické zásady často rozklad značně urychlují. Přídavek např. 10 % centralitu způsobuje výbuch třaskavé rtuti po tříhodinovém zahřívání na teplotu 80 °C.

Teplota vzbuchu třaskavé rtuti podle různých autorů je 187-190 °C při rychlém zahřívání a 160-165 °C při zahřívání rychlostí 5 °C/min. Vzorek při styku s kovovým povrchem, zahřátým na 215 °C, vybuchuje po 5 vteřinách. Okamžitý výbuch nastává po nasypání vzorku na povrch zahřátý na 277 °C. Na povrchu zahřátém na 139 °C dochází k výbuchu po 39 minutách. Při nižší teplotě výbuch nenastává.

Chování třaskavé rtuti při vysoké teplotě závisí na její čistotě. Rekrystalovaný produkt vybuchuje na povrchu zahřátém na 287 °C okamžitě.

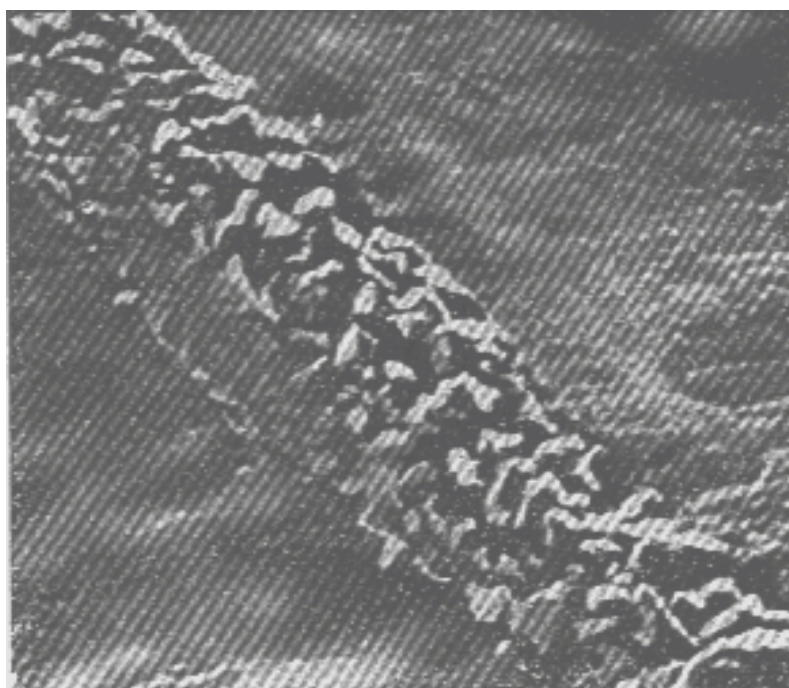
Iniciace této látky závisí na jejím množství. Vzorek 10 g při teplotě 115 °C vybuchuje asi po 7 hodinách zahřívání, kdežto malé vzorky vydrží zahřívání při teplotě 132 °C a rozkládají se úplně bez výbuchu.



Obr. 23. Částečně rozložená jehlička azidu stříbrného průměru přibližně  $1\ \mu$ . Rozklad začal na spodním konci a jehlička se rozpadla na kousky průměru asi  $0,3\ \mu$

**Vliv světla.** Třaskavá rtuť je citlivá na sluneční světlo. Farmer zjistil, že osvětlením slunečními paprsky v létě po dobu 5 týdnů nastal u vzorku fulminátu značný rozklad provázený uvolňováním plynu.

Ozářením fulminátu rtuťovou lampou nastává podle Patryho (1933) tmavnutí produktu. Po měsíci jsou vzorky téměř černé a obsah rtuti stoupne ze 70,8 na 71,3 %. Krystalická struktura zůstává podobně jako při zahřívání nezměněna, avšak optické vlastnosti krystalů se mění.



Obr. 24. Jehlička azidu stříbrného, která se rozpadla dříve, než došlo ke změně krystalografické fáze při 180 °C. Zajímavý je hranatý tvar úlomků

Podle pokusů Tompkinse a spolupracovníků (1956) praskají krystaly fulminátu ve vzdálenostech 10-15  $\mu$ . Tak se větší krystaly rozpadnou na menší, pokryté pravděpodobně vrstvou rozloženého fulminátu. Rozklad nastává pravděpodobně teplem uvolňovaným při praskání.

Je nutné povšimnout si podobného zjevu praskání fulminátu krystalů při zahřívání, pozorovaného Singhem, o čemž bylo pojednáno dříve (obr. 21, 22) a praskání krystalů azidu stříbrného, pozorovaného Bowdenem a spolupracovníky (obr. 23, 24).

### **Výbušinářské vlastnosti**

Následujících hustot třaskavé rtuti se dosáhne při těchto tlacích:

Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	Hustota, g/cm <sup>3</sup>
200	3,0
660	3,6
1330	4,0
3330	4,3

Lisovacími tlaky nad 1660 kg/cm<sup>2</sup> se třaskavá rtuť přelisuje k znečitlivění, t.j. zapaluje se obtížně a hoří bez detonace.

Podle Gorsta (1949) dává třaskavá rtuť, lisovaná tlakem 500 kg/cm<sup>2</sup> a iniciovaná plamenem, 3 % neúplných výbuchů, lisovaná tlakem 600-650 kg/cm<sup>2</sup> 5 % neúplných výbuchů a při použití tlaku 3000 kg/cm<sup>2</sup> je téměř 100 % selhaných ran. Třaskavá rtuť se proto do rozbušek lisuje tlakem 250-350 kg/cm<sup>2</sup>.

Citlivost třaskavé rtuti k nápichu se mění v závislosti na lisovacím tlaku. Do tlaku 750 kg/cm<sup>2</sup> stoupá citlivost k nápichu se vzrůstem lisovacího tlaku. Optimální citlivost k nápichu lze pozorovat při tlaku 700-750 kg/cm<sup>2</sup>, při silnějším lisování citlivost klesá, až konečně mizí při tlaku 2000 kg/cm<sup>2</sup>.

Výbušinářsky důležitou vlastností třaskavé rtuti je to, že hoření mírnou rychlostí, vyvolané zapálením, nárazem nebo třením, snadno přechází v detonaci. Nálož třaskavé rtuti (podle Patryho, 1933) hustoty 1,25 g/cm<sup>3</sup> v skleněné trubce 3-12 mm, zapálena s jedné strany stopinou, hoří do určité vzdálenosti (30 cm při menším průměru trubky, asi 3 cm při větším průměru) mírnou rychlostí asi do 10 m/s (při menším průměru) do 20 m/s (při větším průměru). Potom nastává detonace, probíhající rychlostí 2250-2800 m/s (větší rychlost je v trubkách většího průměru). V trubce menšího průměru (pod 3 mm) nemusí být detonace úplná.

**Detonační rychlost**, uváděná různými autory, kolísá v rozmezí od 2250 do 6500 m/s, podle hustoty a průměru náložky.

Závislost detonační rychlosti třaskavé rtuti na hustotě podle Kasta a Haida (1925):

Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s
1,25	2300
1,66	2760
3,30	4480

V Chemisch-Technische Reichsanstalt (1929) byly zjištěny tyto hodnoty detonační rychlosti třaskavé rtuti, nalisované v rozbuškách:

Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s
3,07	3925
3,96	4740

Směs třaskavé rtuti s 10 % KClO<sub>3</sub> detonuje při hustotě 3,16 g/cm<sup>3</sup> rychlostí 4090 m/s.

Patry (1933) uvádí tyto detonační rychlosti ve skleněné trubce (tab. 21):

Tabulka 21

**Detonační rychlost třaskavé rtuti (Patry)**

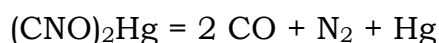
Průměr trubky, mm	9	9	13	13	13	7,5
Hustota náložky, g/cm <sup>3</sup>	0,85	1,25	1,0	1,35	1,45	1,45
Detonační rychlost, m/s	2270	2700	2500	3000	3300	2700

Podle jiných údajů je detonační rychlost při hustotě 3,0 g/cm<sup>3</sup> 3975 m/s a při hustotě 4,2 je 5400 m/s.

Při výbušné přeměně 1 g třaskavé rtuti v atmosféře dusíku vzniká 234 cm<sup>3</sup> plynu tohoto složení:

CO <sub>2</sub>	0,15 %
CO	65,70 %
N <sub>2</sub>	32,25 %
H <sub>2</sub>	1,90 % (Berthelot a Vieille)

Toto složení souhlasí s rovnicí rozkladu :



Vypočítané výbuchové teplo je 114,5 kcal/mol (kapalná rtuť) nebo 99,1 kcal/mol (rtuť ve formě páry). Přepočteno na 1 kg fulminátu jsou příslušné hodnoty: 403 a 349 kcal.

Kast uvádí (1921) pro třaskavou rtuť tyto fyzikální konstanty:

Slučovací teplo	-221,5 kcal/kg (-62,9 kcal/mol)
Výbuchové teplo	357 kcal/kg
Specifický objem plynů, V <sub>0</sub>	316 l/kg
Výbuchová teplota, t	4350 °C (?)
Síla f	5530
Výduť v olověném bloku podle Kasta	110 cm <sup>3</sup>

**Citlivost třaskavé rtuti k nárazu a tření** je značná. Různými autory uváděná výška pádu kladiva, způsobujícího výbuch, je však různá. Na př. Stettbacher uvádí, že třaskavá rtuť vybuchuje nárazem kladiva váhy 2 kg z výšky 4 cm, kdežto nitroglycerin vybuchuje nárazem tohoto kladiva z výšky 6 cm. Robertson (1921) uvádí, že výbuch fulminátu nastává při nárazu kladiva po pádu z výšky odpovídající 10 % výšky určené pro kyselinu pikrovou.

Fulminát se znečitlivuje přidávkem vody. Při obsahu 5 % vody detonuje nárazem již jen částečně, při obsahu 10% se rozkládá bez výbuchu a při 30% vody se nerozkládá. To však jsou výsledky zkoušek s menším množstvím látky; při větším množství mohou nastat jiné poměry. Zmenšení citlivosti působí obdobně látky jako oleje, glycerin, parafin. Z fulminátu, který obsahoval 20% vysokotajícího parafinu, se vyráběly bleskovice používané v Rakousku. Flegmatizovaný fulminát tedy není citlivý k menšímu tření a nárazu, ale rozbuškou detonuje.



## Jedovatost

Třaskavá rtuť má nasládlé "kovovou" příchut. Podávána perorálně je tak jedovatá jako většina sloučenin rtuti. Vlivem malé rozpustnosti fulminátu rtuťnatého ve vodě je jeho toxicita ve styku s pokožkou mírná. Není toxický ani pro nižší rostliny. Plísňe na př. často rostou na vlhkých pytlích, v nichž se uskladňuje třaskavá rtuť.

Otravy třaskavou rtutí mezi dělníky zaměstnanými při prvních stadiích výroby, tedy při manipulaci s rtutí, jejím rozpouštění atd., bývají častější.

## Výroba třaskavé rtuti

Je známo mnoho předpisů technické výroby třaskavé rtuti. Můžeme je rozdělit na tři skupiny:

1. Methody, které používají studeného roztoku rtuti v kyselině dusičné.
2. Methody, které používají teplého roztoku rtuti v kyselině dusičné.
3. Methody, které mimo hlavní suroviny (roztok rtuti v kyselině dusičné a ethylalkohol) používají přísadu látek vybělujících produkt.

Charakteristickým rysem výroby je z bezpečnostních důvodů práce s malými dávkami, které obvykle nepřevyšují 500 g rtuti v jednom reaktoru. Vzhledem k velké reaktivitě rtuti a dusičnanu rtuťnatého s kovy provádí se výroba ve skleněných reaktorech (křivulích nebo baňkách), čímž je zajištěna příprava produktu o vysoké čistotě a zároveň splněn požadavek bezpečnosti, protože zde není kovových součástí, kde by mohlo docházet k nebezpečnému tření a nárazu.

1. Jeden z nejstarších předpisů pro výrobu třaskavé rtuti uvedl Chevalier (1836):

300 g rtuti se rozpustí za studena v 3000 g kyseliny dusičné (54 %ní, spec. váha 1,34 g/cm<sup>3</sup>). Roztok se vlévá do baňky obsahující 1900 g 90 %ního alkoholu. Po několika minutách začíná energická reakce a začátek vylučování krystalů. Ke konci reakce se postupně ještě přidá 238 g a 158 g alkoholu. Fulminát se odsaje na plátně a pečlivě promyje čistou vodou, aby se zbavil kyseliny. Výtěžky jsou 118 až 128 dílů fulminátu na 100 dílů rtuti, což je 83-90 % theorie.

Příliš velké množství alkoholu přidaného během reakce může vést ke vzniku znečištěného fulminátu.

2. Rozšířenější je metoda podle Chaudelona (1848). Rozpustí se 1 váhový díl rtuti v 10 dílech kyseliny dusičné (65%ní, spec. váha 1,40 g/cm<sup>3</sup>) za

mírného přehřívání. Roztok zahřátý na teplotu 55 °C se nalévá do baňky nebo do křivule obsahu nejméně šestkrát většího, než je objem uvedené kapaliny včetně 8,3 dílů 87 %ního alkoholu. Reaktor je spojen odtahovým potrubím s kameninovými turily a chladicí věží. Páry vznikající během reakce v tomto zařízení kondensují.

Asi za čtvrt hodiny začne probíhat reakce, což se projeví unikáním plynů. Kapalina přejde do varu a reaktor se vyplní bílými parami. Energickou reakci lze přibrzdit doléváním studeného alkoholu. Příliš velký přebytek alkoholu a přílišné zbrzdění reakce však může vést ke znečištění fulminátu volnou rtuť.

Třaskavá rtuť se vyloučí ve formě šedavých jehlic. Reaktor se po ukončení reakce ponechá asi 30 minut v klidu. Během této doby se jeho obsah chladí. Potom se dolije 1-2 litry vody a kapalina nad vyloučenými krystaly se dekantuje. Fulminát se přenesse na plátěný filtr a promyje se destilovanou vodou do úplného odstranění acidity. Produkt se pak převede na hedvábné síto (asi 100 ok/cm<sup>2</sup>), kde se zachytí větší krystaly. Menší krystaly jsou vhodné k přímému použití. Větší krystaly se pod vodou rozmělní, prosejí jako dříve a přidají se k minulé šarži. Ze 100 dílů rtuti se připraví 125 dílů fulminátu, což odpovídá 88 % theoretického výtěžku.

V turilech a věži se shromažďuje kondensát, skládající se z ethylnitrátu, ethylnitritu, acetaldehydu a nezreagovalého alkoholu.

Páry těchto látek jsou jedovaté, a proto se musí dbát o dokonale utěsnění aparatury.

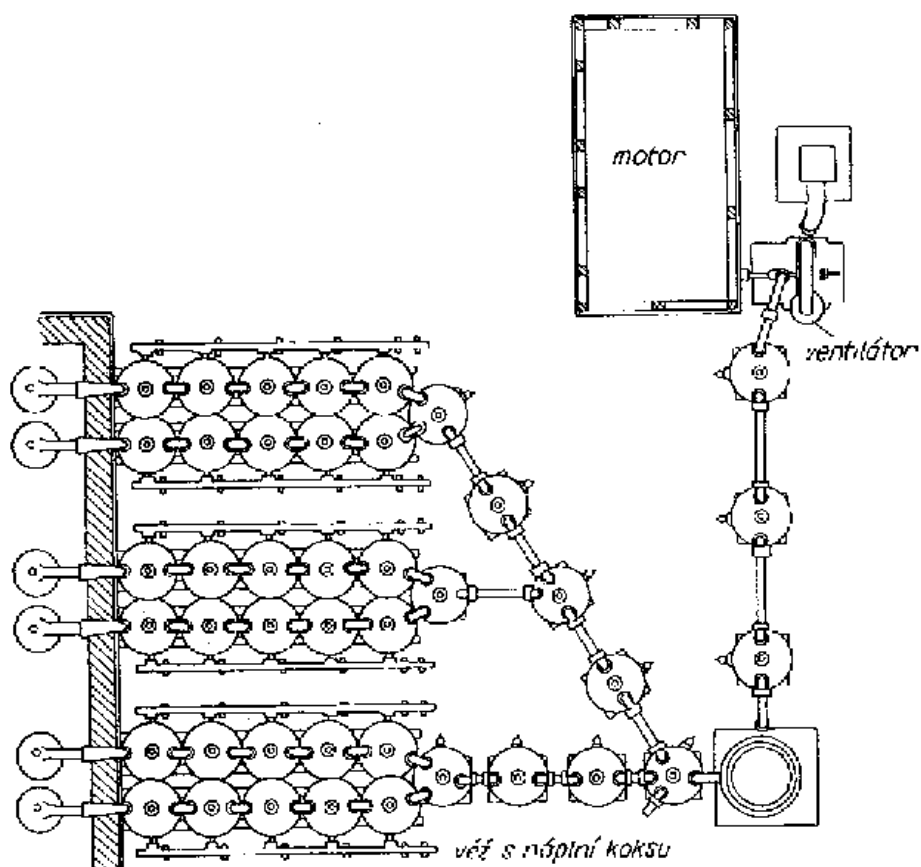
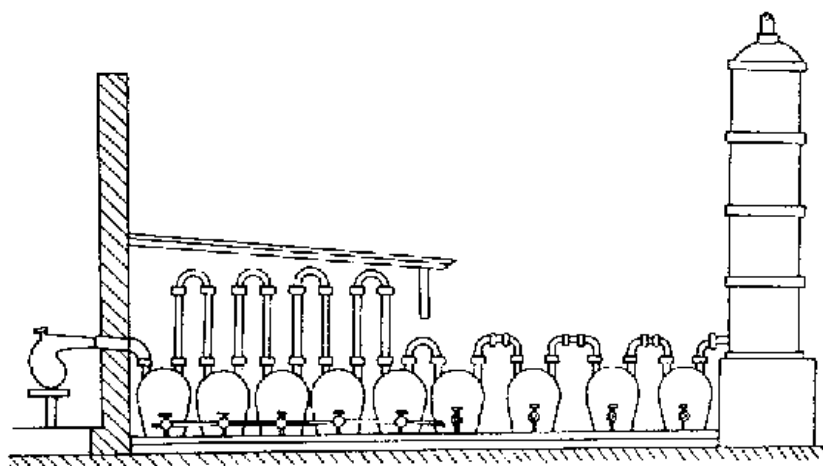
3. Solonina (1910) uvádí dvě metody přípravy třaskavé rtuti, z nichž první (a) dává bílý produkt a druhá, (b) produkt šedý.

(a) 500 g rtuti se rozpustí v 4500 g kyseliny dusičné (62 %ní, spec. váha 1,383 g/cm<sup>3</sup>). Do roztoku se vlije 5000 ml 92-95 %ního alkoholu, k němuž bylo předem přidáno 5 g mědi rozpuštěné v 5 g kyseliny solné (23 %ní, spec. váha 1,115 g/cm<sup>3</sup>). (b) 400 g rtuti se rozpustí v 4200 g kyseliny dusičné. (62 %ní) a potom se přidá 4000 ml 96 %ního alkoholu.

Při obou metodách se roztok rtuti v kyselině dusičné zahřeje opatrně na teplotu 50-56 °C a přidávaný alkohol na 40 °C.

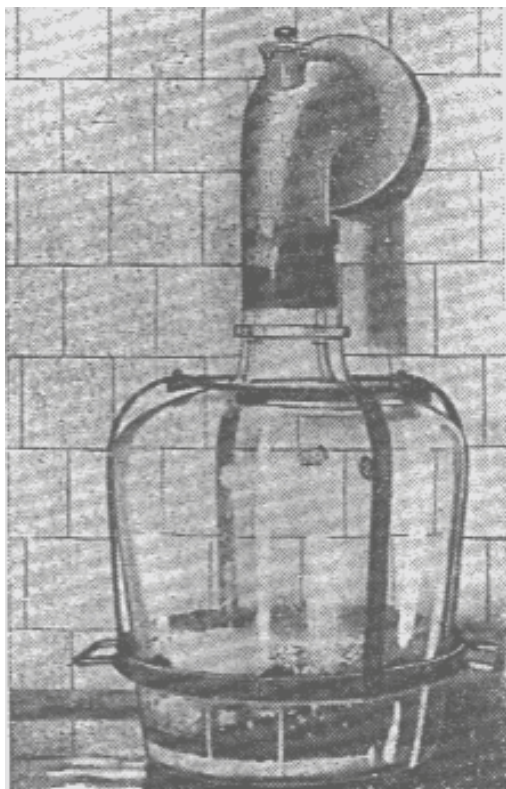
4. Podle metody používané v německých továrnách (podle Kasta; 1921) se rozpouští 150 g rtuti v 1072 ml (1500 g) kyseliny dusičné (65 %ní, spec. váha 1,40 g/cm<sup>3</sup>) a přidá se 1500 ml 79,5 %ního alkoholu.

Teplota roztoku rtuti je 40-55 °C, teplota alkoholu 20 až 35 °C. V tomto případě vzniká šedý produkt. Požaduje-li se bílý produkt, přidá se k alkoholu před reakcí trochu koncentrované kyseliny solné (spec. váha 1,185 g/cm<sup>3</sup>).



Obr. 25. Schema zařízení na výrobu třaskavé rtuti

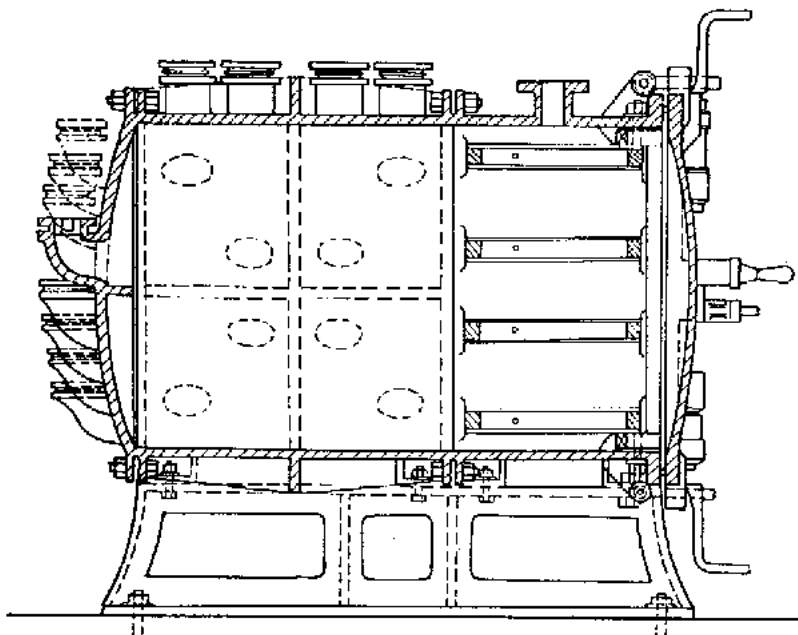
Na obr. 25 je schematicky znázorněno zařízení na výrobu třaskavé rtuti, na obr. 26 je reakční nádoba



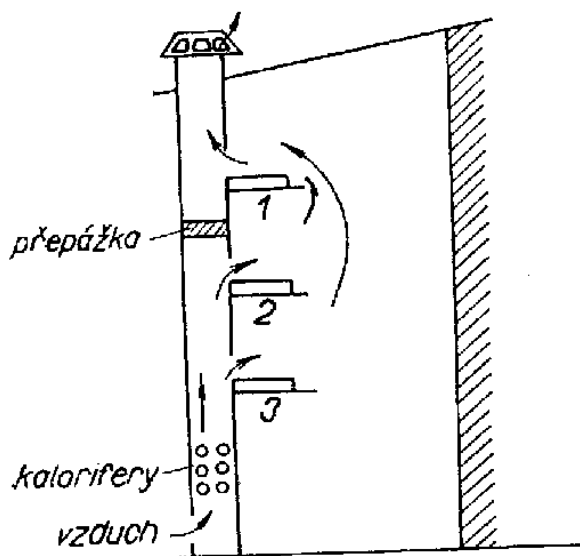
Obr. 26. Reakční nádoba používaná při výrobě třaskavé rtuti (podle Davise, 1943)

### **Skladování a další zpracování třaskavé rtuti**

Třaskavá rtuť připravená jednou z uvedených method se zkouší na obsah kyseliny a jiných sloučenin rtuti. Vlhký produkt musí na lakmusový papírek reagovat neutrálně. Vzorek 5 g, smíšený s 2 g bikarbonátu sodného, nesmí dávat černé nebo modré zbarvení. Třaskavá rtuť obsahující kolem 50 % vody se skladuje ve lněných, někdy pogumovaných pytlících, které jsou vloženy v bakelitových kelímcích nebo kelímcích z parafinované papíroviny, které jsou volně kryty víkem. V tomto stavu může být třaskavá rtuť dopravována. Fulminátu ve vlhkém stavu se používá (po stanovení obsahu vlhkosti) k výrobě složí tzv. mokrým způsobem. Pro výrobu složí suchou methodou se fulminát musí vysušit. Sušení fulminátu rtuťnatého bylo vždy těžkým problémem. Dlouhou dobu se používalo vakuových sušáren válcovitého tvaru (obr. 27), v nichž obě víka po snížení tlaku (na 100-200 mm Hg) přiléhají těsně k tělesu sušárny. Při výbuchu jsou víka odhozena a sušárna nebývá zničena. Způsob vakuového sušení však nebyl dosti bezpečný, hlavně při sušení jiných třaskavin. Třaskavá rtuť se sušila při teplotě 35-45 °C.



Obr. 27. Vakuová sušárna na sušení třaskavé rtuti

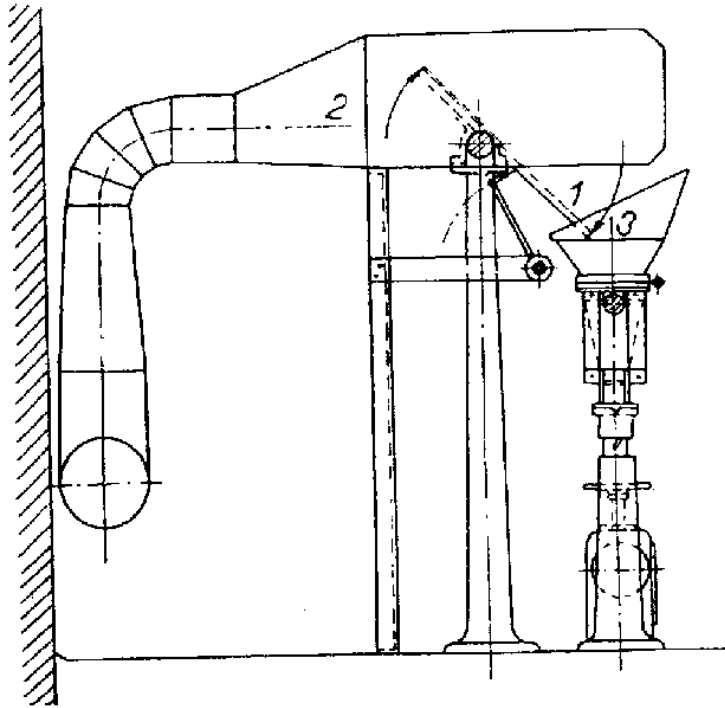


Obr. 28. Schema sušárny třaskavé rtuti s přirozeným tahem

Jiný, starší systém je založen na sušení třaskavé rtuti proudem teplého vzduchu v sušárně, která využívá přirozeného proudění vzduchu (obr. 28). Fulminát se nasype v tenkých vrstvách na rámy potažené hedvábnou

tkaninou a uložené na patrech 1, 2, 3. Na každé lisce se umístí asi 1,5 kg fulminátu. Sušení při teplotě 45-50 °C trvá asi 8 hodin.

Později byly zkonstruovány teplovzdušné sušárny, spojené se zařízením na prosévání vysušeného materiálu (obr. 29).



Obr. 29. Schema moderní teplovzdušné sušárny na sušení třaskavin (s proséváním)

Vlhká třaskavina, nasypaná v tenké vrstvě na plátně napnutém na dřevěných rámech 1, se suší proudem teplého vzduchu přiváděného od ventilátoru 2 rychlostí asi 0,5 m/s. Vedle lísky se sušeným materiálem je umístěna plechová násypka 3, ukončená ve spodní části sítím. Násypka je pružnou trubkou spojena se vzduchovým potrubím. Na jedné lisce 1 se umístí asi 1,2 kg fulminátu (jako sušiny). Sušení šarže třaskavé rtuti při teplotě 65-70 °C trvá 1-1,5 hodiny.

Po vysušení se materiál musí ochladit. Proto se přeruší vyhřívání sušícího vzduchu a do kaloriferů se přivádí studená voda, čímž se ochladí vháněný vzduch. Sušící liska je uzemněna, přesto však může být vysušený materiál nabit elektrostatickým nábojem. Proto lze odvést elektrický náboj rozprášením vody nad materiálem. K tomu účelu slouží tryska vedle potrubí pro přívod sušícího vzduchu. Tato operace trvá asi půl hodiny.

Po ohlazení materiálu se liska skloní a materiál se vysypává násypkou 3 na vibrující síto. Protože sesypávání materiálu může být obtížné, používá se speciálního zařízení, které poklepává na nakloněnou lisku, takže vysypávání

je rovnoměrné. Vychylování lísky i poklepávání se provádí mechanicky řízením ze sousední místnosti nebo za ochrannou přepážkou.

Násypka 3, kterou se vysušený materiál sype na síta, je z grafitované kůže. Síta jsou z drátu z nerezavějící oceli a jsou zavěšena na řemenech z grafitované kůže. Prosetý materiál se sype do válcovité nádoby z grafitované plastické hmoty (vysoké asi 18 cm, průměru 6 mm); volné víko je z měkké černé pryže.

Podlaha místnosti je kryta polyvinylchloridem, obsahujícím grafit nebo hliníkový prášek, aby byla zajištěna elektrická vodivost. Vzduch v místnosti nesmí být příliš suchý, protože by podporoval elektrisaci. Stálá vlhkost ovzduší se udržuje zavěšením vlhké tkaniny u stěny a splachováním podlahy nebo použitím klimatizačního zařízení.

**Zpracování a zneškodňování odpadu.** Při výrobě třaskavé rtuti vzniká jako odpad

1. odpadní kapalina po dekantaci
2. produkt stržený při promývání třaskavé rtuti ("pěna")
3. kondensovaná pára.

1. Odpadní kapalina obsahuje asi 3 % rozpuštěných látek. Tyto látky se skládají z 90-96 % kyseliny šťavelové a 3-6 % rtuti ve formě dusičnanu rtuťnatého. Isolovat rtuť jako chlorid rtuťný nebo kovovou rtuť obvykle nebývá ekonomické. Postupuje se tak, že k odpadní kapalině se přidá kyselina solná (na 50 l kapaliny 1 l koncentrované kyseliny solné). Vyloučená sraženina se oddělí dekantací a pak se rozpouští v koncentrované kyselině solné ( 10 kg kyseliny solné na 10 kg sraženiny) a přidá se k ní roztok odpadků cínu (1 kg) v kyselině solné (6 kg), čímž se vyloučí čistý chlorid rtuťný.

Rtuť lze získat v kovové formě tím způsobem, že se kapalina neutralisuje vápenným mlékem a vyloučená sedlina se rozpustí v kyselině solné. Rtuť se vyloučí elektrolyticky nebo zinkem.

2. Podobným způsobem se zpracovávají "kaly". Rozpouštějí se v kyselině solné a z roztoku se pak vyloučí rtuť jedním z uvedených způsobů.

3. Kapalina z turilů a věže se může destilovat z roztoku hydroxydu sodného. V destilátu je alkohol, jehož lze opět použít k reakci.

4. Odpad třaskavé rtuti se ničí rozpouštěním v sirnatanu nebo zasypáváním nehašeným vápnem a působením přímé páry.

## Jiné soli kyseliny třaskavé

Z jiných fulminátů má určitý význam **třaskavé stříbro** CNOAg, které se připravuje stejným způsobem jako třaskavá rtuť, totiž působením alkoholu na roztok stříbra v kyselině dusičné. Třaskavé stříbro však nemá větší použití, protože je drahé. Pouze italské vojenské námořnictvo používá rozbušek plněných třaskavým stříbrem.

Další fulmináty nemají praktický význam. Připravují se z třaskavé rtuti působením amalgamu příslušného kovu na suspensi třaskavé rtuti ve vodě (vhodné použití pro většinu kovů, i pro kovy alkalické), nebo přímým působením kovu (na př. zinku nebo thalia, který vytěsni rtuť z třaskavé rtuti (též ve vodě).

Piliny thalia, zinku, mědi se na př. ponechají delší dobu v suspensi třaskavé rtuti ve vodě, při čemž dojde k postupnému vytěšňování rtuti příslušným kovem.

Rosenberg (1913) prozkoumal některé vlastnosti fulminátu sodného, draselného, vápenatého, strontnatého, barnatého, kademnatého, měďnatého, manganatého, thalného a stříbrného a srovnával je s třaskavou rtutí. Hodnoty jsou sestaveny v tab. 22.

Tabulka 22

### Srovnání vlastností fulminátů

Fulminát	Teplota vzbuchu, °C	Citlivost k nárazu, kgm/cm <sup>2</sup>
sodný	215	-
draselný	225	-
vápenatý	195	165
strontnatý	205	170
barnatý	220	175
kademnatý	210	110
měďnatý	205	110
manganatý	215	150
thalný	110	40
stříbrný	170	-



Martin (1913) zjišťoval iniciační vlastnosti některých z těchto fulminátů. Zjistilo se, že fulminát stříbrný, kademnatý a měďnatý mají silnější iniciační schopnosti než fulminát rtuťnatý. Tyto sloučeniny, však nenalezly praktického použití (kromě třaskavé rtuti), protože jejich výroba je velmi nákladná.

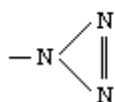
## KYSELINA DUSÍKOVODÍKOVÁ A JEJÍ SOLI

### Kyselina dusíkovodíková

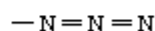
Kyselina dusíkovodíková (azoimid) je bezbarvá kapalina s bodem varu asi 37 °C a bodem tuhnutí asi -80 °C. Má ostrý, dráždivý zápach a je silně jedovatá, podobně jako kyanovodík. Již první výzkumníci upozorovali, že páry kyseliny dusíkovodíkové dráždí dýchací cesty, hlavně nosní sliznici, a vodný roztok štípe na pokožce. Stern (1927) popisuje případ těžké otravy. Podle výzkumů Pravdina a Šachnovské (1948) a Šachnovské (1950) narušuje kyselina dusíkovodíková oxyredukční procesy v lidském organismu. Obsažena ve vzduchu v množství 0,0005 až 0,007 mg/l způsobuje zřetelné příznaky otravy. Toxické účinky mohou být opožděné, protože příznaky se mohou objevit až následujícího dne. Silně jedovaté jsou též soli kyseliny dusíkovodíkové, na př. azid sodný.

Kapalná kyselina dusíkovodíková je manipulačně nebezpečná, protože snadno vybuchuje.

Chemická struktura kyseliny dusíkovodíkové byla předmětem řady zkoumání. Z počátku (Curtius) byla uznávána buď cyklická struktura kyselého zbytku -N<sub>3</sub> (I), nebo struktura lineární (Thiele, 1911; Franklin, 1924-34) (II):

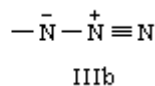
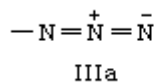


I



II

Rentgenografické studium struktur Hendricks, Paulin 1925; Frevel, 1936 a jiní) potvrdilo Thieleho vzorec (II), při čemž byla navržena lineární struktura III v mesomerních tvarech a a b :

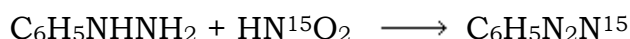


Vzdálenost mezi jednotlivými atomy dusíku je průměrně 1,15 Å.

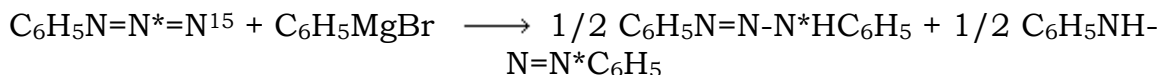
Novější výzkumy (Llevellyn a Whitmore, 1947) potvrdily na příkladu azidu strontnatého tyto údaje; vzdálenosti mezi atomy dusíku činí 1,12 Å a mezi krajními atomy dusíku obou skupin  $-\text{N}_3$  a atomem stroncia 2,63 a 2,77 Å.

V případě kyanurtriazidu dokázáno (Knaggs, 1935), že vzdálenosti mezi atomy dusíku nejsou stejné a činí 1,26 a 1,11 Å. Podle Ramanova spektra roztoků azidu sodného byla dokázána lineární struktura kyseliny dusíkovodíkové (Langseth, Nielsen, Sorensen, 1934). Stejný závěr plyne z výzkumu infračerveného spektra (Herzberg, 1935).

Strukturu skupiny  $-\text{N}_3$  vysvětlili nakonec Clusius a Weisser (1952), když působili na fenylhydrazin kyselinou dusitou, značenou isotopem  $\text{N}^{15}$ .

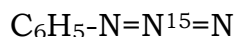


Na vzniklý fenylazid působili fenylmagnesiumbromidem. Obdrželi diazoaminobenzen a ten rozložili redukcí na anilin a amoniak. Z analýsy na obsah isotopu  $\text{N}^{15}$  v reakčních produktech vyplývá, že lze akceptovat pouze lineární formuli, ze které je krajní dusík značeným atomem  $\text{N}^{15}$ :



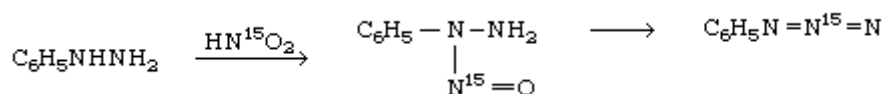
Redukce obou těchto sloučenin by poskytla celkem 1 mol normálního anilinu, 1 mol značeného anilinu ( $\text{C}_6\text{H}_5\overset{*}{\text{N}}\text{H}_2$ ) a 1 mol normálního amoniaku, což se shoduje s experimentálními výsledky.

Kromě sloučeniny (I) vzniká ještě malé množství sloučeniny (II) s jinde umístěným značeným dusíkem:

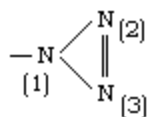


II

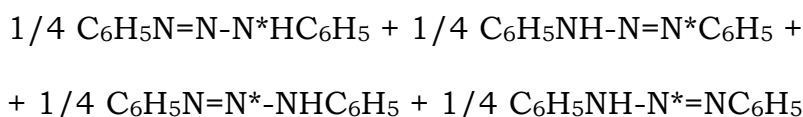
Na základě svých pozorování navrhuji autoři tento reakční mechanismus pro vznik fenylazidu :



Kdyby měla skupina  $-N_3$  cyklickou strukturu, byly by atomy dusíku v poloze (2) a (3) rovnocenné:



Fenylmagnesiumbromid by se tedy adoval stejně pravděpodobně v pozici 2 i 3. Adičními produkty by pak byly tyto značené diazoaminobenzeny:

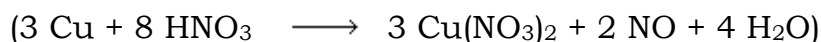
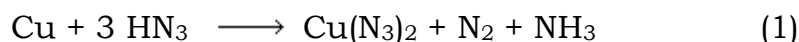


Redukcí těchto sloučenin by vzniklo 1/2 molu označeného anilinu, 1,5 molu obvyklého anilinu, 1/2 molu označeného amoniaku a 1/2 molu obvyklého amoniaku, což se neshoduje s experimentálními výsledky.

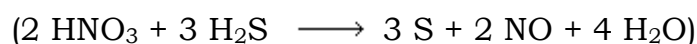
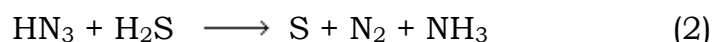
Kyselina dusíkovodíková je slabou kyselinou, podobně jako kyselina octová. Na její kyselé vlastnosti upozornil Mendělejev (1890). Kyselina dusíkovodíková působí na zinek, železo, hořčík a hliník za vzniku azidů a uvolnění vodíku (Curtius a Rissom, 1898; Curtius a Darapsky, 1900). Současně vzniká menší množství amoniaku vlivem redukce kyseliny dusíkovodíkové. Podle Sofianopoulose (1909) reaguje zahřátý práškový hliník s  $\text{HN}_3$  za vzniku nitridu hliníku :



Kyselina dusíkovodíková působí též na měď, stříbro a rtuť, ale jinak vznikají azidy, avšak vodík se neuvolňuje. Značná část kyseliny dusíkovodíkové se redukuje na amoniak nebo hydrazin a volný dusík. Reakce s mědí připomíná působení kyseliny dusičné :

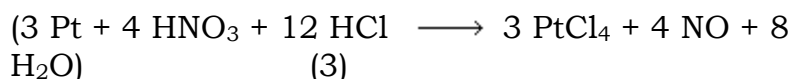


Kyselina dusíkovodíková, podobně jako kyselina dusičná, oxyduje sirovodík za vzniku síry:



Smíšením s kyselinou solnou dává roztok podobných vlastností jako lučavka královská. Roztok má schopnost rozpouštět drahé kovy, na př. platinu:





Kyselina dusíkovodíková reaguje s manganistanem draselným. Obě látky se vzájemně redukují za vývinu směsi dusíku s kyslíkem. Kyselina dusitá působí oxydačně na kyselinu dusíkovodíkovou za uvolnění dusíku a kysličníku dusného.

Kyselina dusíkovodíková a její soli dávají s chloridem železitým tmavě červené zbarvení, podobné zbarvení, které dává chlorid železitý se solemi kyseliny thiokyanaté. Po přidavku kyseliny solné toto zbarvení mizí.

Kapalná kyselina dusíkovodíková vybuchuje v zatavené trubičce již při zahřátí na teplotu 100 °C (Dennis, Isham, 1901). Podle R. Meyera a Schumachera (1934) může nastat výbuch též při náhlém ochlazení nebo vakuové filtraci kapalné kyseliny a též přivedením stlačeného kyslíku do nádoby s kapalnou kyselinou dusíkovodíkovou. Kyselina dusíkovodíková ve vodném roztoku je stabilní a nerozkládá se ani při dlouhodobém zahřívání (Curtius, 1890).

Plynný azoimid podléhá nevybušnému rozkladu při teplotách nad 250 °C. Při 33 °C je poločas rozkladu plynu 12 minut.

Kyselina dusíkovodíková se rozkládá působením ultrafialového záření. Rozklad probíhá pravděpodobně postupně za vzniku volných radikálů (Beckman, Dickinson, 1928-1930):

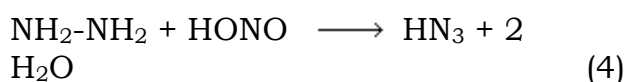


Osvětlení vodného roztoku  $\text{HN}_3$  vede ke vzniku hydroxylaminu podle rovnice  $\text{HN}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{N}_2$  (Glen, 1928.)

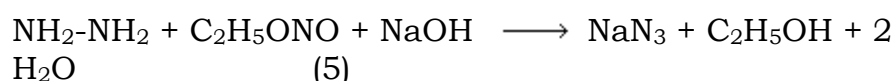
Při výbuchu směsi  $\text{HN}_3$  s vodíkem vzniká, podle Alexejeva (1931) azid amonný a přechodný produkt  $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ .

Soli kyseliny dusíkovodíkové, azidy, se vyznačují podobnou rozpustností jako chloridy. Azid sodný se rozpouští ve vodě, azid stříbrný není rozpustný ve vodě a v kyselině dusičné, ale snadno se rozpouští ve vodném roztoku amoniaku. Azid olovnatý se podobně jako chlorid olovnatý slabě rozpouští ve studené vodě a mnohem lépe v horké vodě a rozpouští se též v octanu amonném.

Jsou známy dvě metody přípravy kyseliny dusíkovodíkové nebo jejich solí. Jedna z nich je výsledkem řady prací Curtiusových (1891-1893) a je založena na působení kyseliny dusité na hydrazin:

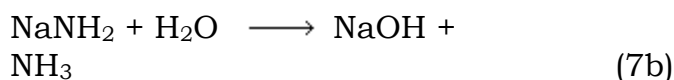
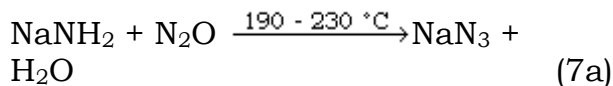
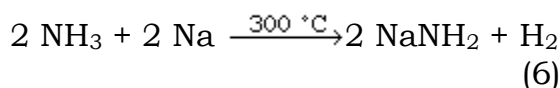


Této metody se hodně používá, také k přípravě organických derivátů kyseliny dusíkovodíkové z příslušných derivátů hydrazinu. Místo kyseliny dusité lze použít jejich esterů, na př. ethylnitritu za přítomnosti hydroxydu sodného:



Předností této metody je okolnost, že nevzniká těkavá a velmi jedovatá kyselina dusíkovodíková, jako je tomu v reakci (4), nýbrž přímo její sodná sůl.

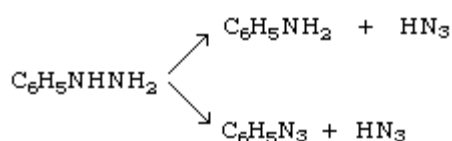
Jiná, v praxi častěji používaná metoda podle Wislicena (1892) je založena na působení kyslíčnicku dusného na natriumamid. Postup reakcí:



Reakce (7a) a (7b) probíhají vedle sebe. Kyslíčnick dusný reaguje nejdříve s roztaveným natriumamidem, při čemž se tvoří azid sodný a uniká vodní pára. Vodní pára reaguje s druhou molekulou natriumamidu a hydrolysuje ji na hydroxyd sodný a amoniak (7b).

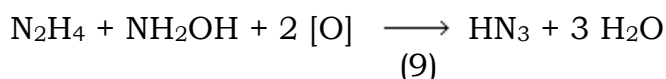
Z jiných reakcí, vedoucích ke kyselině dusíkovodíkové, zasluhují uvážení z theoretických důvodů tyto dvě:

Vznik kyseliny dusíkovodíkové a jejich derivátů vedle amoniaku z diazosloučenin působením hydrazinu nebo jeho derivátů vysvětlil Thiele (1892). Přechodně se tvoří diazohydrazin, na př.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NHNH}_2$ , který se pak rozkládá podle dvou reakcí probíhajících paralelně:



(8)

Kyselina dusíkovodíková se může tvořit z hydrazinu též působením oxidačních činidel. Toto pozorování učinil po prvé Sabanějev (1899), který působil na hydrazin kyselinou dusičnou. Podle Jannasche a Jahna (1905) účinkují podobně chlorečnany v kyselém prostředí. Hydrazin lze elektrolyticky oxydovat (Turrentine a Olin, 1905) na kyselinu dusíkovodíkovou. Řada jiných oxidačních činidel, jako je kyselina chromová, manganistan a peroxid vodíku, však dává (podle údajů Tanatarových, 1902) kyselinu dusíkovodíkovou pouze za přítomnosti hydroxylaminu. Reakce má pravděpodobně tento průběh



## Azid olovnatý

Neutrální azid olovnatý je vedle třaskavé rtuti nejdůležitější třaskavinou. Je to krystalická látka specifické váhy 4,7969, g/cm<sup>3</sup> (Wöhler a Krupko); sypná váha je asi 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

Nerospouští se ve vodném roztoku amoniaku. Kyselina octová způsobuje jeho rozklad. Azid olovnatý se rozpouští ve vodě a v koncentrovaných roztocích NaNO<sub>3</sub> a CH<sub>3</sub>COONa v závislosti na teplotě.

Solonina (1910) uvádí tyto hodnoty charakterisující rozpustnost azidu olovnatého:

ve 100 ml vody	při teplotě 18 °C	0,023 g
	při teplotě 70 °C	0,090 g
ve 100 ml koncentrovaného roztoku NaNO <sub>3</sub>	při teplotě 18 °C	0,125 g
	při teplotě 80 °C	0,487 g
ve 100 ml koncentrovaného roztoku CH <sub>3</sub> COONa	při teplotě 18 °C	1,542 g
	při teplotě 80 °C	2,020 g

Azid olovnatý lze překrystalovat z vodného roztoku octanu, amonného nebo sodného, popřípadě z vínanu sodno-draselného.

Azid olovnatý krystaluje podle Milese (1931) z roztoku v destičkách v orthorhombické soustavě o poměru os  $a : b : c = 0,586 : 1 : 1,433$ . Vyskytuje se též v tzv. modifikaci  $\beta$  s jehličkovitými jednoklonnými krystaly o poměru os  $a : b : c = 0,578 : 1 : 1,993$  (obr. 30). Forma  $\beta$  vzniká při difusním smíšení roztoku azidu sodného s dusičnanem olovnatým.

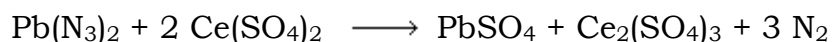
Podle údajů Wöhlerových a Krupkových (1913) není rekrystalisace azidu olovnatého z vody nebo vodných roztoků bezpečnou operací, protože sůl může při krystalisaci explodovat. Proto se azid olovnatý v praxi nerekrystalisuje.

Majrich (1936) uvádí, že azid olovnatý se rozpouští v ethanolaminu, avšak zředěním tohoto roztoku se nevylučuje v čisté formě, vhodné k praktickému použití.

Azid olovnatý podléhá podobně jako kyselina dusíkovodíková oxydačním a redukčním reakcím. Zjistilo se, že se částečně rozkládá působením vzdušného kyslíku, při čemž se uvolňuje kyselina dusíkovodíková, dusík a amoniak. Reakce je podporována přítomností kysličníku uhličitého ve vzduchu. Vařením ve vodě se azid olovnatý pomalu rozkládá za vzniku volné kyseliny dusíkovodíkové.

Zředěnou kyselinou dusičnou nebo octovou, obsahující část rozpuštěného dusitanu sodného se azid olovnatý úplně rozkládá a produkty rozkladu přecházejí do roztoku. Těto metody lze použít k ničení odpadního materiálu a zbytků azidu olovnatého. V praxi se k tomuto účelu bere 15 %ní kyselina dusičná a 8 %ní dusitan sodný.

Azid olovnatý se ve vodné suspensi oxyduje síranem ceričitým, při čemž se uvolňuje dusík:



Touto reakcí můžeme kvantitativně stanovit azid.



[Obr. 30. Krystaly azidu olovnatého, modifikace  \$\beta\$](#)

Dlouholetá pozorování při skladování rozbušek plněných azidem olovnatým ukázala, že tato látka reaguje s mědí nebo mosazí za vzniku azidu měďnatého, který je velmi citlivý ke tření a k nárazu. Azid olovnatý se proto plní pouze do hliníkových dutinek.

Na světle azid olovnatý brzy žloutne. Vrstva změněné látky zajišťuje náplň před dalším rozkladem, takže osvětlení nezpůsobí změny výbušinářských vlastností. Je-li azid osvětlen při míchání, může být podle Wöhlera a Krupka rozklad poměrně hluboký.

Ozařování ultrafialovými paprsky vede k pomalému rozkladu azidu olovnatého (práce Garnera a spolupracovníků, 1939, Tompkinse a spolupracovníků, 1951-1952).

Mají-li však paprsky velkou intenzitu, může dojít k explozi azidu olovnatého, jak to dokázali Berchtold a Eggert (1953) a Meerkamper (1954). Stabilita azidu olovnatého je velká. Při teplotě 15 °C ztrácí azid během prvních čtyř dní asi 0,8 % své váhy a další zahřívání způsobuje ztrátu 0,03 až 0,05 % týdně (Wallbaum, viz obr.18). Při teplotě 115 °C v temnotě nepodléhá do 24 hodin žádným změnám. Teprve při teplotě 170 °C dochází po této době ke zřetelné ztrátě váhy. Rozklad probíhá poměrně rychle při teplotách nad 200 °C (od několika hodin po několik minut, podle teploty) a látka ztrácí výbušinářské vlastnosti. Na světle můžeme pozorovat začátek rozkladu již při teplotě 50 °C.



Bowden a Singh (1954) a později Bowden s McAuslanem (1956) zjistili elektronovým mikroskopem, že se jednotlivé krystaly azidu olovnatého (podobně jako azidu kademnatého a stříbrného) zahřátím na 120 °C rozpadají na drobné částičky průměru asi  $10^{-5}$  cm. Dále zjistili, že rozkladná reakce probíhá hlavně na nově vytvořených povrchových plochách. Svědčí to o tom, že termický rozklad azidů není pro velké krystaly pouze povrchovou reakcí a že probíhá v celé jejich hmotě.

**Teplota vzbuch** azidu olovnatého je podle různých autorů 327-360 °C. Okamžitý vzbuch vzorku vrženého na kovovou desku nastává při teplotě desky 380 °C nebo vyšší. Teplota vzbuch azidu olovnatého je nejvyšší zaznamenanou teplotou vzbuch známých výbušin.

Azid olovnatý má velkou detonační rychlost, která, dosahuje při hustotě 3,8 g/cm<sup>3</sup> hodnoty 4500 m/s a při hustotě 4,6 až 5300 m/s.

Podle Chemisch Technische Reichsanstalt (1929) je detonační rychlost azidu olovnatého při hustotě 2,75 g/cm<sup>3</sup> 3620 m/s a při hustotě 3,65 g/cm<sup>3</sup> je 4700 m/s. Azid olovnatý je méně citlivý k nárazu než třaskavá rtuť. Hodnoty uváděné různými autory se však značně rozcházejí. Někteří autoři udávají, že rozdíly v citlivosti nejsou značné, podle jiných jsou poměrně velké (na př. azid vyžaduje 2 až 3krát větší pádovou výšku kladiva než fulminát). Jeho směsi, obsahující jemný písek, jsou citlivější než třaskavá rtuť. Je tedy citlivost azidu k tření větší než u fulminátu. Dokazují to i četné havárie. Azid olovnatý však nemusí explodovat při roztírání v porcelánové misce, ačkoliv jsou známy případy jeho samovolného výbuchu při přesypávání, vážení, sušení a dokonce i v klidu. Soudilo se, že tyto výbuchy jsou způsobeny velkými krystaly (na příklad delšími než 1 mm). Příčinou výbuchu těchto krystalů je pravděpodobně vnitřní pnutí, způsobující praskání krystalů a tím výbuch.

Při výrobě azidu olovnatého se proto musí dbát, aby se vylučovaly krystalky drobné, pravidelné, jejichž délka nepřevyšuje 0,1 mm.

Pokrokem při výrobě a používání azidu olovnatého bylo přidávání dextrinu do reakčního roztoku, ze kterého se vylučuje azid. Dextrin zmenšuje citlivost azidu k tření a nárazu a přítomnost dextrinu v tomto roztoku zároveň podporuje tvorbu drobných krystalů pravidelné velikosti.

Citlivost azidu olovnatého za vlhka není o mnoho menší než u suché látky. Podle Wöhlera a Krupka neodstraňuje citlivost azidu olovnatého ani obsah 30 % vody.

Závadou azidu olovnatého je jeho slabá zažehovatelnost přímým plamenem. Azid olovnatý se proto obvykle mísí s trinitroresorcinátem olovnatým, který je zvláště snadno vznětlivý. V rozbuškách se též používá vrstvy trinitroresorcinátu olovnatého na azidu olovnatém. Tato krycí vrstva nejen usnadňuje zapálení azidu, ale zajišťuje jej také před působením

kysličníku uhličitého. Azid olovnatý se obtížně vzněcuje elektrickou jiskrou (Brown, Kusler, Gibson, 1946).

Azid olovnatý jako třaskavina se vyznačuje velmi krátkým "rozběhem" deflagrační reakce v detonaci. Proto patří k intenzivním třaskavinám, jejichž nepatrné množství může iniciovat jiné výbušiny. Azid je proto velmi vhodný k plnění rozbušek, avšak nelze ho použít k výrobě zápalek.

Wallbaum (1939) uvádí tuto srovnávací tabulku iniciační schopnosti různých třaskavin (k detonaci se přiváděla nálož 0,4 g pentritu volně sypaného nebo lisovaného, tab. 23).

Tabulka 23

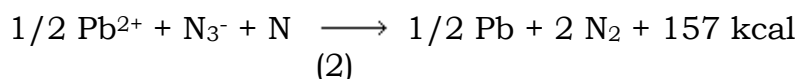
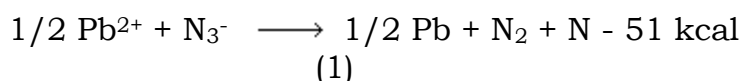
### Srovnání iniciační schopnosti třaskavin

Lisovací tlak nálože pentritu kg/cm <sup>2</sup>	0	2000	2000	2000	2000
Lisovací tlak nálože iniciátoru kg/cm <sup>2</sup>	0	0	500	1000	2000
	Minimální náplň iniciátoru, g				
Technický azid olovnatý	0,040	0,170	0,050	0,050	0,040
Krystalický azid olovnatý	0,015	0,100	0,010	0,010	0,010
Azid stříbrný	0,005	0,110	0,005	0,005	0,005
Třaskavá rtuť	0,300	0,330	znecitlivění		
Tetrazen	0,160	0,250	znecitlivění		
Trinitroresorcinát olovnatý	0,550	1,000	neiniciuje		

Charakteristické pro azid olovnatý je to, že ani za vysokých tlaků (na př. 2000 kg/cm<sup>2</sup>) se nepřelisuje k znecitlivění, což je velkou předností této látky. V praxi se používá lisovacích tlaků 500-600 kg/cm<sup>2</sup>.

Hodnoty iniciační schopnosti azidu olovnatého ve srovnání s jinými třaskavinami jsou uvedeny v tab. 23.

Azid olovnatý se podle Garnera (1938) rozkládá tímto způsobem:



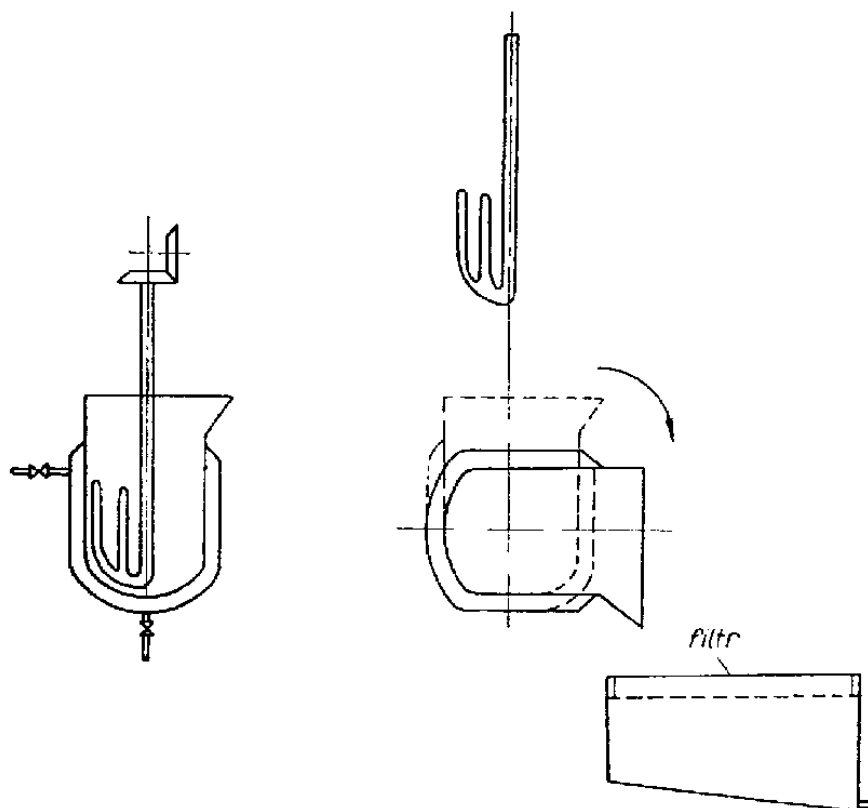
Podle rovnice (1) se z iontu  $\text{N}_3^-$  odštěpí 1 atom dusíku, který reaguje s iontem  $\text{N}_3^-$  a tvoří 2 molekuly dusíku. Reakce (2) je silně exothermní. Rozklad jedné skupiny  $\text{N}_3^-$  může způsobit rozklad 2-3 sousedních skupin  $\text{N}_3^-$ . Rozkládají-li se tyto skupiny současně, mohou způsobit rozklad 22 iontů  $\text{N}_3^-$  atd. Rychlý rozběh azidu olovnatého k detonaci si tedy můžeme vysvětlit tím, že několik molekul azidu olovnatého může rozkladem současně vyvolat explozi dostatečného počtu iontů  $\text{N}_3^-$ , které přivedou k detonaci ostatní molekuly.

Rozklad ostatních solí kyseliny dusíkovodíkové probíhá podobně.

### **Výroba azidu olovnatého**

Azid olovnatý se technicky vyrábí působením azidu sodného na vodný roztok dusičnanu olovnatého. Podle předpisu německé továrny Wolfratshausen probíhá reakce v otevřeném reaktoru z nerezavějící oceli, opatřeném pláštěm k vyhřívání teplou vodou a vybaveném míchadlem, které lze z reaktoru odstranit zvednutím (obr. 31). Reaktor se vyprazdňuje sklopením. Horní okraj reaktoru je upraven tak, aby se obsah dal snadno vylévat. Reaktor má takový obsah, aby se mohla zpracovat šarže 4,5 kg dusičnanu olovnatého ve formě 9 až 10 %ního roztoku. Tento roztok se nalije do reaktoru, ohřeje se na 50 °C a neutralisuje se hydroxydem sodným na pH asi 4,0 (na methyloranž). Pak se přidá 150 g dextrinu, rozmíchaného v malém množství vody. Suspence nebo roztok dextrinu ve vodě se před použitím musí dekantovat, aby se odstranily mechanické nečistoty (písek a pod.).

K dusičnanu olovnatému se pak přidává 1,5 kg azidu sodného ve formě 2,7-3,0 %ního vodného roztoku. Roztok musí být alkalický (k neutralisaci 50 ml roztoku se musí spotřebovat 8-10 ml  $\text{N-H}_2\text{SO}_4$  - na fenolftalein). V případě malé alkality roztoku se přidá vypočítané množství NaOH. Uvedené množství azidu sodného se vlévá do reaktoru po dobu 1 hodiny, při čemž se udržuje teplota 50 °C.



Obr. 31. Schema konstrukce a funkce reaktoru na výrobu azidu olovnatého a jiných třaskavin (tetrazenu, trinitroresorcinátu olovnatého a pikrátu olovnatého)

Po zreagování komponent se zastaví míchadlo. Vytvořený azid olovnatý se musí usadit na dně, pak se kapalina nad usazeným produktem dekantuje. Sedlina se spláchne proudem vody na plátěný filtr, napnutý na rámu, a azid se na filtru dokonale promyje vodou. Šarže azidu se pak i s filtrační tkaninou ukládají do bakelitových nádob a přenášejí se do skladu.

Při sušení a prosévání se postupuje stejně jako u třaskavé rtuti. Na lísce se suší asi 1,2 kg materiálu při teplotě 65-70 °C.

### **Zásadité azidy olova**

Hydrolysou  $PbN_6$  ve vodě nebo v roztoku NaOH vznikají zásadité soli. Vznikají také při srážení roztoku olovnaté soli roztokem  $NaN_3 + NaOH$ .

Feitchnecht a Sahli (1954) zjistili existenci 5 různých zásaditých solí, z nichž každá existuje v několika krystalických formách zjištěných rentgenografickou analýzou :

I	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{PbO}$	(3 krystalické modifikace)
II	$3 \text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot 5 \text{PbO}$	(3 krystalické modifikace)
III	$2 \text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot 5 \text{PbO}$	
IV	$2 \text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot 7 \text{PbO}$	
V	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2 \cdot n \text{PbO}$	kde $n = 4$ až $9$

### Azid stříbrný

Azid stříbrný je poněkud hygroskopičtější - v atmosféře nasycené vlhkostí pohltí za normální teploty asi 2 % vody.

Azid stříbrný je velmi brisantní třaskavina, která svou iniciační mohutností poněkud převyšuje azid olovnatý (tab. 23).

Wischin (1939), Garner a Maggs (1939) zjistili, že při pozvolném termickém rozkladu azidu stříbrného vznikají zrna kovu, jak bylo pozorováno optickým mikroskopem:

Sawkill (1955) potvrdil pomocí elektronového mikroskopu tento názor a zjistil, že se stříbro uvolňuje nepřetržitými reakcemi. V počátečním stadiu rozkladu vznikají meziprodukty, které jsou bohatší na stříbro než azid, a samotný kov se uvolňuje teprve v posledním stadiu reakce. Uvolněné stříbro má silně orientovanou strukturu a zrna řádově velikosti  $0,1 \times 0,1 \times 0,05 \mu$ .

Azid stříbrný se stejně jako azid olovnatý rozkládá působením ultrafialových paprsků; je-li intenzita záření dostatečně velká, může dojít k výbuchu krystalů.

Výbušnou reakci jako následek intenzivního ozařování studovali také Courtney-Pratt a Rogers (1955). Mechanismus výbuchu je pravděpodobně termický. Podle uvedených autorů je třeba dodat k iniciaci  $8 \times 10^{-4}$  cal ve formě světelné energie na každý čtvereční milimetr krystalu.

Teplota vzbuchy je  $273 \text{ }^\circ\text{C}$ , tedy mnohem nižší než u azidu olovnatého. Citlivost azidu stříbrného k nárazu je však menší než u azidu olovnatého. Taylor a Rinkenbach (1925) udávají, že azid stříbrný vybuchuje nárazem padacího kladiva o váze 0,5 kg z výšky 77,7 cm, kdežto pro třaskavou rtuť stačí výška 12,7 cm.

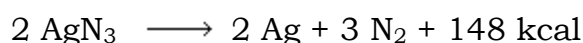
Gray a Waddington zkoumali vlastnosti azidu stříbrného. Jeho teplota tání je asi  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na základě moderních názorů, že výbušný rozklad azidů je

výsledkem iontových a elektronových procesů, vyvolaných nedokonalostmi a defekty krystalické mřížky (Jacobs P. W., Tompkins F. C., 1952), autoři vpravili do azidu stříbrného kyanamid stříbrný  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$  (ion  $\text{CN}_2^{2-}$  je iso-elektronový s iontem  $\text{N}_3^-$  a má pravděpodobně stejný lineární tvar a podobné rozměry).

Ve shodě s předpoklady způsobila přítomnost kyanamidu stříbra zcitlivění azidu stříbrného k vysokým teplotám: Zcitlivěný  $\text{AgN}_3$  vybuchuje při nižší teplotě a doba indukce je rovněž kratší.

	Teplota vzbuchu 260 °C	Nejnižší teplota vzbuchu
Čistý $\text{AgN}_3$	indukce 280 minut	340 °C
$\text{AgN}_3$ vyloučený z roztoku obsahujícího 10 % $\text{Ag}_2\text{CN}_2$	indukce 10 minut	
$\text{AgN}_3$ vyloučený z roztoku obsahujícího nad 10 % $\text{Ag}_2\text{CN}_2$	indukce 1 minuta	270 °C

Autoři zkoumali také kinetiku rozkladu :



při teplotě 230-300 °C, a určili přibližnou rovnici

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{AgN}_3]^{\frac{2}{3}}$$

Aktivační energie je 35 kcal/mol.

Elektrická vodivost  $\text{AgN}_3$  je  $\delta = 1,60 \exp. (-10,7 \text{ kcal}/RT)$  a nad 160 °C je velmi vysoká. Svědčí to o možné migraci kationtu. Tato vlastnost je pravděpodobně příčinou iniciačních vlastností azidu stříbrného.

Azid stříbrný  $\text{AgN}_3$  se vyrábí stejným způsobem jako azid olovnatý ve vodném roztoku působením azidu sodného na dusičnan stříbrný.

### **Azid měďnatý**

Azid měďnatý  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  je významný pro praxi, protože může vzniknout vedle azidu měďného při delším působení azidu olovnatého na měď nebo její slitiny.

Azid měďnatý připravili Curtius a Rissom (1898) působením vodného roztoku azidu sodného na vodný roztok síranu měďnatého. Tuto sůl však připravili ve formě hydrátu. Bezvodou sůl získali Straumanis a Cirulis (1943)

ve formě tmavohnědé sraženiny s červenavým odstínem. Působili azidem lithným na dusičnan měďnatý v alkoholickém roztoku. Podle Curtiusovy metody vzniká tato látka účinkem kyseliny dusíkovodíkové na kovovou měď ve vodném prostředí.

Literatura popisuje též zelený azid měďnatý (Dennis a Isham, 1907). Tvoří se působením kyseliny dusíkovodíkové na hydroxyd měďnatý nebo (Straumanis a Cirulis) na kysličník měďnatý. Někdy mívá šedou barvu.

Azid měďnatý se nerozpouští ve vodě, rozpouští se však již ve zředěných minerálních kyselinách i v kyselině octové. Koncentrovanou kyselinou sírovou se rozkládá za uvolňování dusíku. Rozpouští se ve vodných roztocích amoniaku a alifatických aminů za vzniku komplexní sloučeniny.

Zahřívání ve vodě (Wöhler a Krupko, 1913) vede k hydrolyse za vzniku basickeho azidu měďnatého. Dlouhodobé zahřívání způsobuje podle Straumanise a Cirulise úplnou hydrolysu, při níž se uvolňuje kysličník měďnatý a volné kyseliny. Též černý azid měďnatý, vystavený po delší dobu přímému působení vzduchu, se po dvou měsících změní v žlutou zásaditou sůl, která bude popsána dále.

Teplota vzbuchu azidu měďnatého je 202-205 °C.

Suchý produkt je citlivý ke tření (hlavně zelená modifikace), vybuchuje často pouze dotykem. Značně citlivý je též k nárazu: Zelená forma vybuchuje nárazem kladiva 2 kg těžkého, dopadajícího z výšky pod 1 cm, černá při výšce asi 1 cm.

Detonační rychlost dosahuje 5000 - 5500 m/s. Straumanis a Cirulis zdůrazňují výjimečně silné iniciační vlastnosti: K iniciaci pentritu stačí 0,0004 g této látky.

**Zásaditý azid měďnatý**  $\text{Cu}(\text{OH})\text{N}_3$ , který připravili Wöhler a Krupko, má žlutou barvu. Podle Straumanise a Cirulise je méně citlivý ke tření a nárazu. Vybuchuje pádem kladiva o váze 1 kg z výšky 7-8 cm. Teplota vzbuchu je stejná jako u neutrální soli: 203-205 °C.

Komplexní soli azidu měďnatého jsou rovněž výbušné. Na příklad sůl  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2$  je značně méně citlivá k nárazu (1 kg z výšky 20 cm). Výjimečně silné iniciační vlastnosti má komplexní hexaazid měďnato-lithný  $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$ .

## Další azidy kovů

Martin připravil azidy niklu, kobaltu, zinku a manganu působením etherického roztoku kyseliny dusíkovodíkové na suchý uhličitan příslušného kovu. Azid měďný  $\text{CuN}_3$  byl připraven ve formě jasně šedé sraženiny působením azidu sodného na roztok síranu měďného.

Nepodařilo se však připravit azidy železa, protože vzniká **zásaditý azid železnatý**. Martin připravil z hydroxydu chromitého a kyseliny dusíkovodíkové komplexní sloučeninu, neobsahující ionty chromu a  $\text{N}_3^-$ , která má pravděpodobně vzorec  $[\text{Cr}(\text{N}_3)_4]\text{H}$ .

Tabulka 24

### Výbušinářské vlastnosti azidů podle Martina

Azid	Teplota vzbuchu, °C	Citlivost k nárazu (Práce v $\text{kgm}/\text{cm}^2$ )	Minimální náplň schopná iniciovat	
			tritol	tetryl
stříbrný	273	13,97	0,07	0,02
olovnatý	327	4,76	0,09	0,025
rtuťný	281	4,76	0,145	0,045
kademnatý	291	18,54	0,04	0,01
zinečnatý	289	17,53		
měďný	174	2,66	0,095	0,025
nikelnatý	200	5,46		
kobaltnatý	148	5,88		
manganatý	203	6,30		
barnatý	152	7,70		
strontnatý	169	9,10		
vápenatý	158	10,14		
lithný	245	(neexploduje)		
thalný	320	16,18	0,115	0,07



Martin (1913) studoval podrobně výbušinářské vlastnosti azidů různých kovů (tab. 24). Velkou citlivostí k nárazu vyniká azid měďný.

V Chemisch Technische Reichsanstalt (1929) byly zkoumány výbušinářské vlastnosti azidu vápenatého, strontnatého a barnatého. Tyto azidy se zřetelně liší od azidů olova, stříbra a mědi tím, že nemají iniciační vlastnosti. Všechny tři jmenované azidy lze zapálit jiskrou, rozžhaveným drátem nebo plamenem černého prachu. Nejrychleji hoří azid vápenatý. Azid vápenatý má zřetelné výbušinářské vlastnosti. Větší množství této látky, zapálené v uzavřené plechové nádobě, může explodovat, kdežto azid strontnatý a barnatý pouze rychleji shoří. Azid vápenatý detonuje rozbuškou. Nejdůležitější vlastnosti jsou uvedeny v tab. 25.

Tabulka 25

### Výbušinářské vlastnosti azidů

Azid	Teplota vzbuchy, °C	Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	Teplo rozkladu kcal/mol
vápenatý	172 - 176	120	-
strontnatý	190 - 200	30	-
barnatý	190 - 200	25 - 30	13 - 14

**Azid barnatý** je k nárazu málo citlivý (kladivo o váze 2 kg pádem z výšky 100 cm způsobuje 14% výbuchů), ale jak uvádí Ficheroulle a Kovache (1951) je ke tření velmi citlivý. Nemá iniciační vlastnosti, ale ve větším množství může velmi energicky hořet. Toxicita  $Ba(N_3)_2$  je nepatrná, avšak za přítomnosti silných kyselin se azid barnatý rozkládá za uvolňování silně jedovaté kyseliny dusíkovodíkové.

**Azid strontnatý** má podobné vlastnosti, ale je velmi citlivý i k působení slabých kyselin (na př.  $CO_2$  za vzniku  $SrCO_3$ ) a snadno podléhá hydrolyse.

Azidů barya a stroncia se používá při výrobě elektronik pro radiotechniku. Ficheroulle a Kovache uvádějí dva způsoby přípravy azidu barnatého. Jeden z nich závisí na reakci ethylnitritu s hydrazinem za přítomnosti hydroxydu barnatého. 19,5 kg ethylnitritu se ochladí solankou na teplotu  $-15\text{ °C}$  a rychlostí 4 l/h se přidává směs 31 kg  $Ba(OH)_2$  ve 100 l 10 %ního hydrazinhydrátu, ochlazená na  $-15\text{ °C}$ . Obsah se míchá 10 hodin, při čemž teplota zvolna stoupá k normální výši. Kapalinou se probublává proud  $CO_2$ ,

aby se vyloučil přebytek barya, načež se roztok odsaje od BaCO<sub>3</sub>. Filtrát se silně odpaří a přidavkem alkoholu se vyloučí Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Získá se tak 12,6 kg Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tedy 44 % theoretického výtěžku. Výjimečně se dosahuje výtěžků až 55 %ních. Jiná metoda je založena na podvojně reakci Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> s KN<sub>3</sub>. Vyloučí se těžko rozpustný KClO<sub>4</sub> a Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> přejde do roztoku. Tato metoda dává méně čistý produkt, nevhodný k výrobě elektronek.

**Azid thalný.** Gray a Waddington (1955) zkoumali podrobně vlastnosti azidu thalného.

Azid thalný je žlutá krystalická látka s bodem tání 334 °C. Krystalická struktura určená rentgenograficky jeví isomorfismus TlN<sub>3</sub> s KN<sub>3</sub> a PbN<sub>3</sub>. Slučovací teplo je 55,7 kcal/mol.

Azid thalný je citlivý ke světlu a rozkládá se jeho působením za uvolnění kovového thalia.

Teplota vzbuchu určená vhozením vzorku na ohřátou kovovou desku je 490 °C. Aktivační energie předexplosního stavu (podle Arrheniovy rovnice) byla autory stanovena přibližně na 40 kcal/mol.

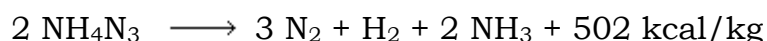
Zavedením thalných solí s dvojmocným aniontem do azidu (např. sirníku thalného Tl<sub>2</sub>S) dochází k defektům krystalické mřížky. Podle obecných názorů je výbušnost rozkladu azidů způsobena vadami a defekty krystalické mřížky. Proto defekty, vyvolané uměle sirníkem thalným, snižují teplotu vzbuchu. Např. azid thalný s 18 % Tl<sub>2</sub>S má teplotu vzbuchu 420 °C.

Elektrická vodivost TlN<sub>3</sub> je velmi značná,  $\delta = 5,9 \cdot 10^{-5}/275$  °C (je např. 10<sup>6</sup> krát větší než u KN<sub>3</sub>).

**Azid sodný** je hořlavina. K nárazu a tření je málo citlivý a není ani na příklad podle dopravních předpisů považován za výbušinu. Podle Günthera a jiných (1930) **je azid rubidný** mnohem citlivější k nárazu i tření než azid sodný. Günther se pokouší tuto vlastnost vysvětlit tím, že poloměr dráhy atomů dusíku v azidu rubidia je mnohem menší než u azidu sodného.

Curtius (1891-1893), který připravil **azid amonný**, pomíjí jeho výbušinářské vlastnosti. Odhalil je Berthelot (1893), který dokázal, že je to endothermická látka o slučovacím teple -19,0 kcal/mol.

Výbušný rozklad azidu amonného podle Berthelota-a Vieilleho (1894) probíhá podle této rovnice:



Specifický objem zplodin, Vo 1148 l/kg

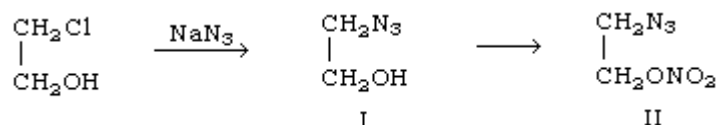
Výbuchová teplota, t 1350 -1400 °C

Nízká výbuchová teplota při velkém množství plynných zplodin a velká síla vedla k úvahám o použití azidu amonného jako střeliviny. Překážkou praktického použití této látky je však její značná těkavost.

## Organické azidy

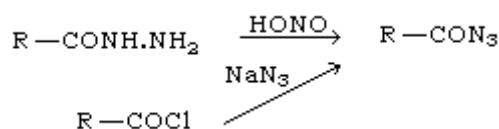
Pátrání po vysoce brisantních výbušninách dalo podnět k pokusům o zavedení radikálu  $-N_3$  do organických molekul. Takto připravené látky bývají většinou tak citlivé ke tření a k nárazu, že jich prakticky nelze využít, při čemž zvýšení účinku není vždy v souladu se vzrůstem výrobních nákladů.

Příkladem organického alifatického azidu je **azidoethanolnitrát (II)**, připravený Urbańským a Rusieckim těmito reakcemi:



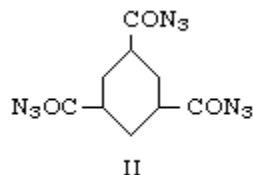
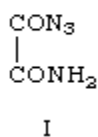
Sloučeninu (I) připravil Forster se spolupracovníky, (1908-1910). Látka (II) je výbušninou připomínající vlastnostmi nitroglycerin: Velikost výduť v olověném bloku je proměnlivá a detonační rychlost rovněž kolísá od 2000 do 6550 m/s (v olověné trubce průměru 17/21 mm). Směsi s dusičnanem amonným dávají dokonce větší výduť a vyšší detonační rychlost než směsi s nitroglycerinem. Citlivost nitrátu azidoethanolu k nárazu je větší než nitroglycerinu. Teplota vzbuchu je 190 °C (v uzavřené nádobě). Samotný alkohol, azidoethanol (I), je podle Urbańského a Rusieckého (1934) výbušninou, dávající v olověném bloku výduť 130 cm<sup>3</sup>.

Málo prozkoumané, avšak nedávající, naděje na praktické použití, jsou azidy obsahující skupinu  $-CON_3$ . Tyto acylazidy vznikají působením kyseliny dusité na hydrazidy nebo azidu sodného na chloridy kyselin:



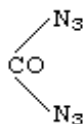
Některé, azidy mají schopnost podlehnout tzv. Curtiově přesmyku, jehož produktem jsou isokyanatany, při čemž se uvolňuje dusík.

Příkladem azidů, které mají iniciační vlastnosti, jsou tyto látky (Curtius, 1915): **oxamidazid (I)** a **triazid kyseliny trimesinové (II)**

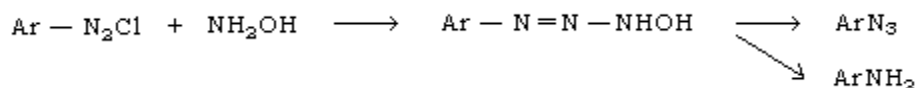


Sloučenina (I) se připravuje působením kyseliny dusité na oxamidhydrazid. Je to nestabilní látka, rozkládající se se vzbuchem při teplotě 115 °C. Druhá látka vzniká působením kyseliny dusité na trihydrazid kyseliny trimesinové. Výbušinářské vlastnosti uvedených azidů nebyly blíže prozkoumány.

Diazid kyseliny uhličité (III) je neobyčejně citlivý k tření: Vybuchuje při dotyku skleněnou tyčinkou (Curtius a Bertho, 1926).

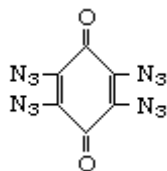


Organické azidy, které mají skupinu  $-\text{N}_3$  vázanu s aromatickým radikálem, lze obecně připravit působením hydroxylaminů na diazosloučeninu (Mai, 1892) :

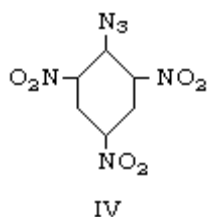


Vedle azidu vzniká zpětně výchozí amin.

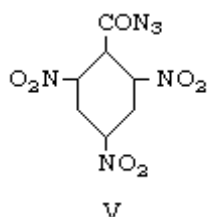
**Tetraazidobenzochinon** připravil Šorm (1939) působením azidu sodného na chloranil. Je to silná výbušina, která však nemůže mít praktický význam pro svou malou stabilitu. Teplota vzbuchu je sotva 91 °C:



S výbušinářského hlediska je důležitá skupina třaskavin organických derivátů kyseliny dusíkovodíkové, obsahujících aromatický kruh s nitroskupinami. Příkladem takové sloučeniny je pikrylazid (IV) s bodem tání 89-90 °C. Tento azid byl připraven působením kyseliny dusíkovodíkové na trinitrofenylhydrazin (Purgotti, 1894) nebo též (Schrader, 1917; Korezynski, 1924) působením azidu sodného na pikrylchlorid. Rathsburg (1919) navrhl použít pikrylazidu jako iniciátoru. Zjistilo se však, že jeho iniciační vlastnosti nevyhovují, a proto se této sloučeniny v praxi nepoužívá:

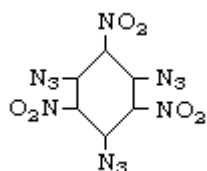


**Azid kyseliny trinitrobenzoové (V)** připravili Vasilevskij, Blochštejn a Kustria (1935) působením azidu sodného na chlorid kyseliny trinitrobenzoové:

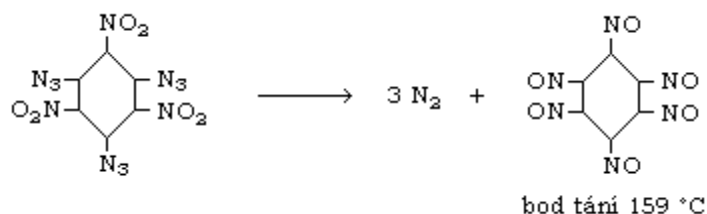


**Trinitrotriazidobenzen** je jediným představitelem této skupiny třaskavin, který má předpoklady pro uplatnění v praxi.

Trinitrotriazidobenzen připravil Turek (1931) působením azidu sodného na *sym*-trichlortrinitrobenzen (str. 225, díl I) a na základě vlastních výzkumů navrhl jeho použití jako iniciátoru:



Trinitrotriazidobenzen se nerozpouští ve vodě, snadno se rozpouští v acetonu, mírně v chloroformu a alkoholu. Není hygroskopický a je stabilní ve vlhku. Ve vlhkém prostředí nepůsobí na železo, ocel, měď ani mosaz. Při teplotě tání (b.t. 131 °C) se rozkládá za uvolňování dusíku a vzniku očekávaného hexanitrosobenzenu (který je rovněž výbušinou, str. 316, díl I).



Stejná reakce probíhá, jak se zjistilo, i při nižší teplotě. Tak na př. při teplotě 20 °C se za 3 roky rozložilo za vzniku hexanitrosobenzenu 0,665 % látky, při teplotě 35 °C za 1 rok 2,43 %, při 50 °C během 10 dní 0,65%, při 100 °C během 14 hodin došlo k úplnému rozkladu sloučeniny. Tento rozklad však

není autokatalytický. Trinitrotriazidobenzen, přesto že se snadno rozkládá, nebyl jako iniciátor zavržen. V některých zemích se provádějí v širším měřítku pokusy o jeho praktické využití.

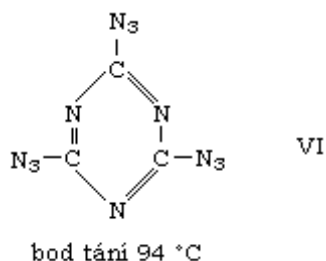
Trinitrotriazidobenzen je méně citlivý k nárazu a tření než třaskavá rtuť.

Je silnou výbušinou. Při detonaci v olověném bloku dává výduť kolem 500 cm<sup>3</sup>. Účinek trinitrotriazidobenzenu je tedy na přechodu mezi tetrylem a pentritem. Při hustotě 1,54 g/cm<sup>3</sup> detonuje rychlostí 7500 m/s.

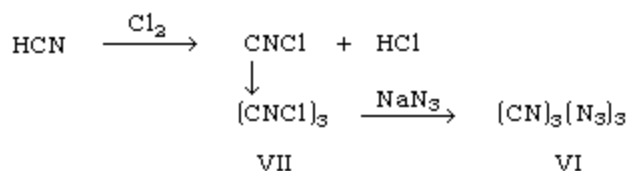
Specifická váha trinitrotriazidobenzenu je 1,8054 g/cm<sup>3</sup>. Lisováním za tlaku 3000 kg/cm<sup>2</sup> dosáhne hustoty 1,751 g/cm<sup>3</sup>, za tlaku 5000 kg/cm<sup>2</sup> pak 1,7526 g/cm<sup>3</sup>. Tlak nad 300 kg/cm<sup>2</sup> může způsobit přelisování, znečitlivění výbušiny. Lisovaný tlakem 300 kg/cm<sup>2</sup> v množství 0,02 g přivede k detonaci tritol a v množství 0,01 g tetryl; patří tedy k nejenergičtějším iniciátorům.

Příprava *sym*-trinitrotriazidobenzenu vychází z 1,3,5-trichlorbenzenu, který se vyrobí chlorací anilinu a odštěpením aminoskupiny. Nitrace na trinitroderivát je popsána na str. 225, díl I. Konečné zpracování je jednoduché. 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzen ve formě prášku se přidává do alkoholickovodného roztoku azidu sodného. Vyloučený produkt se promývá alkoholem a vodou, načež se suší za mírně zvýšené teploty. Připravený produkt lze rafinovat krystalisací z chloroformu.

Silným iniciátorem, ve kterém skupiny -N<sub>3</sub> jsou vázány heterocyklickým kruhem, je **kyanurtriazid** (VI).



Připravili jej Ott a Ohse (1921) těmito reakcemi :



Kyanovodík dává působením chloru chlorkyan, který tvoří trimer-kyanurchlorid (VII), o bodu tání 146 °C a bodu varu 196 °C. Působením vodného roztoku azidu sodného za normální teploty na sloučeninu (VII) se připraví kyanurtriazid (VI).

Kyanurtriazid je nerozpustný ve vodě, obtížně se rozpouští ve studeném alkoholu, snadno v teplém alkoholu, v acetonu, benzenu, chloroformu, etheru a roztaveném tritolu. Je poněkud hygroskopický a v malém množství těkavý. Dráždí pokožku a způsobuje na ní ekzémy.

Pozornost byla věnována této látce jako třaskavině, když se zjistilo, že má silnější iniciační schopnost než třaskavá rtuť. Ukázalo se však, že je manipulačně velmi nebezpečnou výbušinou, citlivou k nárazu a tření. Často vybuchuje při manipulaci během výroby, na př. během sušení. Zvláště nebezpečné jsou velké krystalky, které explodují již tlakem pryžové zátky. Zkoušky nalisování do dutinky rozbušky často končí výbuchem. Tato látka se proto neuplatnila v praxi, přesto však je z theoretických důvodů velmi zajímavá. Uvádíme důležitější údaje, charakterisující její vlastnosti.

Teplota vzbuchu při rychlosti zahřívání 20 °C/min je 205 - 208 °C, čili vyšší než u třaskavé rtuti, avšak zřetelný rozklad začíná již při teplotě málo nad 100 °C. Vybuchuje nárazem z výšky asi 3krát menší než třaskavá rtuť.

Detonační rychlost při hustotě 1,15 g/cm<sup>3</sup> je 5545 m/s, tedy poměrně velká.

Iniciační vlastnosti prokazují tyto hodnoty (Taylor a Rinkenbach, 1923), jež udávají množství třaskaviny, které stačí k iniciaci trhaviny slisované tlakem asi 14 kg/cm<sup>2</sup>

Trinitrotoluen	0,10 g kyanurtriazidu
	0,26 třaskavé rtuti
Kyselina pikrová	0,05 g kyanurtriazidu
	0,21 g třaskavé rtuti
Tetryl	0,04 g kyanurtriazidu
	0,24 g třaskavé rtuti

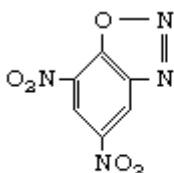
## C. DIAZOSLOUČENINY

Berthelot a Vieille (1882) zkoumali výbušinářské vlastnosti benzendiazoniumnitrátu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N≡N)<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Wöhler a Matter (1907) ukázali, že tato sloučenina není vhodná jako třaskavina, protože její iniciační vlastnosti jsou slabé a kromě toho je příliš citlivá ke tření a nárazu. Herz (1911) navrhl

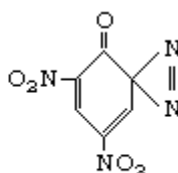
použití m-nitrobenzondiazoniumperchlorátu, který je však hygroskopický a málo stabilní (exploduje při teplotě 154 °C).

## Dinitrodiazofenol

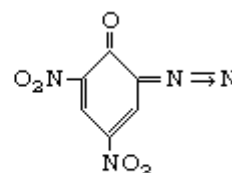
Jedinou diazosloučeninou, která má praktický význam, je dinitrodiazofenol o struktuře I, II nebo IIa:



I



II



IIa

(přesněji dinitrobenzondiazooxyd, tzv. *DDNP* nebo *dinol*).

Tato látka je v historii chemie první diazosloučeninou. Připravil ji P. Griess roku 1858 diazotací kyseliny pikraminové. Na její výbušnářské vlastnosti upozornil Lenze (1892), když zjistil, že nemá horší vlastnosti než třaskavá rtuť třebaže je citlivější k mechanickým popudům. Je zajímavou sloučeninou, protože je to první třaskavina, neobsahující těžký kov. V Americe se jí všeobecně používá jako složky třaskavých směsí v rozbuškách a zápalkách.

### Fyzikální vlastnosti

Dinitrodiazofenol, látka spec. váhy 1,63 g/cm<sup>3</sup>, má tvar žlutých jehlic, rozkládajících se při zahřívání na teplotu 177 °C bez tání.

Pro praktické použití této látky má velký význam krystalická forma. Krystaly jehlicovitého tvaru se totiž špatně sypou do dutinek, protože tvoří shluky. Výhodněji se proto zpracovávají drobné krystalky, které nemají tvar jehlic. Vhodného tvaru se dosáhne buď správnou volbou podmínek diazotace a vylučování produktu (Smoleňski a Pluciňski), nebo též přidávkem některých látek do roztoku, z něhož se produkt vylučuje. Garfield (1946) na př. doporučuje přidávat do roztoku trifenylmethanová barviva.

Fyzikální a výbušnářské vlastnosti dinitrodiazofenolu prozkoumali Clark (1933) a Pluciňski s D. Smoleňskim (1952). Rozpustnost dinitrodiazofenolu při teplotě 50 °C ve 100 g rozpouštědla je 2,45 g v ethylacetátu, 1,25 g v methanolu, 2,43 g v ethanolu, 0,23 g v benzínu a 0,11 g v chloroformu.

Rozpouští se též za normální teploty v koncentrované kyselině solné, acetonu, kyselině octové, nitrobenzenu, anilinu, pyridinu a nitroglycerinu. Ve vodě se rozpouští pouze v množství 0,08 % (při 25 °C).



## Chemické a výbušinářské vlastnosti

Dinitrodiazofenol se nerozkládá působením koncentrovaných kyselin za normální teploty, ale zředěný roztok (na př. 0,5 %ní) hydroxydu sodného způsobuje jeho rozklad již za normální teploty, s uvolňováním dusíku. Těto specifické vlastnosti lze využít k ničení odpadního materiálu.

Dinitrodiazofenol je stabilnější než třaskavá rtuť. Suchý produkt vydrží nezměněn při skladování za teploty 50 °C přes 30 měsíců (třaskavá, rtuť za těchto podmínek odolává pouze 9 měsíců), pod vodou 12 měsíců.

Vaughan a Phillips (1947) sledovali rozklad dinitrodiazofenolu při teplotě 110 - 120 °C ve vakuu. Plynné produkty rozkladu obsahují 61,5 % N<sub>2</sub>, 3,0 % NO, 4,0 % NO<sub>2</sub>, 2,5 % CO a 28 % CO<sub>2</sub>, což svědčí o tom, že rozkladem se nejen uvolní dusík diazoskopiny, ale nastává i rozklad benzenového jádra.

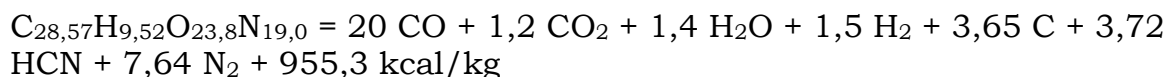
Smoleňski a Pluciňski studovali působení slunečních paprsků na dinol. Zjistili, že stopy začínajícího rozkladu se mohou projevit teprve po 40 hodinách osvětlení. Takto osvětlený preparát prokazuje poněkud nižší teplotu vzbuchu.

Na kovové desce zahřáté na teplotu 180 °C vzbuchuje dinitrodiazofenol po uplynutí 10 vteřin, při 185 °C po 5 vteřinách, při 190 °C po 2,5 vteřinách, při 200 °C po 1 vteřině.

Přes velkou specifickou váhu je sypaná váha jehlicovitých krystalů podle Clarka (1933) pouze 0,27 g/cm<sup>3</sup> a za tlaku 240 kg/cm<sup>2</sup> je 0,86 g/cm<sup>3</sup>. Lze připravit krystaly ve formě plotének, jejichž sypaná váha je asi 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Vlivy podmínek výroby této látky na krystalický tvar důkladně prozkoumali Smoleňski a Pluciňski (1953). Dokázali, že použitím teploty doporučené Clarkem (15 °C) při diazotaci vzniká obtížně sypatelný produkt. Diazotací při vyšší teplotě (25 - 45 °C) se však tvoří produkt hustoty asi 0,82 g/cm<sup>3</sup>.

Smoleňski a Pluciňski připravili dinitrodiazofenol ve formě velmi sypných krystalů. Použili těchto reakčních podmínek: Po suspence 1000 g sodné soli kyseliny pikraminové v 8 l vody se přidával roztok 320 g dusitanu sodného ve 2 l vody. Potom se za míchání po kapkách přidávalo po dobu 2 hodin 6 l 5,5 %ní kyseliny solné. Počáteční teplota 20 °C se zvýší na 25 °C. Konec reakce se zjistí jodoškrobovým papírkem. Produkt se odsaje, promyje se studenou vodou a suší se při teplotě 35 - 40 °C. Výtěžek je 84 %ní.

Clark tvrdí, že dinitrodiazofenol nelze přelísovat ani tlakem 9140 kg/cm<sup>2</sup>, což je velkou předností této třaskaviny. Smoleňski a Pluciňski uvádějí tyto údaje, charakterisující její výbušinářské vlastnosti. Je to endothermní látka se slučovacím teplem asi -365 kcal/kg. Rozklad probíhá podle rovnice



Specifický objem plynů,  $V_0$  . . . . . 876 l/kg

Výbuchová teplota,  $t$  . . . . . 3700 °C

Vlivem velkého objemu plynů, záporného slučovacího tepla a vysoké výbuchové teploty je mnohem výkonnější výbušinou než iniciátory, které obsahují v molekule kov.

Podle Clarka dává 1 g dinitrodiazofenolu, slisovaný tlakem 240 kg/cm<sup>2</sup>, v měděné dutince výduť v malém olověném bloku 25 cm<sup>3</sup> (třaskavá rtuť 8 cm<sup>3</sup>; azid olovnatý 7 cm<sup>3</sup>). Smoleňski a Pluciňski dosáhli při použití 0,75 g této třaskaviny výduť v bloku 17 až 23 cm<sup>3</sup>.

Dinitrodiazofenol je podle Clarka méně citlivý k nárazu než třaskavá rtuť, azid olovnatý nebo trinitroresorcinát olovnatý. Vybuchuje nárazem kladiva o váze 0,375 kg, padajícího z výšky 22,0 cm, kdežto třaskavá rtuť vybuchuje při dopadu kladiva z výšky 15 cm.

Smoleňski a Pluciňski též zjistili, že drobně krystalický produkt je velmi citlivý (pád kladiva z výšky 15 cm) a hrubozrnný méně citlivý (výška 30 cm).

A. Beljajev a A. Beljajevová (1946) zjistili, že lineární rychlost hoření této látky je 2,15 cm/s.

Iniciační schopnost dinitrodiazofenolu prozkoumali Clark a Smoleňski s Pluciňskim. Podle Clarka je iniciační mohutnost přibližně dvakrát větší než u třaskavé rtuti, avšak poněkud menší než u azidu olovnatého.

Kyselina pikrová v dutince rozbušky č. 8 vyžaduje k iniciaci

0,115 g dinitrodiazofenolu

0,225 g třaskavé rtuti

0,12 g azidu olovnatého

Příslušné hodnoty pro tritol jsou

0,163 g,

0,240 g,

0,16 g

a pro tetryl

0,075 g,

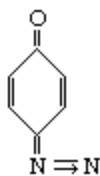
0,165 g,

0,03 g.

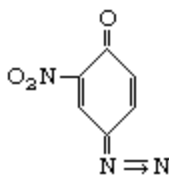
Podle názoru Smoleňského a Pluciňského není dinitrodiazofenol vhodný jako samostatný iniciátor do rozbušek, protože vyžaduje příliš dlouhé náplně k "rozběhu" detonace, a proto je nutno přidávat ještě jiné třaskaviny, na př. azid olovnatý. Je však vhodnost k plnění zápalek.

## Vlastnosti benzendiazooxydů

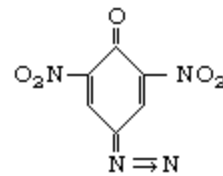
Vaughan a Phillips (1947) zkoumali rozklad 4-diazo-1-oxydu (III) a nitroderivátů této sloučeniny (IV, V) i nitroderivátů 2-diazo-1-oxydu (VI, VII, VIII)



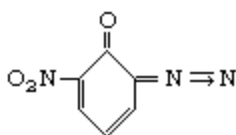
III



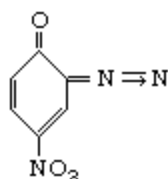
IV



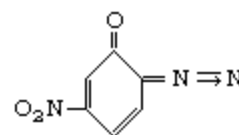
V



VI



VII



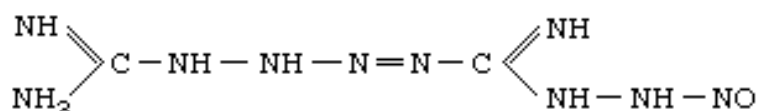
VIII

Na základě experimentálních důkazů došli k závěru, že nitroderiváty 4-diazo-1-oxydu jsou stabilnější než příslušné deriváty 2-diazo-1-oxydu.

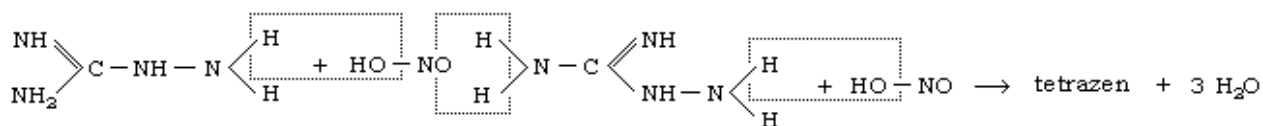
Substituce nitroskupinou v poloze ortho vzhledem k atomu kyslíku v 4-diazo-1-oxydu (IV) zvyšuje stabilitu látky. Velkou stabilitu projevují i nitroderiváty 2-diazo-1-oxydu (VI a VII), substituované v poloze ortho a para. Sloučenina (VIII) substituovaná v poloze meta je však méně stabilní než látky (VI) a (VII). Dinitroderiváty substituované v poloze ortho-ortho (V) a ortho-para (IIa) se vyznačují větší stabilitou než mononitroderiváty týchž oxydů (IV) nebo (VI) a (VII).

## D.DERIVÁTY AMINO GUANIDINU

### Tetrazen

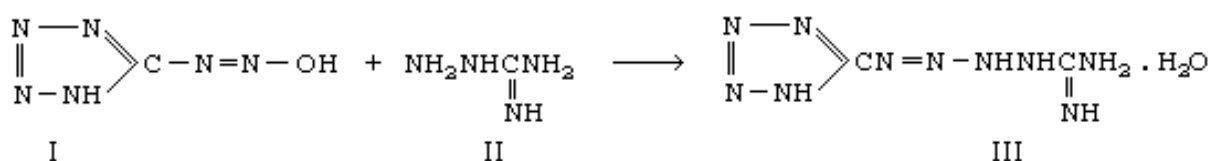


Tetrazen čili 1-guanyl-4-nitrosaminoguanyltetrazen připravili poprvé Hofmann a Roth (1910) působením neutrálního roztoku dusitanu sodného na soli aminoguanidinu (bez nadbytku minerální kyseliny). Reakce probíhá podle rovnice

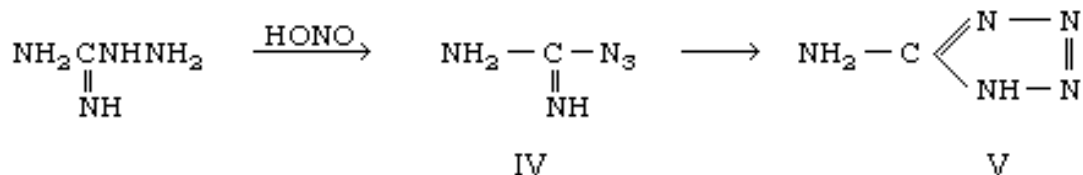


Jinak probíhá reakce za přítomnosti anorganických kyselin jinak za přítomnosti kyseliny octové (bude probráno dále, str. 153 -154).

Uvedenou strukturu navrhli Hofmann a spolupracovníci (1910 až 1911). Oprávněnost této formulace vyvrátili Patinkin, Horwitz a Lieber (1955), kteří na základě syntesy tetrazenu působením tetrazoldiazoniumhydroxydu (I) na sůl aminoguanidinu (II) při 0 °C dospěli k názoru, že tetrazen má strukturu hydrátu 1-(5-tetrazolyl)-4-guanyltetrazenu (III):

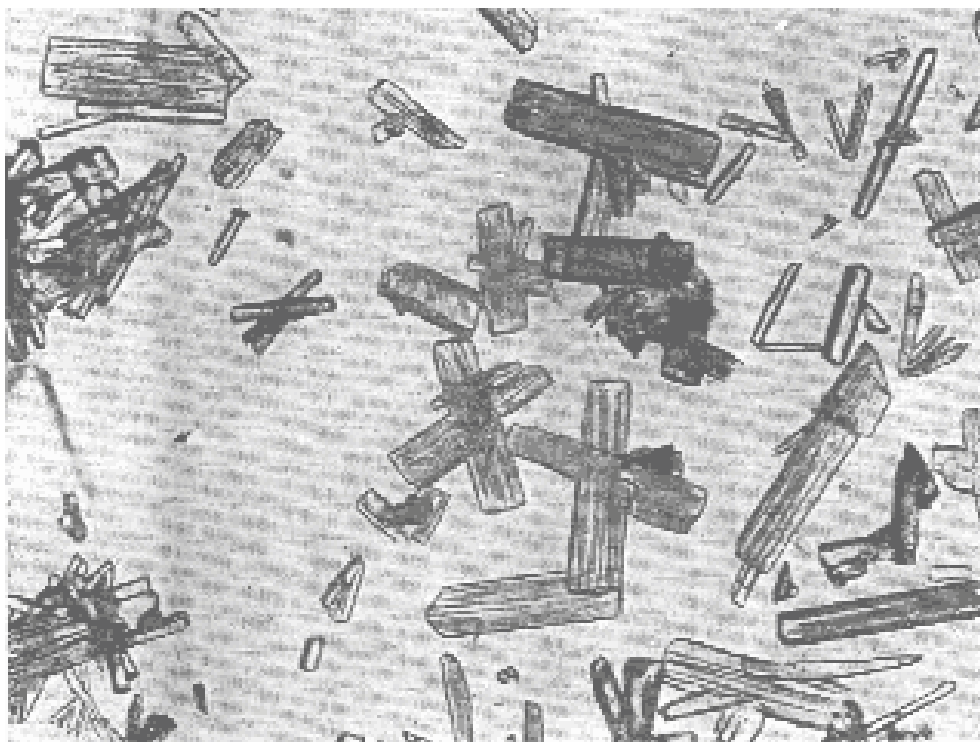


Vznik tetrazenu působením kyseliny dusité na aminoguanidin lze vysvětlit pravděpodobným vznikem guanylazidu v prvním stadiu reakce (IV):



Guanylazid se isomeruje na aminotetrazol (V), který se diazotuje a spojuje s aminoguanidinem, jak je uvedeno ve schematu.

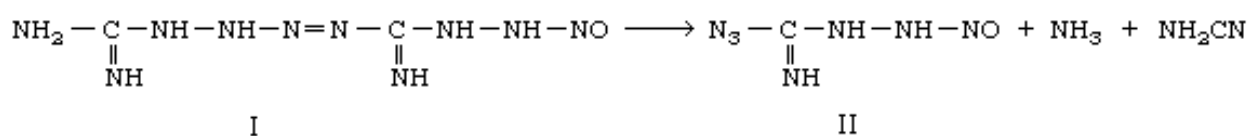
Tetrazen je lehká, krystalická látka (obr. 32) spec. váhy 0,45 g/cm<sup>3</sup>, bezbarvá nebo nažloutlá, prakticky nerozpustná ve vodě a většině organických rozpouštědel. Je poněkud hygroskopický (pohlcuje 0,77 % vlhkosti při teplotě 30 °C v atmosféře o relativní vlhkosti 90 %). Má zásaditý charakter a rozpouští se v koncentrované kyselině solné. Z tohoto roztoku lze etherem vyloučit hydrochlorid tetrazenu. Volný tetrazen se z hydrochloridu vyloučí roztokem octanu sodného nebo amoniaku. Tetrazen dává s přebytkem dusičnanu stříbrného sedlinu podvojně soli C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>10</sub>OAg<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub>. 3 H<sub>2</sub>O.



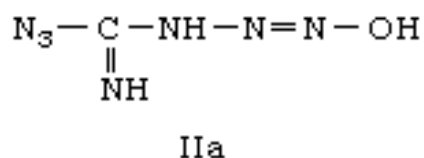
Obr. 32. Krystaly tetrazenu

Tetrazen je za normální teploty stabilní jak v suchém, tak ve vlhkém stavu. Při zahřívání ve vodě však probíhá hydrolyza za uvolňování dusíku v množství 2 N<sub>2</sub> z každé molekuly tetrazenu.

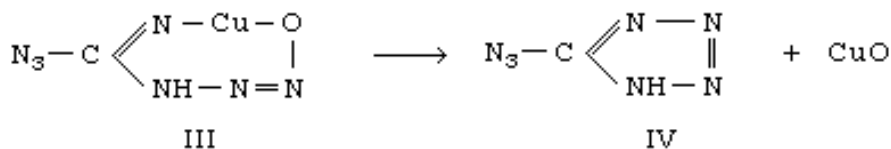
Působením hydroxydu sodného podléhá tetrazen rozkladu za vzniku amoniaku, kyanamidu a triazonitrosaminoguanidinu (II):



Látka (II) reaguje v enol-formě IIa:



Působením octanu měďnatého na roztok sloučeniny II vzniká měďnatá sůl (III), která se vlivem kyseliny rozkládá za vzniku 5-azidotetrazolu (IV):



Tetrazen je stabilní při teplotě do 75 °C. Při teplotě 100 °C podléhá zřetelnému rozkladu. Teplota vzbuchu tetrazenu je nižší než u třaskavé rtuti. Na kovové desce teplé 160 °C vybuchuje po 5 vteřinách (třaskavá rtuť se chová podobně při teplotě 190 °C). Podle Wallbauma (1939) vybuchuje tetrazen zahříváný rychlostí 20 °C/min již při 140 °C.

Výbuchové teplo tetrazenu není příliš velké, pouze 663 kcal/kg. To je charakteristické pro výbušiny obsahující v molekule guanyl.

Tetrazen je podle některých autorů o něco citlivější k nárazu než třaskavá rtuť, podle jiných autorů je stejně citlivý.

Snadnost, s jakou detonuje tetrazen účinkem přímého plamene, závisí ve značné míře na jeho hustotě. Zjistilo se, že tetrazen detonuje nejsnáze, když je volně nasypán do dutinky; po slisování je už detonace mnohem slabší. Rinkenbach a Burton (1931) zjistili pískovou zkouškou tyto hodnoty pro náplň 0,4 g tetrazenu :

Náplň tetrazenu lisovaná tlakem, kg/cm <sup>2</sup>	Roztříštěný písek, g
0	13,1
16,7	9,2
33	7,5
200	2,0

Tedy již tlakem 200 kg/cm<sup>2</sup> se látka přelisuje. Nehledě k tomu, že v tomto stavu přechází hoření obtížně v detonaci, neztrácí silně slisovaný materiál schopnost detonovat působením rozbušky. Tak 0,4 g tetrazenu slisovaného tlakem 200 kg/cm<sup>2</sup> detonuje při iniciaci rozbuškou obsahující 0,4 g třaskavé rtuti se značným účinkem - 21,1 g roztříštěného písku. Protože hoření nepřechází snadno v detonaci, není tetrazen vhodný do rozbušek, takže i jeho použití je omezeno na směsi v zápalkách. 2 %ní obsah tetrazenu zvětšuje citlivost složek nárazu a tření, takže se dosáhne rovnoměrnější iniciace nápichem.

**Chloristan tetrazenu** má pozoruhodné výbušinářské vlastnosti.

**Výroba tetrazenu.** Podle metody německé továrny ve Wolfratshausenu se k reakci používalo 8 %ního roztoku dusitanu sodného a 12,5 %ního roztoku síranu aminoguanidinu, slabě okyseleného na lakmus kyselinou octovou.

Do reaktorů téhož typu, jakého se používá při výrobě azidu olovnatého (viz obr. 24), se předloží 50 l roztoku dusitanu sodného (4 kg NaNO<sub>2</sub>) a zahřeje se na teplotu 50 - 55 °C. Do zahřátého roztoku se po dobu 1- 2 hodiny přivádí 40 l roztoku sulfátu aminoguanidinu, obsahujícího 5 kg látky počítané na sušinu. Rychlost přivádění roztoku má vliv na rozměry tvořících se krystalků. Přivádí-li se roztok rychle, vznikají drobné kry staly tetrazenu, natéká-li pomalu, vznikají krystaly hrubší.

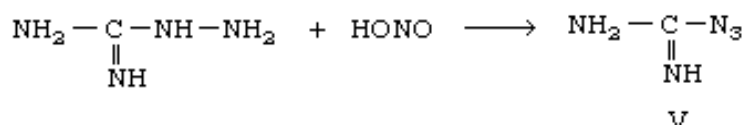
Některé továrny přidávají do reakční směsi dextrin, aby se vytvořily rovnoměrnější krystaly. Když se přívod roztoku sulfátu aminoguanidinu přeruší, obsah reaktoru se musí ještě 30 minut míchat; teprve pak se míchadlo zastaví. Tetrazen se usadí na dně aparátu a kapalina nad sedlinou se dekantuje. Sedlina se rozmíchá s vodou, dekantuje se, ponechá se v klidu, opět se dekantuje a pak se silným proudem vody odplaví na plátěný filtr. Produkt se na filtru promývá nejprve vodou a nakonec alkoholem. Tetrazen, v němž je obsažen alkohol, se i s filtrem přenáší v bakelitové nádobě. Promývání alkoholem je nutné proto, aby se produkt rovnoměrně sušil. Suší-li se tetrazen, obsahující pouze vodu, dochází vlivem určité rozpustnosti tetrazenu ve vodě k slepování krystalů. Přítomnost alkoholu slepování úplně zabraňuje. Tetrazen se suší obvyklým způsobem (viz str.125) při teplotě 45 - 55 °C.

Z uvedeného množství surovin se připraví 2,6 - 2,7 kg produktu. Odpadní tetrazen, hromadící se v usazovacích, se ničí přímou parou.

**Jiné reakce aminoguanidinu s kyselinou dusitou.** Při výrobě tetrazenu je třeba dbát, aby roztok neobsahoval volnou minerální kyselinu ani přebytek kyseliny octové.

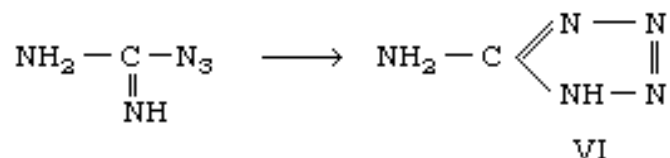
Působí-li se dusitanem sodným na guanidinsulfát, stačí molekula kyseliny sírové, vázaná guanidinem, k uvolnění pro reakci potřebného množství kyseliny dusité z dusitanu sodného.

Za přítomnosti minerální kyseliny má reakce jiný průběh; vzniká azidoguanidin (V)



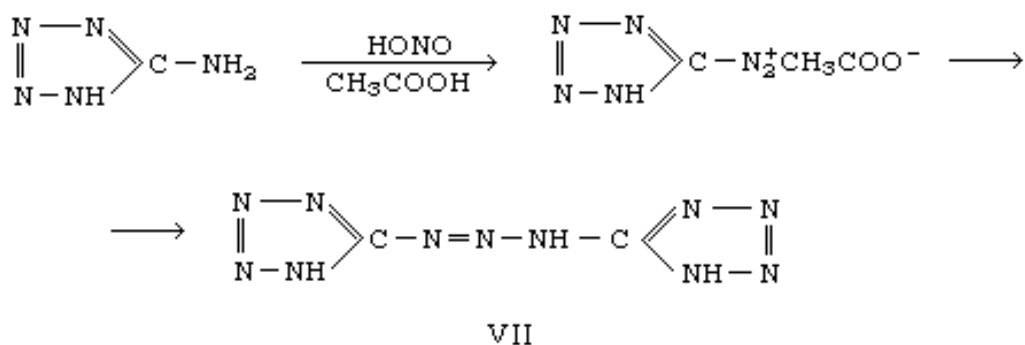
a tvoří soli s kyselinami. Nitrát, perchlorát a pikrát sloučeniny (V) mají sice výbušné vlastnosti, ale nejsou třaskavinami.

Azidoguanidin se při zahřívání ve vodě nerozkládá. Podléhá však hydrolyse působením koncentrovaného hydroxydu sodného za vzniku azidu sodného. Zředěným roztokem hydroxydu sodného nebo zředěnými kyselinami se isomeruje na 5-aminotetrazol (VI):

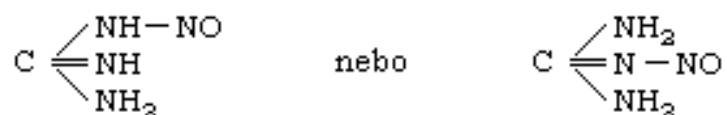


Byly konány pokusy s použitím aminotetrazolu jako složky "bezplamenných" bezdýmných prachů.

Reakcí aminoguanidinu s kyselinou dusitou za přítomnosti přebytku kyseliny octové se tvoří 1,3-ditetrazyltriazen (VII). Nejdříve pravděpodobně vzniká 5-aminotetrazol, který zčásti podléhá diazotaci, a vznikající diazosloučenina se slučuje s druhou molekulou aminotetrazolu:



### Nitrosoguanidin



Davis a Rosenquist (1937) doporučili použití nitrosoguanidinu jako slabšího iniciátoru. Tato sloučenina má podobu světle žlutých krystalků, které vybuchují při zahřátí na 165 °C.

Nitrosoguanidin se připravuje podle těchto autorů redukcí nitroguanidinu zinkovým práškem v neutrálním prostředí za přítomnosti chloridu amonného při normální teplotě (20 - 25 °C). Produkt se odsaje současně se sraženinou



kysličníku zinečnatého a zinečnaté soli a pak se ze sedliny extrahuje vodou teplou 65 °C.

Nitrosoguanidin se vyloučí po ochlazení roztoku na 0 °C, při čemž se dosahuje výtěžků kolem 50 %.

Nitrosoguanidin se výbušně rozkládá při styku s kyselinou sírovou. Suchý je velmi stabilní rozkládá se však vodou a k rozkladu dohází i ve vlhké atmosféře. Nevyhovující stabilita této látky nedovoluje její praktické využití.

## E. SOLI NITROFENOLŮ

### Pikrát olovnatý

Některé soli polynitrofenolů s těžkými kovy mají vlastnosti iniciátorů. Nejstarší známou látkou tohoto typu je **pikrát olovnatý**. Velká citlivost této soli k mechanickému impulsu znesnadňovala jeho praktické použití.

Podle Kruszyňské (1937) je pikrát olovnatý velmi citlivý na úder (str. 158). Při styku s kovovým povrchem, zahřátým na teplotu 341 °C, vybuchuje po 3 vteřinách a při 370 °C po 1 vteřině.

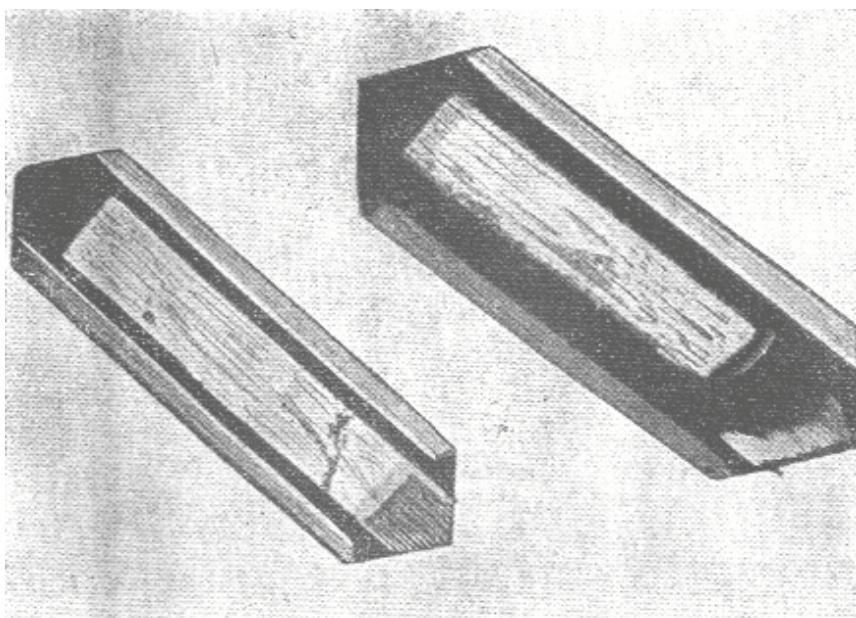
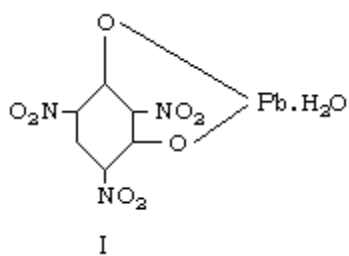
Z těchto (i jiných) hodnot vypočetla uvedená autorka (1951) aktivační energii termického rozkladu, vedoucího k výbuchu. Vypočtená hodnota je 53,6 kcal/mol.

Za druhé světové války použili Němci (v menším rozsahu) zápalné slože s pikrátem olovnatým k výrobě elektrických zažehovačů, dávajících málo plynných produktů.

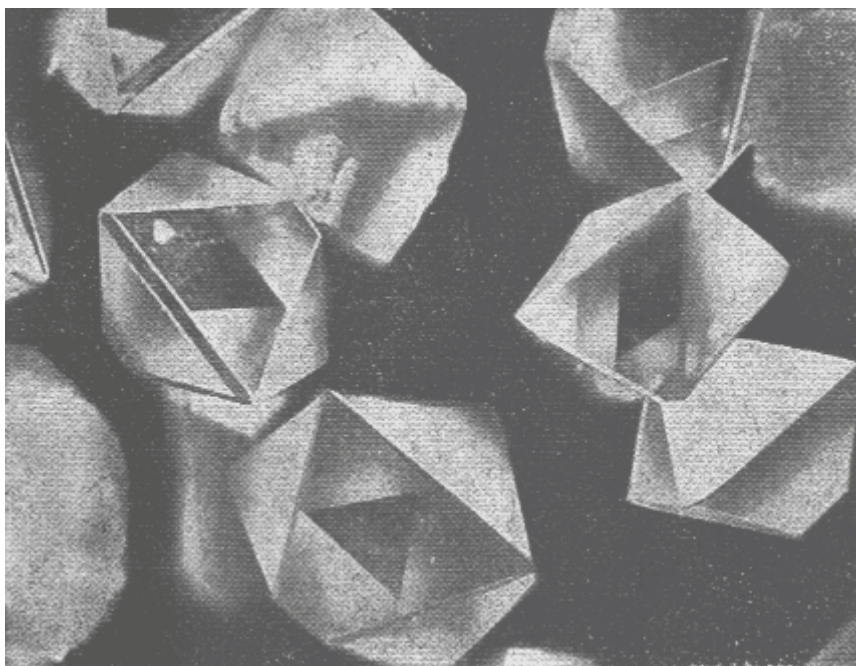
Pikrát olovnatý se k tomuto účelu vyráběl tímto postupem: Do reaktoru z nerezavějící oceli s míchadlem (typ používaný při výrobě azidu olovnatého a jiných třaskavin, viz obr. 24) se nalije 8 l roztoku obsahujícího 1,44 kg dusičnanu olovnatého a 15 l vody s ledem. Potom se přidá 15 l roztoku, obsahujícího 1,5 kg kyseliny pikrové. Během reakce se musí udržovat teplota 6 - 10 °C. Protože teplota při vylučování pikrátu olovnatého vzrůstá, přilévá se do reaktoru ještě 7 - 8 litrů vody s ledem, obvykle několik minut po začátku vylučování pikrátu. Po uplynutí 4 hodin se kapalina nad sedlinou dekantuje. Sedlina se přenese na plátěný filtr a promyje se alkoholem (10 l zředěným vodným roztokem dusičnanu olovnatého (500 ml 30 %ního roztoku), který zabraňuje rozpouštění pikrátu olovnatého při promývání. Z jedné šarže se získá 2,2 kg produktu.

Jemná krystalická sedlina pikrátu, která má s vodou vzhled pasty, se suší 4 dny, z počátku při teplotě 40 °C a ke konci při 60 °C. Vysušený produkt se prosévá hedvábným sítím (600 ok na 1 cm<sup>2</sup>). Pikrát olovnatý se pak mísí s křemíkem a chromanem olovnatým.

### Trinitroresorcinát olovnatý



Obr. 33. Krystaly tricinátu olovnatého

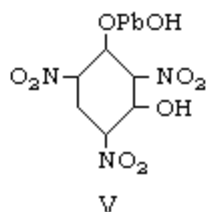
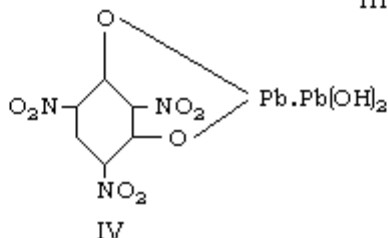
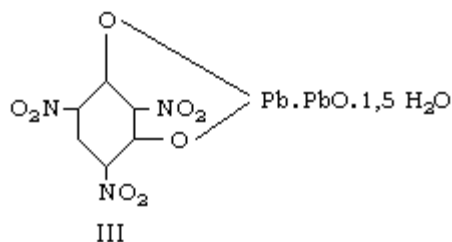
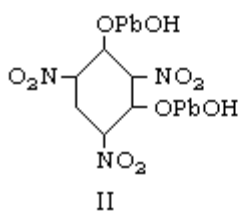


Obr. 34. Tricinát olovnatý - dlaždicové krystaly

Trinitroresorcinát olovnatý, jinak styfnát olovnatý, je též znám pod názvy Teneres (v SSSR) a Bleitrizinat nebo Trizinat (v Německu), tricinát a styfnát (ČSR).

Připravuje se obvykle působením roztoku dusičnanu olovnatého na roztok trinitroresorcinátu hořečnatého - snadno rozpustné a slabě zásadité soli trinitroresorcinu. Na volbě solí a reakčních podmínek (pH, teplotě, rychlosti a pořadí, v jakém se přidávají jednotlivé komponenty) velmi záleží, protože při použití nesprávných solí a nevhodných podmínek může snadno vzniknout zásaditý trinitroresorcinát olovnatý, který má mnohem slabší iniciační schopnosti. Vzhled různých krystalových forem je ukázán na obr. 33 a 34.

Zásaditá sůl vzniká při působení octanu olovnatého na trinitroresorcinát sodný nebo hořečnatý. V závislosti na reakčních podmínkách se tvoří zásadité soli různého chemického složení. Zásadité soli se obvykle připisuje strukturální vzorec II se dvěma hydroxylovými skupinami :



Griess (1874), který pracoval pravděpodobně se stejnou solí, jí připsal strukturu III.

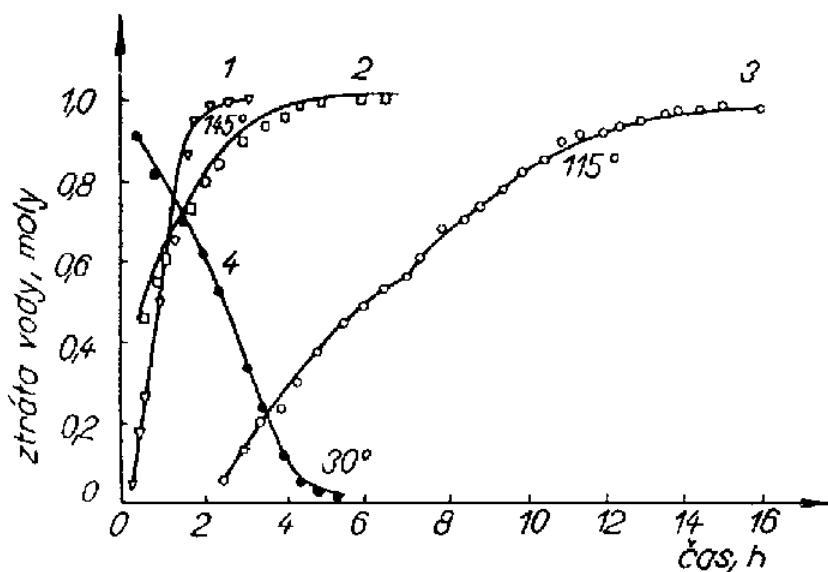
Zingaro (1954) uvádí, že zásaditou sůl II lze připravit tak, že se do roztoku dusičnanu olovnatého ve vodě zvolna přidává roztok trinitroresorcinu v 2 %ním roztoku NaOH při teplotě 65 - 70 °C. Zingaro dále považuje za možnou i strukturu IV. Existuje konečně též možnost vzniku soli s jednou hydroxylovou skupinou, pravděpodobně struktury V. Zásadité soli se dají převést na neutrální sůl opatrným okyselením kyselinou dusičnou.

Neutrální sůl má charakteristickou hnědočervenou barvu, kdežto zásadité soli jsou žluté.

Trinitroresorcinát olovnatý (neutrální sůl I) se prakticky nerozpouští ve vodě (0,04 g ve 100 ml vody při 15 °C) a většině organických rozpouštědel. Je stabilní za normální i za zvýšené teploty (na př. při 75 °C) a není hygroskopický (v atmosféře nasycené vlhkostí pohlcuje za normální teploty pouze 0,05 % vody). Specifická váha této sloučeniny je 3,1 g/cm<sup>3</sup>, sypaná váha 1,0 - 1,6 g/cm<sup>3</sup>.

Způsob přípravy bezvodé neutrální soli (I) uvedl Herz (1919), který tvrdil, že bezvodá sůl krystaluje z vodného roztoku. Podle jiných autorů (na př. Zingara) je pochybné, zda může za těchto podmínek vznikat bezvodá sůl. Zingaro studoval možnosti dehydratace neutrálního trinitroresorcinátu olovnatého (I) a zjistil, že úplná dehydratace nastává po 16hodinovém zahřívání této látky na teplotu 115 °C. Při vyšší teplotě (135 až 145 °C) dochází rychleji k dehydrataci (obr. 35). Stettbacher (1937) zjistil, že bezvodý trinitroresorcinát olovnatý ve vlhké atmosféře pohlcuje vodu a opět tvoří

hydrát. Zingaro toto pozorování potvrdil. Křivka pohlcování vody při teplotě 30 °C (Zingaro) je znázorněna v diagramu na obr. 35.



Obr. 35. Ztráta krystalové vody u neutrální soli trinitroresorcinátu olovnatého při různých teplotách (1, 2, 3); křivka dehydratace při teplotě 30 °C (4)

Zingaro dokázal, že neutrální trinitroresorcinát olovnatý (oranžové barvy) reaguje při teplotě 50 °C s pyridinem, při čemž tvoří po 1 hodině jasně žluté jehlice. V tomto produktu je vázána 1 molekula pyridinu na 1 molekulu trinitroresorcinátu olovnatého.

Neutrální sůl krystaluje s jednou molekulou vody (podle některých autorů s polovinou molekuly - na př. Rinkenbach -1951 ), což má vliv na citlivost sloučeniny k nárazu. Citlivost je poměrně malá. Wallbaum (1939) uvádí výšku pádu 1 kg těžkého kladiva 23 cm, kdežto třaskavá rtuť podle tohoto autora vybuchuje při pádu kladiva z výšky 8 -10 cm a azid olovnatý při výšce 23 cm.

Podle výzkumů Kruszyńské (1937) vybuchuje neutrální trinitroresorcinát olovnatý nárazem 2 kg těžkého kladiva prací 5,0 kgm/cm<sup>2</sup>, pkrát olova již prací 0,04 kgm/cm<sup>2</sup>.

Teplota vzbuchu trinitroresorcinátu olovnatého je 267 - 268 °C. Thermický rozklad monohydrátu trinitroresorcinátu olovnatého zkoumali četní autoři: Hailes (1933) studoval rozklad v rozmezí teplot 200 - 228 °C; Garner, Gomm a Hailes (1933) navrhli rovnici pro křivku rozkladu

$$p = ct^m ,$$

kde  $p$  je tlak plyných produktů rozkladu,

$c$  - konstanta,

$t$  - teplota,

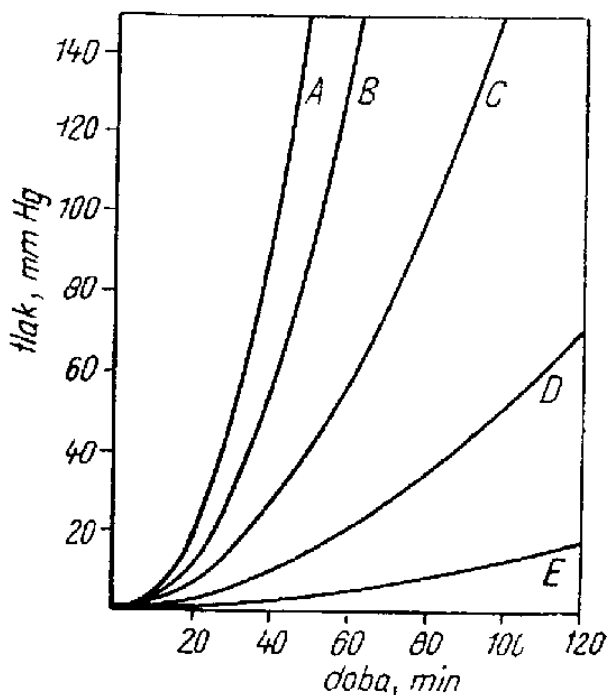
$m$  - exponent o hodnotě od 0,88 do 4,43.

Později Tompkins a Young (1956) pozorovali rozklad v rozmezí teplot od 195 do 229 °C. K výbušnému rozkladu docházelo až při teplotách nad 235 °C. Křivky závislosti rozkladu na čase při různých teplotách jsou uvedeny na obr. 36 a rozkladná rovnice má tvar

$$p = k(t - t_0)^2,$$

kde  $t_0$  je čas, po němž se křivka lomí (asi 10 minut).

Aktivační energie je podle Hailese 46,7 kcal/mol, podle Tompkinse a Younga 33 kcal/mol a podle Kruszyńské-Szyc-Lewańské (1952) <sup>1)</sup> je 42,2 kcal/mol. Tompkins a Young rovněž zjistili, že aktivační energie dehydratace trinitroresorcinátu olovnatého je podle hodnot Zingarových 13 kcal/mol (obr. 36).



Obr. 36. Rozklad monohydrátu trinitroresorcinátu olovnatého za konstantní teploty (akcelerační perioda křivek má přibližně parabolický tvar):

Navázka A byla zahřívána při 229,4 °C, navázka B při 224,5 °C, navázka C při 217,0 °C, navázka D při 214,6 °C a navázka E při 195,0

Snadná zápalnosť priamým plamenom alebo elektrickou jiskrou je charakteristická pre trinitroresorcinát olovnatý. Veľkou citlivosťou soli k výbojom statickej elektriny dokázali po prvýkrát Barcikowski a Kielezewski (1938). Táto vlastnosť bola neskôr potvrdená mnohými autormi (Hartman, Nagy a Brown, 1943; Morris, 1947; Taylor a Hall). Vysvetľovalo sa, že čítne prípady vzplanutí trinitroresorcinátu olovnatého počas sušenia, presypávania, dopravy, miešania atď. boli spôsobené výbojom statickej elektriny nahromadenej v materiáli. Zmenšenie elektrisaciu produktu prídavkom grafitu sa nepodarilo. Trinitroresorcinát zostáva ďalej manipulačne nebezpečnou výbušninou.

Dnes sa dôsledne vyžaduje, aby všetky zariadenia, v ktorých dochádza k pohybu suchého trinitroresorcinátu olovnatého, boli uzemnené. Podlaha v prevádzkových miestnostiach musí byť z asfaltu alebo mäkkého materiálu (plastické hmoty) s prídavkom grafitu alebo hliníku - elektricky vodivá. Pri manipulácii s materiálom sa doporučuje, aby pracovník stál na plsti nasycenej roztokom chloridu vápenatého. V miestnostiach sa zaviesajú mokré tkaniny, pretože suchá atmosféra podporuje elektrisáciu, alebo sa používa klimatizačné zariadenie. Do prevádzkových miestností sa tiež privádzajú vzduch ionizovaný zariadením rádioaktívnych látok. Trinitroresorcinát olovnatý je slabšia výbušnina, pretože obsahuje značné množstvo kovu (44,25 %).

Detonačná rýchlosť je pri hustote 0,93 g/cm <sup>3</sup>	2100 m/s
2,6 g/cm <sup>3</sup>	4900 m/s
2,9 g/cm <sup>3</sup>	5200 m/s

1) Nepublikovaná práca.

Trinitroresorcinát olovnatý je slabým iniciátorem, neboť ani 1,0 g nemůže iniciovat pentrit slisovaný tlakem 2000 kg/cm<sup>2</sup>. Proto se touto látkou neplní rozbušky, ale používá se jí

- a) do zápalek, do složí nezpůsobujících korosi,
- b) jako přísadku ke zvýšení vznětlivosti azidu olovnatého v rozbuškách,
- c) jako vrstvy pokrývající azid olovnatý k jeho ochraně před působením kyslíčnicku uhličitého a usnadňující zážeh.

**Výroba trinitroresorcinátu olovnatého.** Podle metody používané ve Wolfratshausenu se nejdříve připraví roztok trinitroresorcinátu hořečnatého. K tomuto účelu se do suspense (částečně roztoku) 120 kg trinitroresorcinu v 350 l vody přidá 20 kg kyslíčnicku hořečnatého. Teplota sice samovolně stoupá vlivem reakce, ale přesto je třeba ji zvýšit zahříváním na 60 °C. Připravený roztok se přefiltruje plátěným filtrem a zředí se vodou na specifickou váhu 1,043 g/cm<sup>3</sup> (6°Bé). Dále se přelévá do kádě, v níž se ponechá v klidu 10 hodin. Teplota během této doby klesne na 25 - 30 °C.

Z připraveného roztoku trinitroresorcinátu hořečnatého se z povrchu slije 86,4 l a spodní vrstva se ponechá k vysazení. Do roztoku zahřátého za míchání na 60 °C se přilije během 20 - 30 minut 22,7 l 34 %ního roztoku dusičnanu olovnatého (spec. váha 1,274 g/cm<sup>3</sup>, 31 °Bé). Během míchání se stále udržuje teplota 60 °C. Potom se obsah reaktoru co nejrychleji ochladí na 25 °C, načež se zastaví míchadlo a vyloučený trinitroresorcinát olovnatý se nechá usadit. Pak se kapalina nad sedlinou dekantuje. Sedlina se nejdříve promyje v reaktoru vodou, načež se přenese na plátěný filtr, kde se opět promývá vodou stejným způsobem jako při výrobě ostatních třaskavin. Z uvedeného množství surovin se připraví asi 8 kg trinitroresorcinátu olovnatého.

Poněkud odlišné výrobní metody trinitroresorcinátu olovnatého se používá v Troisdorfu. Do reaktoru z nerezavějící oceli (obr. 24) s obsahem asi 45 l se předloží 2,4 kg trinitroresorcinu, 40 l vody a 0,44 kg kyslíčnicku hořečnatého. Reakčním teplem se teplota zvýší na 55 °C. Za této teploty se přidá roztok 4 kg dusičnanu olovnatého v 12,5 l vody. Získá se 3,6 kg trinitroresorcinátu olovnatého.

Produkt se suší v sušárně (stejně jako pro třaskavou rtuť) při teplotě 65 až 70 °C po 1,2 kg a prosévá se již uvedeným způsobem. Prosévací zkouška produktu dokazuje na př. toto rozdělení krystalů podle rozměrů:

Na sítu o světlosti ok	0,1 mm se zadrží	8 % materiálu
	0,75 mm	33 %
	0,060 mm	32 %



	0,040 mm	18 %
a přes síto	0,040 mm propadne	9 %

Odpadní trinitroresorcinát olovnatý se ničí tak, že se k roztoku nejdříve přidá přebytek uhličitanu sodného. Větší část olova se tím vyloučí jako uhličitan a vznikne roztok trinitroresorcinátu sodného. K roztoku se pak přidají železné piliny a kyselina sírová, čímž dojde k redukci nitroskupin a látka přestane být nebezpečná.

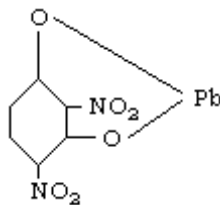
### Ostatní trinitroresorcináty

Tompkins a Young (1956) studovali thermický rozklad trinitroresorcinátu barnatého a zjistili, že je podobný rozkladu hydratovaného trinitroresorcinátu olovnatého.

Zlom na rozkladné křivce je v oblasti rozkladu asi 50 % látky. Aktivační energie rozkladu je 36,5 kcal/mol.

Podle Kruszyńské (1937) má trinitroresorcinát thalný podobné vlastnosti jako trinitroresorcinát olovnatý, ale je mnohem citlivější k nárazu. Citlivost k teplotě je také obdobná. Ve styku s kovovým povrchem, zahřátým na 351 °C, vybuchuje po 1 vteřině. Aktivační energie rozkladu je asi 80 kcal/mol.

### Dinitroresorcinát olovnatý



Připravuje se působením horkého roztoku dusičnanu olovnatého na roztok dinitroresorcinátu sodného. Olovnatá sůl se vylučuje během chlazení roztoku. Dinitroresorcinát olovnatý se snadno zapaluje přímým plamenem a hoří velmi rychle. Iniciační schopnost má menší než trinitroresorcinát olovnatý. K nárazu a tření je méně citlivý. Proto se ho nyní používá jako význačné složky zápalkových složí, ježto je manipulačně bezpečnější než trinitroresorcinát. O přípravě dinitroresorcinu viz na str. 278, díl I.

## F. SOLI NITROFENOLŮ

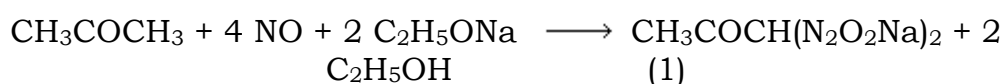
Nitrosofenoly vznikají snadno působením kyseliny dusité na fenoly. Některé soli těchto nitrofenolů s těžkými kovy mají slabé iniciační vlastnosti. K takovým látkám patří dinitrosofenolát a trinitrosofloroglucinát olovnatý.

Dinitrosofenolát olovnatý se snadno zapaluje přímým plamenem a používá se ho proto k výrobě snadno zápalných složí, které se vznítí elektricky nebo zápalnicí. Nevýhodou této látky je její poměrně malá stabilita. Zahřívání na teplotu 124 °C totiž vede po 2 hodinách k výbuchu a po 10 dnech zahřívání při teplotě 80 °C nastává zřetelný rozklad.

## G. SOLI ISONITRAMINŮ

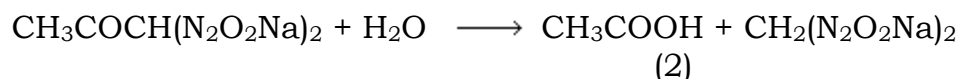
Urbański, Zacharewicz a Pietrzyk (1932 -1935) navrhli použít některých solí methylen-diisonitraminu  $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2$  jako iniciátorů.

Sodnou sůl methylen-diisonitraminu připravil Traube (1898), z acetonu a kyslíčnicku dusnatého, za přítomnosti alkoholátu sodného podle těchto reakcí:



I

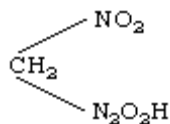
Produkt I podléhá působením vody hydrolyse:



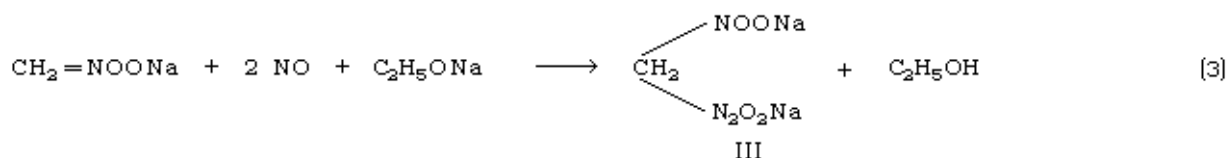
II

Vzniká sodná sůl methylen-diisonitraminu II, která ve vodném roztoku dává se solemi těžkých kovů sraženiny. Některé z těchto solí (na př. sůl thalná) mají vlastnosti slabých traskavin.

V další práci prozkoumali Urbański a Wesołowski (1932) soli nitromethylisonitraminu



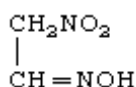
Sodná sůl aci-formy této sloučeniny (III) se připravuje podle Traubeho působením kysličníku dusnatého na sodnou sůl nitromethanu za přítomnosti alkoholátu sodného:



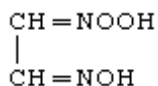
Zjistilo se, že některé soli těžkých kovů nitromethylisonitraminu jsou třaskavinami, avšak přítomnost nitroskupiny tyto vlastnosti zřetelně zeslabuje. Soli typu III jsou proto slabšími iniciátory než soli methylen-diisonitraminu s tímž kovem.

## H. SOLI KYSELINY METHAZONOVÉ

Kyselina methazonová je nitroacetaldoxim



Aci-forma, má strukturu

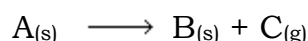


Vzniká působením hydroxydu sodného na nitromethan při zvýšené teplotě (Friese, 1876; Steinkopf, 1909). Urbaňski a Kowalczyk (1935) zjistili, že některé soli těžkých kovů této sloučeniny mají slabé iniciační schopnosti. Sama kyselina methazonová je podle těchto autorů slabou výbušinou. Dává v olověném bloku výduť 240 cm<sup>3</sup>.

## CH. SOLI KYSELINY ŠŤAVELOVÉ

Již Berthelot (1883) si povšiml, že některé soli kyseliny šťavelové (na př. šťavelan rtuťnatý nebo stříbrný) mají vlastnosti třaskavin.

Tato skupina třaskavin nemá praktické použití, nicméně je zajímavá s theoretického hlediska hlavně proto, že obecná rozkladná rovnice má tvar



a je tedy podobná jako při rozkladu azidů.

Šťavelan stříbrný  $Ag_2C_2O_4$  byl předmětem mnoha publikací. Např. MacDonald a Hinskelwood (1925) potvrdili Berthelotovu rovnici, podle které je jediným rozkladným produktem šťavelanu stříbrného kovové stříbro a  $CO_2$ .

Benton a Cuniningham (1935) zjistili, že rychlost thermického rozkladu šťavelanu stříbrného lze zvětšit předchozím ozářením preparátu ultrafialovými paprsky.

Při thermickém rozkladu šťavelanu stříbrného vznikají částičky kovového stříbra, což bylo potvrzeno měřením vodivosti (MacDonald a Sandison, 1938) a rentgenograficky (Griffith, 1946).

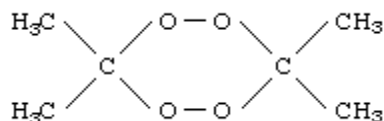
Tompkins (1948) zkoumal thermický rozklad šťavelanu stříbrného při 110 -130 °C. Rozklad této látky je podle Tompkinse podobný rozkladu azidu barnatého.

Šťavelan rtuťnatý se, jak se zdá, rozkládá poněkud jinak, hlavně za vzniku šťavelanu rtuťného (Prout a Tompkins, 1947).

## I. PEROXYDY

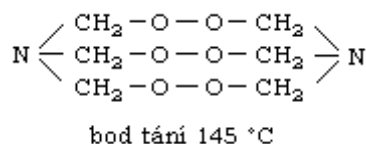
Výbušinářským vlastnostem peroxydů byla již dříve věnována pozornost zvláště proto, že mají vlastnosti třaskavin. Hlavně v uzavřeném prostoru přechází hoření snadno v explozi. Téměř žádný z peroxydů však nemohl nalézt praktické použití. Některé z nich jsou málo stabilní, jiné jsou příliš těkavé a všechny jsou velmi citlivé ke tření i k nárazu. Snadno se na př.

připravuje **acetondiperoxyd** působením persulfátu draselného na aceton za přítomnosti kyseliny sírové (Baeyer a Villiger, 1899).



Acetondiperoxyd má podle výzkumů Urbaňského <sup>1)</sup> velkou tensi par a je velmi těkavý i za normální teploty. Tenká vrstva v otevřené nádobě ztrácí za 3 měsíce asi polovinu své váhy.

Peroxydem, který má předpoklady pro praktické využití a byl předmětem obširných studií, je **hexamethylentriperoxyddiamin**, tzv. *HMTD*, mající pravděpodobně vzorec



Tuto látku připravil po prvé Legler (1885) působením amoniaku na peroxyd formaldehydu (vznikající při postupném spalování etheru).

Potom připravili tuto sloučeninu Baeyer a Villiger (1900) působením formaldehydu na roztok síranu amonného v peroxydu vodíku. Autoři navrhli pro sloučeninu rovněž již uvedený vzorec.

Později zjistil Girsewald (1912), že uvedenou sloučeninu lze připravit působením peroxydu vodíku na hexamethylentetramin za přítomnosti organických kyselin, na př. kyseliny citronové. Způsob přípravy peroxydu hexamethylendiaminu, založený na principu navrženém Girsewaldem, je tento:

14 g hexamethylentetraminu se rozpustí v 45 g 30 %ního peroxydu vodíku v kádince chlazené ledem se solí. Do roztoku se vsype 21 g rozmělněné kyseliny citronové a teplota se udržuje pod 0 °C. Po vnesení veškeré kyseliny citronové se obsah míchá 3 hodiny při teplotě 0 °C a pak se ponechá 2 hodiny v klidu za normální teploty. Bílý krystalický produkt se odsaje a promyje se vodou a pak alkoholem, aby se lépe vysušil za normální teploty.

Hexamethylentriperoxyddiamin je prakticky nerozpustný ve vodě i ve většině organických rozpouštědel. Podle Taylora a Rinkenbacha (1924-1927) je těkavý při teplotě vyšší než normální a při 75 °C se zřetelně rozkládá za vzniku methylaminu. Při teplotě 100 °C se po 24 hodinách úplně rozloží. Zahříváním ve vodě se rozkládá - přechází do roztoku a vzniká kyslík. Vodný roztok obsahuje amoniak, formaldehyd, ethylenglykol, kyselinu mravenčí a hexamethylentetramin.

Hexamethylentriperoxyddiamin nasypáný na kovovou desku, zahřátou na 200 °C vybuchuje okamžitě; při teplotě 149 °C vybuchuje po 3 vteřinách. Je silnou výbušinou. Detonační rychlost při hustotě 0,88 g/cm<sup>3</sup> v trubce průměru 5,5 mm je 4510 m/s.

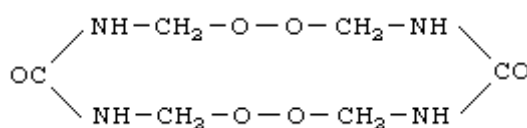
K nárazu je méně citlivý než třaskavá rtuť (pád 2 kg těžkého kladiva z výšky 3 cm, třaskavá rtuť pouze 2,5 cm), je však výkonnější výbušinou než třaskavá rtuť.

Má též lepší iniciační schopnost než třaskavá rtuť. Tritol detonuje již iniciací 0,08 g hexamethylentriperoxyddiaminu lisovaného tlakem 67 kg/m<sup>2</sup>, kdežto třaskavé rtuti vyžaduje 0,26 g. Pro kyselinu pikrovou a tetryl stačí 0,05 g peroxydu (fulminátu je třeba 0,21- 0,24 g).

Specifická váha této látky je 1,57 g/cm<sup>3</sup>, ale sypaná váha, pouze 0,66 g/cm<sup>3</sup>. Tlakem 170 kg/cm<sup>2</sup> se dosáhne hustoty 0,91 g/cm<sup>3</sup>. Nepřelisuje se k znečistivění ani tlakem 730 kg/cm<sup>2</sup>.

Hexamethylentriperoxyddiamin se přes své přednosti jako třaskavina neuplatnil, protože není dostatečně stabilní.

Podobné vlastností má jiný peroxyd - tetramethyldiperoxyddikarbamid, který má pravděpodobně strukturu



Tuto sloučeninu připravili Girsewald a Siegens (1911) působením peroxydu vodíku a kyselinou dusičnou na roztok močoviny ve formalinu.

Leurier (1917) připravil tutéž sloučeninu působením peroxydu vodíku v přítomnosti kyseliny dusičné na hexamethylentetramin, ale s menším výtěžkem než při Girsewaldově metodě. Leurier navrhl pro tuto látku nesprávný vzorec, na což upozornili Girsewald a Siegens (1921).

Spaeth (1937) navrhl použít jí jako třaskaviny. Pro nedostatečnou stabilitu a velkou citlivost k mechanickým vlivům však stejně jako ostatní peroxydy není ani tato sloučenina vhodná k praktickému použití.

---

1) Nепublikovaná práce.

## J. ACETYLEN A JEHO SOLI (ACETYLIDY)

Výbušnost acetylenu za zvýšeného tlaku je odedávna známa. Na základě experimentů Rimarského a Metze (1933) bylo zjištěno, že při teplotě pod 500 °C acetylen nevybuchuje, je-li tlak nižší než 3 kg/cm<sup>2</sup>. Při normální teplotě může acetylen explodovat při adiabatickém stlačení na 170 kg/cm<sup>2</sup>.

Acetylen je endothermní sloučeninou; jeho slučovací teplo je -54,9 kcal/mol. Výbuchové teplo je proto velmi značné (1870 kcal/kg), přestože výbuch není oxydační reakcí.

Specifický objem plynů  $V_0$  je 60 l/kg, výbuchová teplota  $t$  je asi 2700 °C. Tuhý acetylen (bod tání asi -83 °C) není citlivý k nárazu, ale při hustotě 0,64 g/cm<sup>3</sup> detonuje rozbuškou č. 8 detonační rychlostí 2500 m/s a dává výduť v olověném bloku 300 cm<sup>3</sup>.

Soli acetylenu s těžkými kovy mají vlastnosti třaskavin. V praxi se uplatnil pouze acetylid měďný.

### Acetylid měďný

Acetylid měďný  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  připravil již Berthelot (1866) působením acetylenu na amoniakální roztok chloridu měďného. Acetylid měďný je hnědočervený prášek, nerozpustný ve vodě a ve většině organických rozpouštědel.

Studiu chemického složení acetylidu měďného bylo věnováno více prací. Blochmann (1874) a Scheiber s Recklebenem (1909 -1911) uvedli, že čerstvě vyloučený a suchý produkt má přibližné složení  $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Podle Keisera (1892) vzniká při sušení této soli nad kyselinou sírovou nebo nad chloridem vápenatým (Scheiber a Reckleben) bezvodý produkt.

Kuespert (1903) upozornil na to, že acetylid měďný může tvořit koloidní roztoky. Koloidní formu podporuje při vzniku acetylidů použití zředěných amoniakálních roztoků měďných solí.

Tato látka je stabilní při normální i zvýšené teplotě (do 100 °C). Rozkládá se však podobně jako acetylid měďnatý během zahřívání v kyselině solné (Berthelot; Sabanějev, 1875). Roztok kyanidu draselného způsobuje též rozklad za uvolnění acetylenu. Působením 30 %ního roztoku peroxydu vodíku se tvoří z acetylidu měďného sloučeniny aldehydického charakteru (Makówka, 1908).

Acetylid měďný vybuchuje na vzduchu při teplotě 120 -123 °C, avšak v atmosféře acetylenu se při tlaku 5 atm rozkládá bez výbuchu při 250 °C.

Podle Morgana (1923) se dá velmi snadno přivést k výbuchu elektrickou jiskrou.

Kromě acetylidu měďného,  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  jsou známy komplexní měďné soli, připravené působením acetyleny na některé měďné soli v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí. Např. Bhaduri (1912 -1913) připravil acetylid měďný s thiosulfátovou skupinou působením acetyleny na sirnatan měďný. Scheiber a Reckleben vyloučili za přítomnosti jodidu draselného acetylid obsahující jod.

Je nutno dbát, aby acetylid měďný nebyl znečištěn acetylidem měďnatým, což může nastat, obsahuje-li chlorid měďný, použitý k reakci, měďnatou sůl. Závažné je to proto, že acetylid měďnatý není stabilní a vybuchuje již při zahřátí na 50 - 70 °C. Ke tření a k nárazu je citlivější než acetylid měďný. Čistý acetylid měďný má černou nebo hnědou barvu.

Mnoho autorů doporučuje vylučování acetylidu měďného za přítomnosti některých redukcujících látek, jako je na př. hydroxylamin (Ilosvay, 1899 až 1901), kysličník siřičitý (Rupe, 1913) nebo hydrazinsulfát (Cattelain, 1926). Tímto způsobem se zabrání znečištění produktu acetylidem měďnatým.

Vylučování acetylidu měďnatého bylo důležité pro analytickou chemii ke kvantitativnímu stanovení mědi. Protože manipulace s acetylidem měďnatým je nebezpečná, vypracoval Makówka (1908) jinou metodu. Měďnaté soli se nejdříve redukcují na př. hydroxylaminem na soli měďné (tedy metoda podobná dříve popsané, načež se vyloučí acetylid. Měďných solí v roztoku hydroxylaminu se používá jako činidla na acetylen (např. Pietsch a Kotowski, 1931).

Acetylid měďný je hlavní složkou zápalných složí v elektrických rozněcovačích, protože se snadno zapaluje jiskrou nebo rozžhaveným drátem a dává ostrý, teplý plamen.

### **Acetylid stříbrný**

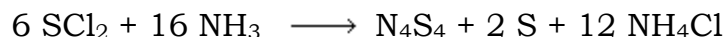
Acetylid stříbrný  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  je bílý prášek, který vzniká, když acetylen prochází amoniakálním roztokem chloridu stříbrného. Má ještě silnější výbušná vlastnosti než acetylid měďný, a to vlivem výjimečně vysokého záporného slučovacího tepla (-87,15 kcal/mol). Teplota vzbuchu je 200 °C. Praktické použití tato látka nemá.



## K.RŮZNÉ TŘASKAVINY

### Sírník dusíku

Sírník dusíku  $N_4S_4$  (sírodusík) připravil Soubeiran (1837) působením amoniaku na chlorid sirnatý, rozpuštěný v benzenu:



Jeden objemový díl chloridu sirnatého se rozpustí v 8 -10 objemových dílech sirouhlíku a za chlazení se zavádí suchý amoniak. Z počátku se tvoří tmavě hnědá sraženina, která se při přivádění dalšího amoniaku rozpouští; vzniká žlutooranžový roztok a sraženina chloridu amonného. Chlorid amonný se odsaje a filtrát se odpaří do sucha. Odparek se za tepla promývá sirouhlíkem do odstranění síry. Zbytek je surový sírodusík. Část ho vykrytaluje v sirouhlíku ochlazením extraktu. Vykrytalovaný produkt se rekrystaluje ze sirouhlíku současně se surovým produktem.

Sírodusík je nerozpustný ve vodě, málo rozpustný v alkoholu a v etheru, poněkud rozpustnější v sirouhlíku a benzenu. Vodou za normální teploty se zčásti hydrolysuje za vzniku síry, kysličníku siřičitého a amoniaku. Spec. váha sírodusíku je  $2,22 \text{ g/cm}^3$ .

Sírodusík je méně citlivý ke tření a nárazu než třaskavá rtuť. Iniciační vlastnosti jsou horší než u třaskavé rtuti, protože sírodusík má delší dobu explozivního "rozběhu". Vzbuch nastává při teplotě  $207 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sírodusík je výjimečně silně endothermní sloučenina; jeho slučovací teplo je  $-138,8 \text{ kcal/mol}$  (Berthelot a Vieille, 1884 -1889).

Mnohé patenty doporučují použití sírodusíku k plnění rozbušek, zapalovačů atd. V praxi se však neuplatnil.

### Selenid dusíku

Selenodusík  $N_4Se_4$  připravil Espenschied (1860) působením amoniaku na chlorid seleničitý. Je to červenooranžový amorfni prášek.

Výbušinářské vlastnosti prozkoumali Verneuil (1882), Berthelot a Vieille (1884 -1889). Tato látka má teplotu vzbuchu  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  a je velmi citlivá ke tření a nárazu. Slučovací teplo je silně negativní:  $-169,2 \text{ kcal/mol}$ .

## Soli kyseliny thiokyanaté

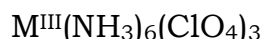
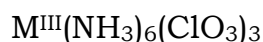
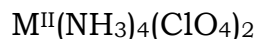
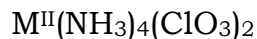
Thiokyanatany (rhodanidy) některých kovů (na př. rtuti, mědi) byly navrženy na počátku XX. století 1901-1904 jako složky třaskavých složí s chlorečnanem draselným. Rhodanidy zde měly nahradit třaskavou rtuť. Určitého významu dosáhl pouze thiokyanatan olovnatý.

Rhodanid olovnatý  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  vzniká působením přiměřeně koncentrovaného roztoku rhodanidu alkalického kovu na roztok dusičnanu olovnatého, mírně okyselený kyselinou dusičnou.

Rhodanid olovnatý po delším osvětlení žloutne. Varem s vodou přechází v basickou sůl  $\text{Pb}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Rhodanid olovnatý je slabou třaskavinou. Používá se ho ve směsi z některých zápalkových složích.

## Komplexní soli

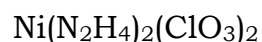
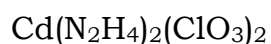
Komplexní soli drahých kovů vznikají působením amoniaku na vodné roztoky solí stříbra, zlata a platiny nebo na kysličník stříbrný. Byly prvními látkami, u nichž byla objevena schopnost energického výbuchu působením zahřívání, přímého dotyku plamene nebo tření a nárazu (třaskavé stříbro a zlato). Složení těchto látek se mění podle reakčních podmínek, hlavně podle koncentrace činidel. Salvatori (1910) upozornil na výbušné vlastnosti chlorečnanů a chloristanů kovových amokomplexů typu



Výbušinářské vlastnosti těchto solí studovali částečně Ephraim a Jahnsen (1915) a podrobně se jejich studiem zabývali Friedrich a Vervoorst (1926). Friedrich a Vervoorst prozkoumali též analogické sloučeniny, popsané Franzenem (1908 - 1911), v kterých je amoniak nahrazen hydrazinem.

Při této studii Friedrich a Vervoorst zjistili, že sloučenina  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_3)_2$  jeví iniciační vlastnosti. Praktický význam však nemá, protože na vzduchu rychle ztrácí amoniak. Ve vlhké atmosféře snadno podléhá hydrolyse.

Friedrich a Vervoorst též připravili chlorečnany kovových hydrazokomplexů



a podobně chloristany, které však jsou - jak se ukázalo - basickými solemi. Tyto chlorečnany jsou silnými třaskavinami, které svou aktivitou převyšují iniciační mohutnost třaskavé rtuti i azidu olovnatého. Teplota vzbuchu kademnatých solí je 125 °C a nikelnatých 170 °C. Zásaditý chloristan kademnatý i nikelnatý jsou rovněž třaskavinami, a to poněkud slabšími než chlorečnany, ale silnějšími než třaskavá rtuť.

Citlivost všech těchto solí k nárazu je velká - v mnoha případech větší než u třaskavé rtuti.

Jiný typ komplexních solí byl připraven působením amoniakálního roztoku kyslíčnicku měďnatého, nikelnatého nebo stříbrného na alkoholický roztok tetranitromethanu (Hodgkinson a Hoare, 1914). Tvoří se sedliny nerozpustné ve vodě. Jsou výbušné, ale nestabilní, rozkládají se již při zahřívání ve vodě.

Tento výčet není úplný, protože tyto výbušné komplexní sloučeniny nemají praktický význam.

## **M. TŘASKAVÉ SLOŽE**

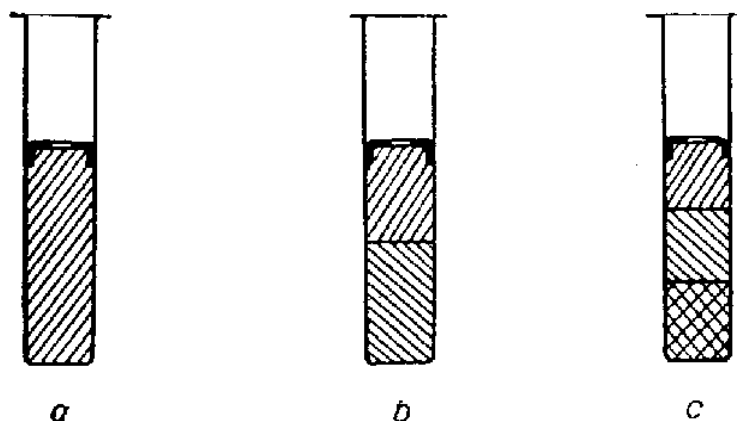
Třaskavin se obvykle používá ve formě směsí, jejichž složky jsou smíšeny v takovém poměru, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Správný poměr je zvláště důležitý pro výrobu zápalek. Slož musí mít třaskavé vlastnosti musí se zapalovat při vniknutí jehly (nápichem) a dávat horký plamen, schopný zapálit prach.

Do rozbušek (obr. 37) se původně používalo pouze třaskavé rtuti samotné nebo ve směsi s chlorečnanem draselným v poměru

20 % chlorečnanu draselného a

80 % třaskavé rtuti.

Přítomný chlorečnan usnadňuje lisování, protože samotná třaskavá rtuť není dobře lisovatelná. Příklad chlorečnanu draselného dále zvyšuje zápalnost třaskavé rtuti. Lze tedy použít větších lisovacích tlaků a tím dosáhnout kompaktnější masy.



### 37. Rozbušky

**a** - s homogenní náplní (třaskavá rtuť nebo azid olovnatý), **b** - s primární náplní třaskaviny a sekundární náplní trhaviny, **c** - s trojí náplní

Třaskavá rtuť nebo její směs s chlorečnanem draselným se obvykle lisuje tlakem 250 - 300 kg/cm<sup>2</sup>. Slož lisovaná tlakem 600 kg/cm<sup>2</sup> se těžko zapaluje takže může selhat při střelbě.

Průmyslové rozbušky se vyrábějí v různých rozměrech. Velikost se označuje číslem, které stoupá se vzrůstající vahou náplně rozbušky. V rozbuškách s třaskavou rtuť odpovídá náplň fulminátu těmito čísly :

Číslo rozbušky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Náplň třaskavé rtuti, g	0,3	0,4	0,54	0,65	0,8	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

Pro průmyslové účely se k iniciaci amonoledkových trhavin používá rozbušek č. 8 a pro dynamity rozbušek č. 6 a 3.

Novější rozbušky mají dvojitou náplň - primární a sekundární. Brisantní trhavina (na př. tetryl nebo pentrit) je na dně dutinky a třaskavá rtuť nebo její směs s chlorečnanem draselným jsou v horní části rozbušky (obr. 37b). Tak vznikly tzv. průmyslové rozbušky s větší iniciační schopností. Používá se těchto náplní:

Číslo rozbušky	5	6	7	8
Tetryl, g	0,3	0,4	0,75	0,9
Třaskavá rtuť, g	0,3	0,4	0,5	0,5

Rozbušky plněné azidem olovnatým se lisují do hliníkových dutinek. Může to být čistý azid olovnatý nebo jeho směs s trinitroresorcinátem olovnatým nebo tetrazenem, jejichž přítomnost usnadňuje zážeh azidu. Vrstva azidu

může být kryta vrstvou trinitroresorcinátu olovnatého. Azid olovnatý nebo jeho směsi lze lisovat vysokými tlaky (na př. 1000 kg/cm<sup>2</sup>).

Po určitou dobu se v dolech používalo hliníkových rozbušek s azidem olovnatým a jinými výbušinami. Rozbuška č. 8 na př. obsahovala 1 g tetrylu jako sekundární náplň a jako primární náplň 0,3 g směsi azidu olovnatého s trinitroresorcinátem olovnatým. Tyto rozbušky byly brisantnější než rozbušky s náplní fulminát-tetryl. Používání rozbušek s hliníkovou dutinkou v uhelných dolech bylo brzy zakázáno vzhledem k nebezpečí způsobovanému vysokou teplotou hoření hliníku.

Rozbuška TAT-1, používaná nyní v SSSR, má tři vrstvy (obr. 37c):

spodní část	tetryl	0,12 g
střední část	azid olovnatý	0,21 g
horní část	trinitroresorcinát olovnatý	0,06 g

Moderní dělostřelecké rozbušky mají jako sekundární náplň pentrit. Primární náplň je z azidu olovnatého, jehož citlivost k plameni je zvýšena přídavkem tricínátu nebo tetrazenu:

1. spodní část : 0,35 g pentritu (lisovaného tlakem 1800 kg/cm<sup>2</sup>),

střední část: 0,35 g pentritu (nelisovaného),

horní část : 0,30 g slože, obsahující 92,5 % azidu olovnatého a 7,5 % tetrazenu (lisována tlakem 1100-1800 kg/cm<sup>2</sup>).

Vrstva trhaviny, stýkající se s primární náplní třaskaviny, je méně slisována, aby se snadněji šířil výbušný rozklad.

2. spodní část : 0,2 g pentritu (lisovaného tlakem 500 kg/cm<sup>2</sup>),

střední část: 0,2 g pentritu (nelisovaného),

horní část : 0,4 g směsi 80 % azidu olovnatého a 20 % trinitroresorcinátu olovnatého (lisované tlakem 500 kg/cm<sup>2</sup>).

Do zápalek se po desítky let používá směs třaskavé rtuti, chlorečnanu draselného (jako oxydovadla), siřníku antimonitého (surmy) a mletého skla. Obsah třaskavé rtuti nebývá velký, aby slož neměla tříštivé účinky. Ze stejných důvodů se používalo značného množství chlorečnanu draselného jako oxydovadla "zřeďujícího" třaskavou rtuť. Siřník antimonitý je hořlavou složkou, prodlužující plamen. Přídavek mletého skla měl zvýšit tření uvnitř masy a usnadnit zapálení nápicem.

Některé složky též obsahují tmel (šelak, arabskou gumu a pod.).

Německá slož z roku 1888 měla toto složení:

třaskavá rtuť	27,0 %
chlореčnan draselný	37,0 %
sírník antimonitý	29,0 %
mleté sklo	7,0 %

K 100 dílům této směsi se přidávalo 0,6 % šelaku.

Složení jiných složí je uvedeno v tab. 26 (podle Gorsta, 1949).

Tabulka 26

Zápalka	Třaskavá rtuť	Chlorečnan draselný	Sírník antimonitý
Pušková a revolverová	16,5	55,5	28,0
Do rozněcovačů	25	37,5	37,5
Do rozněcovačů	50	25	25

Anglické zápalky obsahovaly ve složí malé množství černého prachu, který prodlužuje plamen:

třaskavá rtuť	15,0 %
chlореčnan draselný	35,0 %
sírník antimonitý	45,0 %
síra	2,5 %
černý prach	2,5 %

Směsi obsahující třaskavou rtuť, chlореčnan draselný a sírník antimonitý poškozují hlavně zbraní. Rozkladem třaskavé rtuti při výbuchu totiž vzniká volná rtuť, která při vysoké teplotě koroduje hlavně. Chlorečnan draselný dává, při rozkladu chlorid draselný, který zůstává v rýhách hlavně a vyvolává rovněž silnou korosi oceli. Také kysličník sířičitý, který vzniká spálením sírníku antimonitého, má vliv na korosi hlavní.

Proto byly již dávno doporučeny do rozbušek slože neobsahující třaskavou rtuť ani chlореčnan draselný. Složení nekorodujících (nerezavějících) složí (sinoxyd) se podařilo vyřešit teprve po zavedení trinitroresorcinátu olovnatého jako jejich hlavní složky. Trinitroresorcinát se náipichem snadno nevzněcuje, a proto se jeho citlivost zvětšuje přidávkem tetrazenu. Chlorečnan draselný byl nahrazen dusičnanem barnatým.

Německé slože do puškových a pistolových zápalek mají složení uvedené v tab. 27.

Tabulka 27

Složka	Slož. č. 30/40 do puškových a pistolových zápalek	Slož do puškových zápalek, vyráběná v Stadeln
Trinitroresorcinát olovnatý	40	30 - 35
Tetrazen	3	2 - 3
Dusičnan barnatý	42	40 - 45
Kysličník olovičitý	5	5 - 8
Silicid vápenatý	10	6 - 12
Sírník antimonitý	-	6 - 9

Podobné složení má československá slož oxid pro pistolové střelivo:

trinitroresorcinát olovnatý	45,0 %
tetrazen	5,0 %
dusičnan barnatý	25,0 %
sírník antimonitý	20,0 %
slitina hliníku s hořčíkem	5,0 %

Německá slož č. 39 do frikčních rozněcovačů ručních granátů má toto složení:

trinitroresorcinát olovnatý	25,0 %
dusičnan barnatý	33,0 %
kysličník olovičitý	24,0 %
křemen	15,0 %
mleté sklo	3,0 %

### **Příprava třaskavých složí**

Při starém způsobu přípravy třaskavých směsí se složky mísily značně zvlhčené na skleněné desce, do směsi se stále doplňovala voda (hlavně na okraje směsi, které rychleji vysychají). K míšení se používalo dřevěné

lopatky. Pastovitá směs se granulovala a sušila. Vysušená slož se lisovala do dutinek rozbušek nebo do kloboučků zápalek.

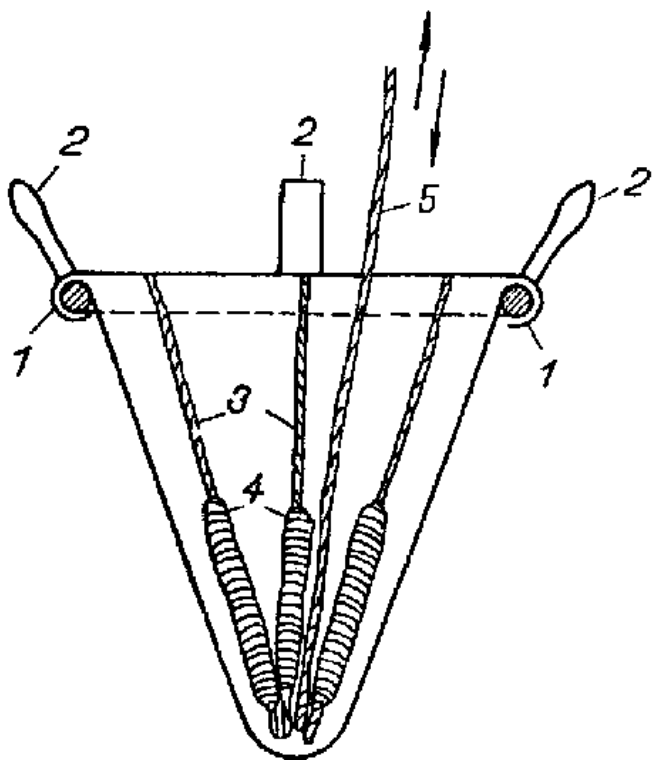
Tato metoda, které se hodně používalo před první světovou válkou a částečně i později, byla všeobecně zavržena, protože takto vyráběné rozbušky často podléhají během skladování změnám, které zmenšují jejich iniciační mohutnost. Příčinou jsou pravděpodobně stopy vlhkosti v zápalkové složi, které se zvláště obtížně odstraňují, když se do slož předem přidávají pojiva, jako je arabská guma a pod. Přítomnost vlhkosti podporuje též reakci mezi třaskavou rtutí a kovem dutinky.

Proto se v dnešní době složky nesměšují vlhké. Existuje několik způsobů přípravy složi v suchém stavu. Podle jednoho způsobu se vysušené a proseté složky vsypou do kuželového hedvábného vaku (obr. 38), který je upevněn v pryžovém rámu.

Ve vaku jsou umístěny provazy s pryžovými prstenci. Další provaz je připevněn ke dnu vaku, přehozen přes kladku na stropě místnosti a vyveden za ochrannou stěnu nebo mimo budovu. Provazem se přenáší pohyb na vak, ve kterém se míchá obsah. Vak se převrátí stažením provazu, čímž se úplně vyprázdní.

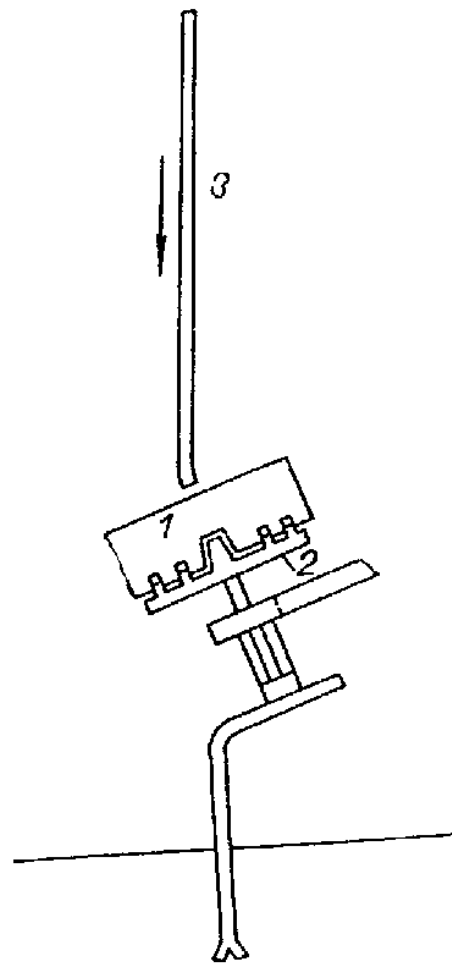
Podle novějšího způsobu může být míchání spojeno se sušením. Schema zařízení tohoto typu je znázorněno na obr. 39. Složky se nasypou do otevřeného ebonitového bubnu, uloženého na šikmé otočné desce. Mísí-li se v bubnu vlhké složky (se stanoveným obsahem vlhkosti), přivádí se proud teplého vzduchu, který slož během míchání vysuší. Toto zařízení se hodí též k sušení třaskavin na př. třaskavé rtuti a azidu olovnatého.





**Obr. 38. Hedvábný vak na míšení třaskavých složí**

1-pryžový rám; 2-kožené závěsy; 3-provazy, 4 -pryžové prstence, 5 - provaz pro přenášení pohybu

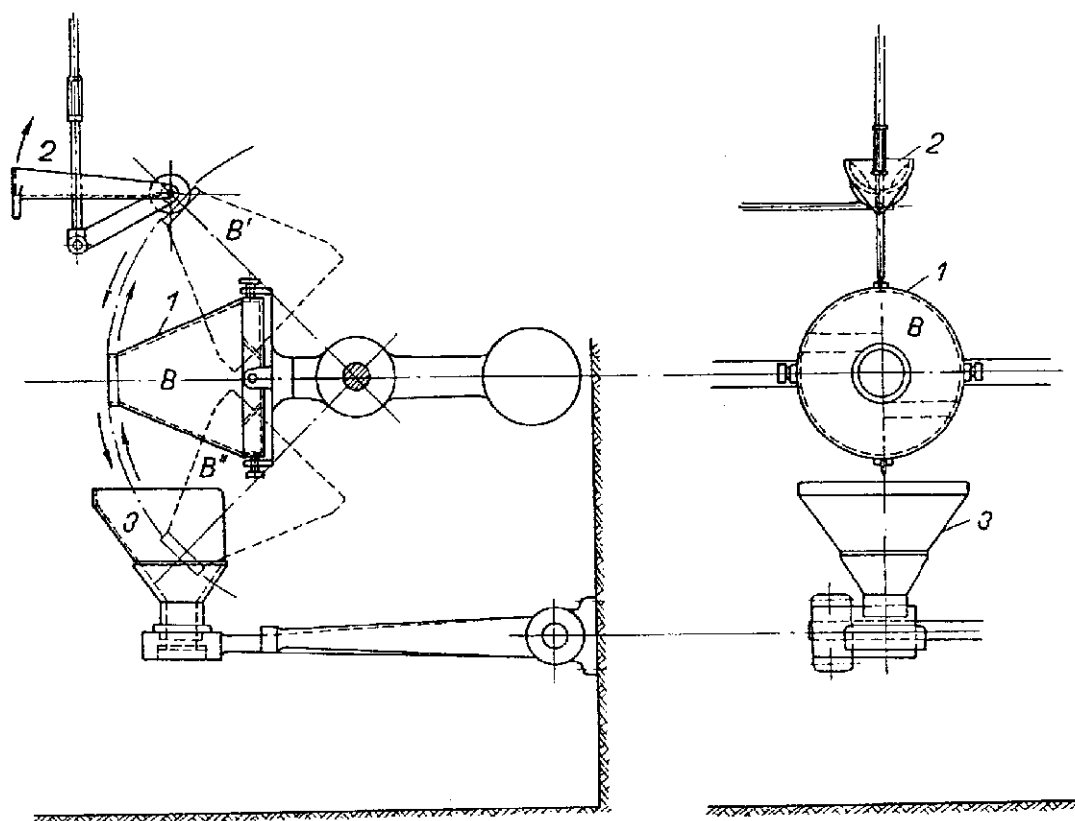


**Obr. 39. Zařízení na míšení třaskavé slože se současným sušením**

1- ebonitový buben, 2 - skloněná otáčející se základna bubnu, 3 - potrubí pro přívod teplého vzduchu

U nových způsobů se k míšení používá bubnů (průměru 20 cm, délky 45 cm) z papíroviny. Jsou upevněny na otáčejícím se vodorovném hřídeli. Na povrchu válce je otvor, jímž se buben plní. Otvor se před zahájením provozu uzavírá pryžovou zátkou. Po promíchání slože se zátka vyjímá z větší vzdálenosti pomocí provazů a pákového mechanismu. Promíchaný obsah bubnu se vysypává do podstaveného kelímku. Bubny jsou umístěny v samostatných místnostech nebo v boxech, oddělených betonovými stěnami. Podlaha musí být kryta měkkým, elektricky vodivým materiálem.

Směsi manipulačně zvláště nebezpečné, obsahující trinitroresorcinát olovnatý, se míchají postupně, aby nebezpečná příprava konečné třaskaviny trvala co nejkratší dobu. Připravuje se tedy nejdříve směs dusičnanu barnatého, silicidu vápenatého, sírníku antimonitého a kysličníku olovičitého. Tato směs se připravuje ve větším množství v obyčejných dřevěných bubnech.



**Obr. 40. Automatisované zařízení na přípravu traskavých složí**

1 - buben z papíroviny (B - v horizontální poloze při míchání, B' - při plnění, B'' - při vysypávání), 2 - lžíce z papíroviny, 3 - násypka z papíroviny

Odvážené množství se pak smísí s tetrazenem a trinitroresorcinátem olovnatým v automatisovaných aparátech (obr. 40). Bubny z papíroviny mají tvar komolého kužele s průměrem základen asi 8 a 30 cm. Náplň bubnu je 400 g materiálu. Nad bubnem je umístěna lžíce z papírové masy, do níž dělník nasypává dávku jedné šarže. Pak dělník opustí místnost a z dálky spustí motor. Mechanicky se nejdříve zvrátí lžíce, aby se její obsah vysypal do bubnu. Potom buben zaujme vodorovnou polohu a otáčí se 7 minut rychlostí asi 60 ot/min, načež se automaticky sklopí hrdlem dolů a jeho obsah se vysype do papírové násypky. Prázdný buben se vrátí do počáteční polohy a motor se zastaví. Mechanismus je automatisován tak, že po spuštění motoru automaticky následují jednotlivé pracovní úkony.

### **Směsi do výbušných nýtů**

Roku 1937 byly zkonstruovány nýty plněné nepatrnou dávkou traskaviny. Složení výbušné směsi je voleno tak, aby při zahřátí hlavičky nýtu došlo k lehkému výbuchu, který rozšíří dřík nýtu a tím jej upevní. Výbušných nýtů se používá hlavně k nýtování částí letadel v místech, kde není možný přístup z obou stran nýtovaného povrchu.

Z počátku se používalo pouze nýtů ze slitin hliníku (duraluminia). Později (za druhé světové války) byly sestrojeny výbušné nýty z oceli. Použití nýtů je omezeno na menší velikosti. Nýty se původně plnily náplní z chlorečnanových složí s nízkou teplotou vzbuchu (např. 180 °C), které se složením podobají třaskavým složím zápalek. Za druhé světové války se plnily hliníkové nýty směsí tohoto složení :

nitromannit . . . . . 15 %

tetrazen . . . . . 10 %

hliník . . . . . 70 %

pojivo . . . . . 5 %

# ČÁST III - VÝBUŠNÉ SMĚSI

## A. Trhaviny

### 1. Trhaviny obecně

#### Tavitelné trhaviny

- • Směsi nitrosloučenin

Směsi s dusičnanem amonným

Výroba a výběr tavitelných směsí

Flegmatisace tavitelných směsí

#### Polotavitelné a netavitelné trhaviny

- • Směsi s dusičnany - hlavně s dusičnanem amonným

Směsi s hliníkem a jinými kovy

Směsi s chlorečnany a chloristany

- • Směsi s chlorečnanem draselným a sodným

Směsi s chloristanem draselným a amonným

#### Plastické trhaviny

#### Kapalné trhaviny

- • Propergoly

Směsi s kysličníkem dusičitým

Směsi s kyselinou dusičnou

Směsi s nitroparafiny

Směsi s peroxydem vodíku

Směsi s kapalným kyslíkem (oxylikvity) a s ozonem

Pokusy o zvětšení energie pohonných hmot pro kapalinové raketové motory

• •

## **2. Průmyslové trhaviny**

Výzkumy v oboru důlně bezpečných trhavin

Důlně bezpečné trhaviny

Podmínky odstřelu v dolech

Průmyslové trhaviny používané za první světové války

Výzkumy po první světové válce

### **Základní složky průmyslových trhavin**

• • Okysličovadla

Aktivní a hořlavé složky

Kyslíková bilance

Inertní chladičí součásti

Inertní neutralizační součásti

### **Zkoušky průmyslových trhavin**

• • Zkouška na schopnost přeskočení detonace

Detonační schopnost

Účinek trhaviny

Zkouška na bezpečnost v prostředí uhelného prachu a methanu

Stabilita

### **Průmyslové trhaviny používané v různých zemích**

• • Německo

Polsko

Sovětský svaz

Francie

Belgie

Anglie

Československo

### Trhaviny s kapalným kyslíkem (oxylikvity)

### Výroba průmyslových trhavin

- • Výroba amonoledkových trhavin

- • Suroviny

Míšení složek

Náložkování

Parafinování a balení

Výroba dynamitů

- • Suroviny

Míšení složek

Náložkování

Výroba chlorečnanových a chloristanových trhavin

Náložky systému Kardox, Hydrox, Erdox

## **B. Střeliviny**

### 1. Černý prach

Druhy černého prachu

- • Modifikovaný černý prach

- • Theorie hoření černého prachu

Výbušinářské vlastnosti černého prachu

## Výroba černého prachu

- • Mletí surovin

### Míšení a zhutňování

Lisování

Zrnění

Konečná úprava prachu

Seriování prachu

Černý dělový prach

Bezpečnost práce při výrobě černého prachu

## 2. Bezdýmný prach

### **Vlastnosti bezdýmného prachu**

- • Fyzikální vlastnosti

Výbušinářské vlastnosti

Záblesk při výstřelu a způsoby jeho odstraňování

Dým při výstřelu

Erosivní působení bezdýmného prachu

Stabilita bezdýmného prachu

Zkoušení stability bezdýmného prachu

### Stabilisace bezdýmného prachu

- • Stabilisace difenylaminem

Anorganické stabilisátory

Organické stabilisátory

Zdánlivé stabilisátory

### Výroba bezdýmného prachu

- • [Nitrocelulosové prachy](#)

### **Odvodňování nitrocelulosy**

- • Rektifikace alkoholu z odvodňování

### **Příprava nitrocelulosových směsí**

[Želatinace \(rozpuštění\) nitrocelulosy](#)

### **Tvarování prachoviny**

- • [Předsoušení](#)

[Regenerace rozpouštědla](#)

[Řezání](#)

[Třídění](#)

[Konečné odstraňování rozpouštědla](#)

[Regenerace rozpouštědla z vody po máčení](#)

[Množství rozpouštědla a vlhkosti zbylé v prachu](#)

[Povrchová úprava prachu](#)

[Povrchová úprava puškového prachu](#)

[Konečná úprava prachu](#)

[Přepracování odpadu](#)

[Stabilisace málo stabilního prachu](#)

### **Kuličkový prach**

[Nitrocelulosový nekoloidní prach \(typu Schultzeho\)](#)

[Nitroglycerinové prachy](#)

- • [Nitroglycerinové prachy s těkavým rozpouštědlem](#)

- • Kordit MkI a MD

Dávkování nitrocelulosy a nitroglycerinu, počáteční míšení

- • Kordit RDB



[Nitroglycerinové prachy bez těkavého rozpouštědla](#)

- • [Balistity](#)

[Bezpečnost práce při výrobě balistitů](#)

[Prachy bez rozpouštědla, s malým obsahem nitroglycerinu](#)

[Výroba prachů bez rozpouštědel v německých továrnách](#)

[Tlumiče záblesku a bezplamenné prachy](#)

[Bezdýmný prach s pentritem](#)

[Bezpečnostní předpisy](#)

[Prachy koloidního typu pro pohon raket](#)

## **A. Trhaviny**

### ČÁST TŘETÍ VÝBUŠNÉ SMĚSI

V praxi se obvykle nepoužívá čistých výbušnin, nýbrž jejich směsí. Složky směsí se volí podle různých kritérií tak, aby se dosáhlo požadovaných vlastností. Zadáme-li snížení bodu tání nitrosloučeniny, např. kyseliny pikrové, přidáme část jiných nitrosloučenin tvořících s kyselinou pikrovou eutektickou směs. Aby se zmenšila citlivost kyseliny pikrové k mechanickým impulsům, přidává se k ní parafin.

Příkladem směsí jiného druhu jsou bezdýmné prachy. Může to být směs nitrocelulos do různého stupně nitrovaných, částečně v koloidním stavu a částečně ve stavu vláknitém, s příměsí zbytku rozpouštědla a stabilizátoru, nebo roztok nitrocelulos a centralitu v nitroglycerinu s příměsí složek, například aromatických nitrosloučenin, nitroguanidinu, grafitu a pod.

Dalším typem výbušných směsí je černý prach, složený z dusičnanu draselného, uhlí a síry. Charakteristické pro tuto směs je, že žádná ze složek

není výbušná. Černý prach a podobné směsi jsou zároveň příkladem velké skupiny výbušin, v níž hlavní složkou je látka obsahující kyslík.

**Okysličovadlem** jsou soli kyseliny dusičné - dusičnan amonný, draselný a sodný, dále soli kyslíkatých kyselin chloru - chloristan amonný nebo draselný a chlorečnan sodný nebo draselný. Další složkou těchto směsí je hořlavá látka (palivo), což bývají často výbušiny, na př. aromatické nitrosloucheniny. Složení výbušných směsí se často volí tak, aby se plně využilo kyslíku obsaženého v okysličovadle.

Podle obsahu netající složky, na př. dusičnanu amonného, mohou to být směsi tavitelné, polotavitelné a sypké. Existují též výbušiny s plastickou konsistencí.

Obsahují obvykle plastickou bází - obvyčejně makromolekulární látku. Směsné výbušiny kapalné konsistence obsahují kapalný kyslík nebo jiné kapalné okysličovadlo, např. kysličník dusičitý.

Známe též skupinu výbušin, v níž je výběr složek založen na jiném principu. Tyto směsi obsahují hořlavé látky, které zvyšují výbuchovou teplotu, např. hliník a ferrosilicium. Tyto látky se spalují kyslíkem obsaženým ve výbušině a zhoršují kyslíkovou bilanci.

**Směsné výbušiny** rozdělujeme podle použití na trhavinu, střelivinu (prachy) a třaskavé slože.

**Trhavinu** rozdělujeme především podle konsistence na [tavitelné](#), [polotavitelné](#) a netavitelné, [plastické](#), [kapalné](#), propergoly a dále podle nejcharakterističtější složky.

**Střelivinu** se klasifikují podle složení na [černý prach](#) a jemu podobné směsi a [bezdýmné prachy](#).

**Třaskavé slože** byly probrány současně s třaskavinami.

## A. TRHAVINY

### 1. TRHAVINY OBECNĚ

#### Tavitelné trhaviny

##### Směsi nitrosloučenin

V době, kdy se začala plnit munice litím roztavené kyseliny pikrové, projevíly se potíže způsobené vysokým bodem tání této látky. Nutnost použít přehřáté páry k tavení byla již sama určitou komplikací, protože dlouhodobé zahřívání výbušiny při vysoké teplotě může být nebezpečné.

Podle údajů továrny v Griesheimu (1892) lze tyto nevýhody odstranit přidávkem jiných aromatických nitrosloučenin, na př. trinitrotoluenu. Přídavek i menšího množství (5-10%) takové látky ke kyselině pikrové usnadňuje tavení, při čemž příliš nezmenšuje účinek kyseliny pikrové.

Snadno tavitelných směsí, obsahujících kyselinu pikrovou jako hlavní složku, se v dost velkém měřítku používalo v Rusku a ve Francii za první světové války i později. V SSSR se plnily letecké bomby i ženijní nálože směsí 51,5 nebo 80 % kyseliny pikrové s 48,5 nebo 20 % dinitronaftalenu.

Složení směsí používaných ve Francii je uvedeno v tab. 28.

Směsi kyseliny pikrové s dinitrobenzenem byly zkoušeny v Anglii. Maxim (1905) doporučil směsi kyseliny pikrové s dinitronaftalenum nebo nitronaftalenum.

Kast (1921) prozkoumal řadu nízko tajících směsí :

1.	50 dílů kyseliny pikrové	bod tání 80-83 °C
	50 dílů trinitrokresolu	
2.	55 dílů trinitrotoluenu	bod tání 42-44 °C
	45 dílů dinitrotoluenu	
3.	10 dílů trinitrotoluenu	začátek tání při teplotě 39 °C - úplně taje při 65 °C
	90 dílů dinitrotoluenu	

V Německu byla roku 1912 zavedena (k plnění torped) směs 35 dílů trinitrotoluenu s 65 díly hexanitrodifenylaminu (hexylu). Hexyl je pouze nepatrně rozpustný v roztaveném tritolu a při zahřátí na 80 °C v něm tvoří

suspensi. Touto polotekutou směsí lze plnit municí litím. Za první světové války se jí ve značné míře používalo k plnění torped, námořních, min a leteckých pum. Za druhé světové války se do této směsi přidával kovový hliník (str.195). Když se zásoby surovin vyčerpávaly, byl tento materiál, pokud byl určen do leteckých pum, míchán s dusičnanem amonným a získána tak polotekutá masa typu amonalu (str. 195). V první světové válce byl někdy pro nedostatek surovin hexyl nahrazován hexanitrodifenylsulfidem a tritol trinitroanisolem. Tak byly připraveny tyto směsi:

1. 50 % trinitrotoluenu  
50 % hexanitrodifenylsulfidu
2. 50 % trinitroanisolu  
50 % hexanitrodifenylaminu
3. 50 % trinitroanisolu  
50 % hexanitrodifenylsulfidu

Plnily se do střel litím roztavené masy, obsahující obvykle suspensi neroztavených hexanitrosloúčenin.

Tabulka 28

### Složení tavitelných směsí, používaných ve Francii

Název směsi	Složení, %					
	Kyselina pikrová	Dinitro-fenol	Trinitro-toluen	Trinitro-kresol	Nitro-naftalen	Dinitro-naftalen
MDN	80	-	-	-	-	20
MNN	70	-	-	-	30	-
MTTC	55	-	35	10	-	-
MDPC	55	35	-	10	-	-
Čresylite č. (60/40)	40	-	-	-	-	-

Pro nedostatek toluenu za první světové války byl též tritol nahrazován , částečně dinitrobenzenem nebo trinitronaftalenem. Tak vznikly tyto směsi:

1. DiFp, skládající se z trinitrotoluenu  
a dinitrobenzenu v různém poměru
2. 65 % trinitrotoluenu  
35 % trinitronaftalenu

V Itálii se za první světové války používalo těchto tavitelných směsí:

1. MAT - 60 % kyseliny pikrové  
40 % trinitrotoluenu  
počátek tání při teplotě 55-56 °C,  
úplné roztavení při 85 °C
2. MBT - 60 % kyseliny pikrové  
40 % dinitrofenolu

Novější řešení problému tavitelných směsí realizoval Leigman v SSSR, který připravil tzv. "Stop L", složenou z 95 % tritolu a 5 % trinitroxylenu. Tato směs taje při teplotě 74 °C. Stop L se účinkem blíží tritolu, avšak vyznačuje se větší detonační schopností, protože během tuhnutí vznikají jemné krystaly tritolu.

Německo mělo za druhé světové války nedostatek tritolu a, muselo jej částečně nahrazovat trinitroxylem nebo směsí trinitroxylenu s tritolem. Nejčastěji se používalo těchto směsí :

- 20 % trinitroxylenu
- 80 % trinitrotoluen taje  
nepravidelně při teplotě 77 °C

Směs se připravovala přímou nitrací směsí nitrotoluenů s nitroxylem.

Jiná směs nahrazující tritol měla složení:

- 45 % trinitroxylenu
- 5 % trinitrotoluenu
- 50 % tetrylu

Připravovala se podobným způsobem nitrací směsí nitroxylenu s dinitromethylanilinem a pak smíšením s tritolem.

### Výbušinářské vlastnosti směsi hexogenu s tritolem

Obsah tritolu, %	Detonační rychlost [při hustotě 1,04 g/cm <sup>3</sup> ], m/s	Výduf v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	Citlivost k nárazu [50 % výbuchů] kgm/cm <sup>2</sup>	Teplota vzbuchu [10 °C/min], °C
0	6590	480	0,22	225
10	6710	465	0,16	225
20	6620	445	0,21	224
30	6460	410	0,42	225
40	6335	390	0,95 *)	225
50	6260	365	2,40	226
60	6035	345	2,50 *)	231
70	5770	315	2,60	295
80	5570	310	2,80	298
90	5260	300	3,35	302
100	5230	290	4,10	328

\*) Odpovídá citlivosti tetrylu.

\*\*\*) Odpovídá citlivosti kyseliny pikrové.

Tato směs taje při teplotě 80 °C a je výkonnější než tritol, vyžaduje však silnější iniciaci.

V Americe se používalo tavitelné směsi 70 % tetrylu a 30 % tritolu pod názvem *tetrytol do ženijních náloží a pozemních min*, protože tato směs má větší brisanci než tritol a snadněji detonuje. Bod tání směsi je 68 °C. Litý materiál má hustotu 1,61-1,65 g/cm<sup>3</sup>, tedy větší než tritol, což umožňuje použít větších náplní než u tritolu. Detonační rychlost je 7350 m/s a zkouška s balistickým kyvadlem dává hodnotu 120 (pro tritol přijata hodnota 100). Citlivost k ostřelu (puškovou střelou) je poněkud větší než u tritolu. Chemická stabilita při teplotě 100-120 °C je poněkud horší než stabilita tetrylu, avšak vzorky vydržely expozici při 65 °C přes dva roky.

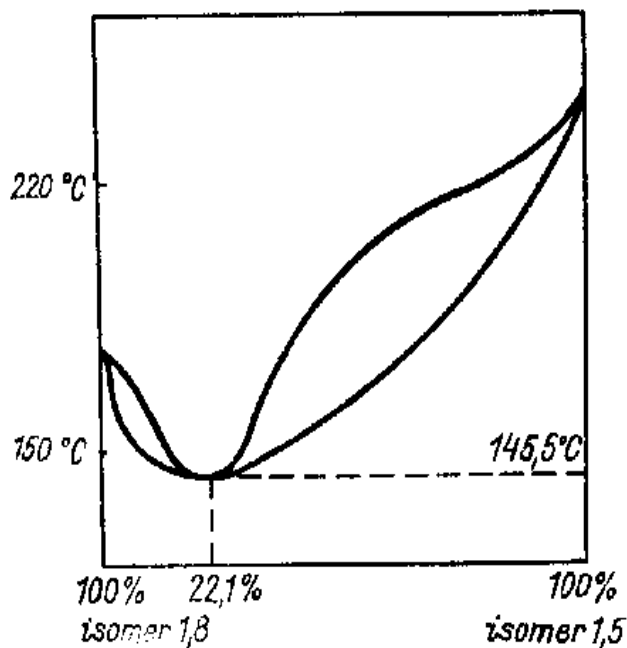
V Japonsku se používalo směsi s trinitroanisolem. Výbušinou "98 H<sub>2</sub>", obsahující 60 % trinitroanisolu a 40 % hexylu, se plnily pumy, torpeda a hlubinné miny.

Za druhé světové války se ve všech bojujících zemích používalo pro zvýšení účinku výbušných směsí přídatku hexogenu. Připravovaly se tavitelné směsi tritolu s hexogenem, většinou ještě s přídatkem hliníku, a směsi tritolu s hexylem a hexogenem, též s přídatkem hliníku (str.198).

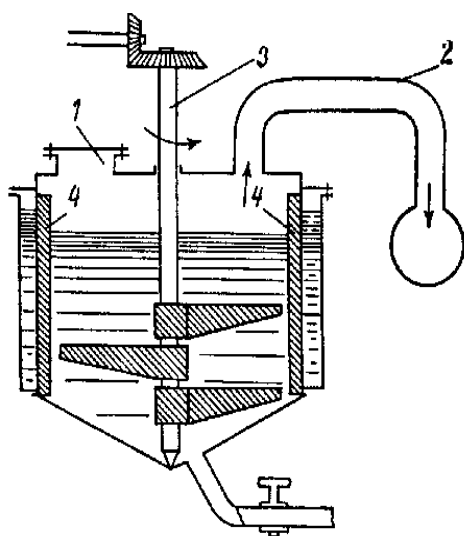
V Americe se letecké pumy plnily směsí 60 % hexogenu se 40 % tritolu, zvanou *cyklitol*. Hustota této lité výbušiny je 1,65-1,70 g/cm<sup>3</sup>, detonační

rychlost 7800 m/s a zkouška v balistickém kyvadle 130 (tritol 100). V Americe je tato směs považována za poněkud citlivější k nárazu než tritol a stabilita má být stejného řádu jako u hexogenu. Tyto údaje však nesouhlasí s výsledky výzkumů Urbaňského (1936-1938), podle kterého je citlivost této směsi k nárazu i teplota vzbuchu (225 °C) podobná jako u tetrylu.

Detonační rychlost, výduť v olověném bloku, citlivost k nárazu a teplota vzbuchu směsi hexogenu s tritolem v závislosti na jejich složení jsou uvedeny podle Urbaňského v tab. 29 a v diagramech zla obr. 41 a 42.



Obr. 41. Závislost detonační rychlosti a výduť v olověném bloku na složení směsi hexogenu s tritolem (podle T. Urbaňského)



Obr. 42. Závislost teploty vzbuchu a citlivost k nárazu na složení směsi hexogenu s tritolem (podle Urbaňského)

V Japonsku se používalo k plnění torped a protipancéřových granátů směsí 94 M, obsahující 60 % trinitroanisolu a 40 % hexogenu. Tato směs má po ztuhnutí hustotu 1,64 g/cm<sup>3</sup> a její detonační rychlost je 7700 m/s.

Za druhé světové války se rovněž používalo pentritu, avšak v menším rozsahu než hexogenu, protože pentrit je citlivější k nárazu a chemicky méně stabilní. Podle účelu se používalo směsí různého složení. Nejrozšířenější byla směs 50 % pentritu a 50 % tritolu, kterou se v tekutém stavu plnily ruční a protitankové granáty a v práškové a lisované formě se dávala do počínových náloží.

Směsi pentritu s tritolem jsou známy pod názvem *pentolit a pentolit*. Pentolit 50/50 má v litých náložkách hustotu 1,63-1,67 g/cm<sup>3</sup> a jeho detonační rychlost dosahuje 7450 m/s. Pentolit je citlivý k nárazu a je méně stabilní než samotný pentrit (Urbański, Kwiatkowski a Miladowski, 1935).

Detonační rychlost, výduť v oloveném bloku, citlivost k nárazu a teploty vzbuchu směsí pentritu s tritolem jsou uvedeny podle Urbaňského (1937-1938) a detonační rychlost podle Laffitta a Parisota (1936) v tab. 30 a v diagramech na obr. 43 a 44.

Tabulka 30

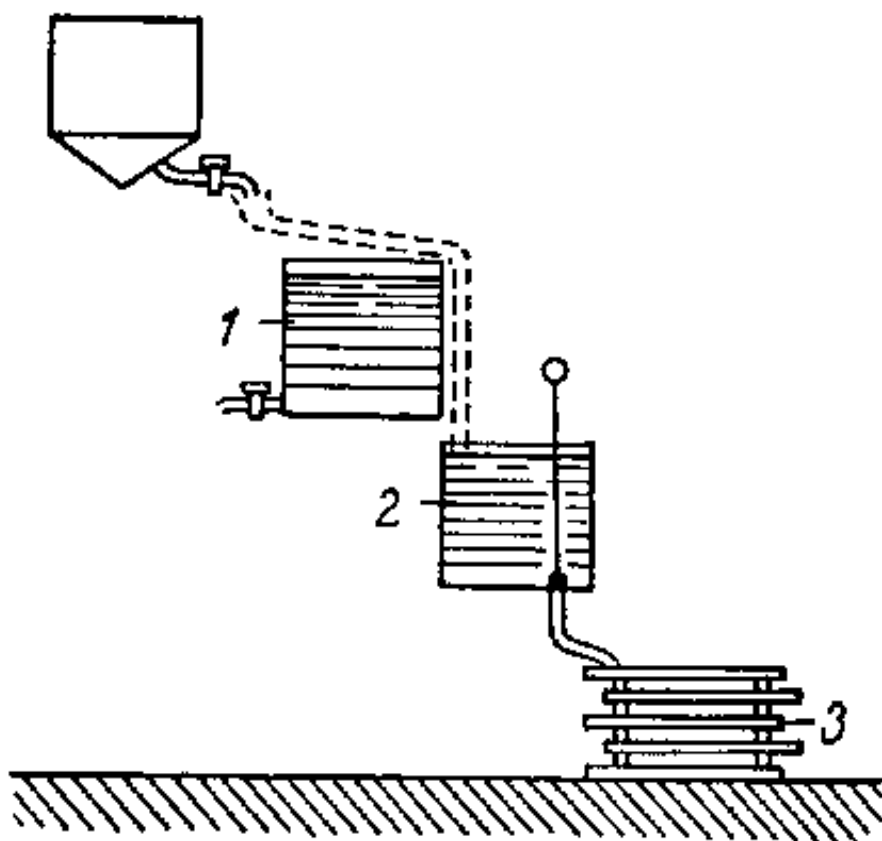
### Výbušinářské vlastnosti směsí pentritu s tritolem

Obsah tritolu, %	Detonační rychlost (při hustotě 1,04 g/cm <sup>3</sup> a průměru 30 mm), m/s	Výduť v oloveném bloku, cm <sup>3</sup>	Citlivost k nárazu (50 % výbuchů), kgm/cm <sup>2</sup>	Teplota vzbuchu (10 °C/min), °C	Detonační rychlost podle Laffitta a Parisota (při hustotě 1,0 g/cm <sup>3</sup> a průměru 8 mm), m/s
0	6005	515	0,20	200	5200
10	5870	480	0,15	201	5000
20	5785	440	0,22	262	4790
30	5675	425	0,42	267	4600
40	5510	390	0,80	275	4550
45	-	-	-	-	4680
50	5490	370	0,99 *)	277	4850
55	-	-	-	-	4950

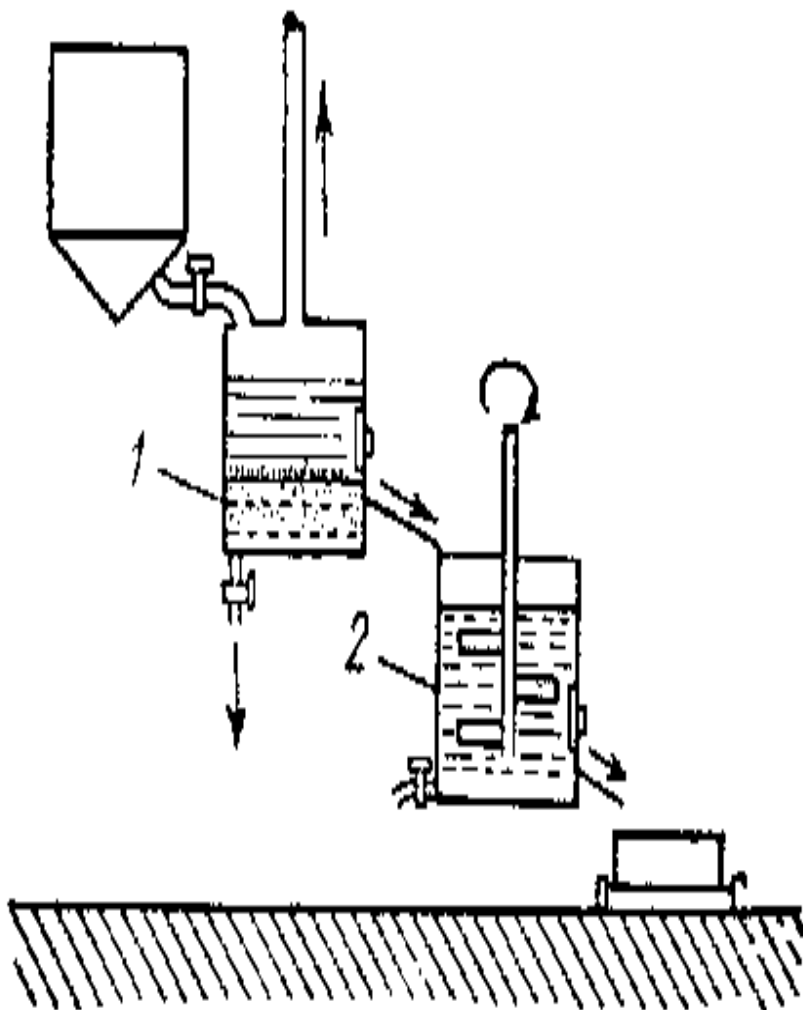


60	5385	350	1,25	284	4400
70	5345	340	1,60	295	4100
80	5260	315	1,65	306	3720
85	-	-	-	-	3800
90	5050	295	1,75	317	3650
95	-	-	-	-	2050-3000
100	4865	290	4,10	328	-

\*) Odpovídá citlivosti tetrylu.



Obr. 43. Závislost detonační rychlosti a výdutě v olověném bloku na složení směsi pentritu s tritolem (podle Urbaňského)



Obr. 44. Závislost teploty vzbuchu a citlivosti k nárazu na složení směsí pentritu

s tritolem (podle Urbaňského)

## Směsi s dusičnanem amonným

Tavitelné směsi jiného typu obsahují jako hlavní složku ledek amonný. V těchto směsích se používá látek, které jsou tavidly dusičnanu amonného. Jsou to většinou dusičnany různých kovů a různých organických zásad. Girard (1904) přidával guanidinnitrát k dusičnanu amonnému v ekvivalentním množství a připravil směs s bodem tání 140 °C. Mnohé pozdější patenty uvádějí jako přídavky k dusičnanu amonnému 10 - 20 % dusičnanu sodného a asi 5 % jiných látek, na př. anorganické chloridy, močovinu, acetáty nebo dikyandiamid.

V letech 1914-1918 používali Němci těchto směsí:

1.	Č.16	2.	Č.20
60 - 65 %	dusičnanu amonného	65 - 67 %	dusičnanu amonného
10 %	dusičnanu sodného	10 -12 %	dusičnanu sodného
5 %	dikyandiamidu	3 %	natriumacetátu
20 - 25 %	tritolu	20 %	tritolu

Tyto směsi tály při teplotě 105-110 °C.

Továrna Dynamit A. G. (1932) patentovala řadu směsí, obsahujících dusičnan amonný a nitráty alifatických aminů, např.:

1. 55 % dusičnanu amonného  
45 % nitrátu ethylendiaminu
2. 60 % dusičnanu amonného  
40 % nitrátu methylaminu
3. 55 % dusičnanu amonného  
40 % dusičnanu ethylendiaminu  
5 % nitrátu methylaminu

Jiný způsob, kterým lze snížit bod tání dusičnanu amonného, byl navržen několik let před druhou světovou válkou. Podle této metody se k dusičnanu amonnému přidává dusičnan hořečnatý, obsahující krystalovou vodu,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Vlivem přítomnosti krystalové vody tají takové směsi při teplotě pod 100 °C (Boyd, 1932).

Tavitelné směsi s dusičnanem amonným jako hlavní složkou byly vyráběny a používány za druhé světové války též v Německu pod názvem "trhaviny S".

Ve všech výbušninách tohoto typu byla tavitelnou složkou směs dusičnanu amonného s různými nitráty: sodným, draselným, vápenatým (s krystalovou vodou), organických zásad, na př. methylaminu, ethylendiaminu, guanidinu a močoviny.

Tabulka 31

### Složení směsí s dusičnanem amonným

Složky \ Směs	S 19	H 5	-	43 C
Dusičnan amonný	73,3	50	50	45
Dusičnan sodný	17,4	5	-	-
Dusičnan draselný	-	-	-	-
Dusičnan vápenatý (4 H <sub>2</sub> O)	-	15	15	15
Ethylendiamindinitrát	-	10	-	-
Guanidinnitrát	-	-	10	10
Močovina	9,3	-	-	-
Hexogen	-	20	25	-
Tritol	-	-	-	30

Protože tyto směsi měly po ztuhnutí velkou hustotu a obtížně detonovaly, přidával se k nim obvykle pentrit, hexogen nebo tritol. Složení několika takových směsí je uvedeno v tab. 31.

Složení podobných směsí, obsahujících kovový hliník, je uvedeno v tab. 38 (str. 198).

Manueli a Bernardini (1920) navrhli snadno tavitelnou směs obsahující dusičnan amonný, guanidinnitrát a nitroguanidin. Podle těchto autorů mohou uvedené směsi tát při teplotě pod 130 °C. Manueli a Bernardini patentovali v Itálii používanou výbušninu Albit, skládající se z 6 dílů dusičnanu amonného, 2 dílů guanidinnitrátu a 2 dílů nitroguanidinu.

Podle prací Urbaňského a Skrzyneckého (1936) tuhne eutektická směs těchto tří složek při teplotě 113,2 °C a obsahuje

60 % dusičnanu amonného

22,5 % guanidinnitrátu

17,5 % nitroguanidinu

Le Roux (1953) navrhl použití směsi dusičnanu amonného s tetramethylamoniumnitrátem jako licí trhaviny (díl II, str. 259).

### **Výroba a výběr tavitelných směsí**

Tavitelné směsi se obvykle připravují v kovových kotlích s pláštěm vyhřívaným vodou nebo parou, vybavených míchadlem. Tyto aparáty se vyprazdňují buď překlopením nebo ventilem na dně.

Ve Francii se připravují směsi s kyselinou pikrovou v dřevěné kádi, aby se zabránilo vzniku pikrátů. Přímá pára na vyhřívání se přivádí ebonitovou tryskou. Po promíchání obsahu se zastaví přívod páry a skleněným sifonem se dekantuje voda nad vrstvou nitrosloučeniny. Směs se vybírá dřevěnými vědry, v nichž masa za stálého míchání chladne. Kašovitá hmota se potom vysype na dřevěné lísky, kde úplně vychladne. Během chladnutí se míchání nepřerušuje, takže vznikají zrna průměru asi 10 mm.

Nezapomínejme, že aromatické nitrolátky jsou k nárazu a tření obvykle málo citlivé, avšak stávají se citlivějšími při zvýšené teplotě, když přecházejí v kapalnou fázi (o změnách citlivosti tritolu viz na str.131, I. díl). Používá-li se k tavení směsí mechanisovaného zařízení, musí být jeho konstrukce taková, aby vylučovala možnost tření a nárazu. Nejvhodnější je konvertor vyhříváný vodou nebo parou v plášti se zařízením pro vytahování míchadla. Po zvednutí míchadla se obsah vylíje skloněním nádoby.

Tavitelné směsi takového složení, které dává požadované body tání, se vybírají na základě thermické analýsy dvojsložkových a trojsložkových systémů. Thermickou analýsou se stanoví počátek a konec tuhnutí nebo tání směsi.

Zkoumá-li se možnost použít dané směsi k plnění munice, zjišťuje se změna teploty tání a tuhnutí při změně složení směsi a zjišťuje se, tvoří-li složky eutektické směsi nebo též molekulární sloučeniny. Dále se zjišťuje, je-li v kapalně fázi homogenní systém, tvoří-li se tuhé roztoky atd.

Přítomnost tuhých roztoků má vliv na homogenost masy a zabraňuje vzniku vnitřních dutin (lunkrů). Při příliš nízkém bodu tuhnutí eutektika (na př. pod 60 °C) může dojít k částečnému "vypocování" výbušiny v munici. Příliš vysoký bod tuhnutí znesnadňuje tavení a tím i plnění střely.

Literatura z oboru thermické analýsy směsí obsahuje publikace buď charakteru čistě theoretického, které mají vyjasnit tvorbu molekulárních sloučenin, tuhých roztoků a pod. (např. Kremannovy výzkumy, 1904 -1925), nebo též práce praktického rázu.

Práce praktického charakteru měly dvojí cíl:

1. Zjištění obsahu různých isomerů v produktech nitrace. K těmto pracím patří výzkumy Giuovy (1914 - 1917, 1933) z oboru systémů složených z

isomerů dinitrotoluenu a trinitrotoluenu. Pascal (1920) studoval systémy isomerů dinitronaftalenu a trinitronaftalenu, Andrews (1925) a Wyler (1932) systémy tvořené isomery dinitrobenzenu. Diagramy publikované těmito autory mohou sloužit při výzkumu složení produktů nitrace.

2. Objasnění, je-li směs daných látek vhodná k plnění munice nebo k výrobě nezamrzavých dynamitů. Rovněž termická analýza složek směsí, používaných v praxi, např. nitroglycerinu a centralitu, má podobný praktický účel, totiž vysvětlit vzájemné působení těchto látek a hlavně zjistit, dávají-li molekulární sloučeniny nebo tuhé roztoky.

Z výzkumů tohoto druhu znají praktický význam práce, které byly uvedeny v příslušných kapitolách tohoto díla. Popisují tyto směsi:

a) *Směsi obsahující aromatické trinitrosloučeniny:*

Jefremov a spolupracovníci (1916-1928, 1949) (systémy s tritolem, kyselinou pikrovou, trinitrokresolem, trinitroresorcinem, tetrylem, trinitroxylem atd.); Wogrinz a Vari (1919) (systémy s tritolem a kyselinou pikrovou); C. A. Taylor a Rinckenbach (1923) (systémy s tritolem, kyselinou pikrovou a tetrylem); Jovinet (1928) (systém kyselina pikrová - nitronaftalen); Hrynakowski a Kapuściński (1934) (systémy s tritolem a kyselinou pikrovou); Urbański a Kwiatkowski (1934) (systémy kyseliny pikrové s dinitronaftaleny).

b) *Směsi obsahující nitroglycerin:*

Tamburrini (1927), Kurita a Hagui (1929), Médard (1930-1931); Hackel (1936).

e) *Směsi obsahující pentrit:*

Urbański (1933-1936).

d) *Směsi obsahující hexogen:*

Urbański a Rabek - Gawrońska (1934).

Chajbašev a Boguš (1945) prostudovali trojné systémy, obsahující hexogen. Zjistili eutektické směsi tohoto složení:

1. 82 % *m*-dinitrobenzenu

9 % hexogenu

bod tání 80,5 °C

9 % trinitroxylenu

2. 74,5 % *m*-dinitrobenzenu

7 % hexogenu

bod tání 74,5 °C

18,5 % 1,8-dinitronaftalenu

e) *Směsi guanidinnitrátu, nitroguanidinu a dusičnanu amonného:*

Urbański a Skrzynecki (1936).

f) *Trojsložkové směsi anorganických dusičnanů:*

Urbański a Kolodziejczyk (1936) potvrdili existenci eutektické směsi tohoto složení :

66,5 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

21,0 %  $\text{NaNO}_3$  bod tuhnutí 118,5 °C

12,5 %  $\text{KNO}_3$

### **Flegmatisace tavitelných směsí**

Koncem XIX. století se zjistilo, že některé výbušiny jinak manipulačně bezpečné (na př. kyselina pikrová) jsou příliš citlivé k nárazu, kterému je výbušina vystavena při dopadu střely na tlustý pancéřový plech. Proto byly konány pokusy o zmenšení citlivosti flegmatisací trhaviny.

Ve Francii se kyselina pikrová, určená do protipancéřové munice, flegmatisovala parafinem. Používalo se směsi MP (melinite paraffiné), obsahující 88 % kyseliny pikrové a 12 % parafinu. Parafin kyselinu pikrovou značně znečitlivuje, takže směs je méně citlivá než tritol. Protože parafin se nerozpouští v roztavené kyselině pikrové, připravuje se směs tak, že se parafin roztaví v hliníkovém aparátu, vyhříváném na teplotu 100 °C, a vsypává se do něho práškovitá kyselina pikrová za stálého míchání dřevěnou kopistí. Tvoří se zrna, která se na stole rozměňují a několikrát protlačují sítem:

Parafin však není vhodným flegmatisačním prostředkem. Zjistilo se, že vyšší frakce ropy, mající konsistenci vosku a složené z polárnějších molekul, mají silnější působení v tom smyslu, že jimi lze znečitlivění dosáhnout při použití menšího množství flegmatisační látky. Menší obsah je výhodný, protože nadměrný přídavek flegmatisační látky zmenšuje účinnost výbušiny.

Lepším flegmatisačním prostředkem než parafin je i montánní vosk, jehož se hodně používá v Německu. Protipancéřové střelivo pro námořní

dělostřelectvo bylo před první světovou válkou i za války plněno tritolem, flegmatisovaným přídatkem 6 % montánního vosku.

Za druhé světové války se v Německu používalo do střel menších ráží (na př. 20 mm) pentritu, jehož citlivost byla snížena přídatkem 10% (někdy 5 nebo 15 %) montánního vosku.

Tritol nebo pentrit se s montánním voskem mísí pod vodou při teplotě nad bodem tání vosku (70 °C). U tritolu je třeba udržovat teplotu pod 80 °C, v případě pentritu se směs zahřívá na 95 °C: Během zahřívání se trhavina s horkou vodou a voskem energicky promíchává, aby flegmatisační látka utvořila dispersi. Potom se obsah za stálého míchání chladí na 30-35 °C. Zrna a krystaly výbušiny jsou obaleny vrstvou vosku, filtrací se zbaví vody a suší se při teplotě 60-65 °C. Podrobný popis flegmatisace pentritu je uveden na str.110 ve II. dílu.

Ve směsi obsažené flegmatisační látky typu vosků usnadňují lisování trhaviny, protože zmenšují tření mezi krystaly. Lze použít menšího lisovacího tlaku a dosáhnout větší hustoty směsi.

Jiným druhem látek zmenšujících citlivost jsou nevýbušné sloučeniny, které v roztaveném stavu jsou rozpouštědlem výbušiny. Pentrit se takto dá flegmatisovat např. pentaerythritetraacetátem, jak navrhli Bombrini, Parodi, Delfino (1937).

Urbańskim navržená flegmatisace pentritu nitronaftalenem je rovněž založena na částečné rozpustnosti pentritu. Směs pentritu s přídatkem 20% nitronaftalenu je k nárazu přibližně stejně citlivá jak tetryl a s přídatkem 40% nitronaftalenu má stejnou citlivost jako kyselina pikrová.

Zvláštní povahu mají flegmatisační látky chlorečnanových a chloristanových směsí výbušin, protože jsou zároveň palivem (hořlavou složkou) (podrobněji viz str. 200-201).

## **Polotavitelné a netavitelné trhaviny**

V první polovině XIX. století bylo zjištěno elementární složení kyseliny pikrové, která tehdy byla jedinou známou vysoce nitrovanou aromatickou sloučeninou. Zjistilo se, že neobsahuje dostatečné množství kyslíku k úplnému spálení, (na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O) a na základě nedostatečného obsahu kyslíku byla vyslovena mylná teorie, že tato látka sama není výbušinou. Soudilo se, že výbušinářských vlastností dosáhne teprve smíšením s okysličovadly, na př. chlorečnanem nebo dusičnanem sodným i draselným.



Tyto směsi se v praxi neuplatnily, protože kyselina pikrová s těmito solemi postupně reaguje, při čemž vznikají pikráty a uvolňuje se kyselina. Tvořící se pikráty jsou ve mí citlivé ke tření a k nárazu a uvolněná anorganická kyselina má korozivní účinek. Směsi s chlorečnanem se vyznačovaly mimořádnou citlivostí ke tření a nárazu, takže jejich praktická hodnota byla již od počátku pochybná. Doplnění kyslíku, nedostávajícího se aromatickým nitrosloučeninám přidávkem některých okysličovadel (na př. solí kyseliny dusičné), bylo realizováno tak, aby se mohlo směsi použít k různým účelům.

Míšením pikrátu amonného s dusičnanem amonným v poměru 72,5 : 27,5 připravil Čelcov (1886) stabilní, dobře skladovatelnou výbušinu, tzv. *gromoboj* nebo *maisit*. Stability se v této směsi dosáhne nahrazením kyseliny pikrové amonnou solí, tedy látkou zbavenou kyselých vlastností.

Čelcovova metoda byla v některých zemích zavedena i v poslední době. Používalo se výbušin, jejichž hlavní složkou byl pikrát amonný vedle dusičnanu amonného.

Zajímavé a slibné byly též zkoušky použití dusičnanu amonného jako složky trhavin. Byly konány pokusy o nahrazení dusičnanu draselného v černém prachu (k trhacím pracím) buď částečně, nebo úplně dusičnanem amonným. Rakousko používalo koncem XIX. stol. tohoto způsobu k plnění munice amonoledkovou směsí (tzv. *Ammonpulver M90, M96 a 15/85 mm*). Tyto směsi se však těžko přiváděly k detonaci.

Ohlsen a Norrbín doporučili jiné složení amonoledkových trhavin pro průmyslové účely.

S rozvojem chemického průmyslu se začalo používat jako složek trhavin aromatických nitrosloučenin typu tritolu. Předností tritolu ve srovnání s kyselinou pikrovou byla jeho mnohem menší reaktivita, protože tritol nemá kyselé vlastnosti. Směsi s tritolem a podobnými nitrosloučeninami se vyznačovaly dokonalou chemickou stabilitou.

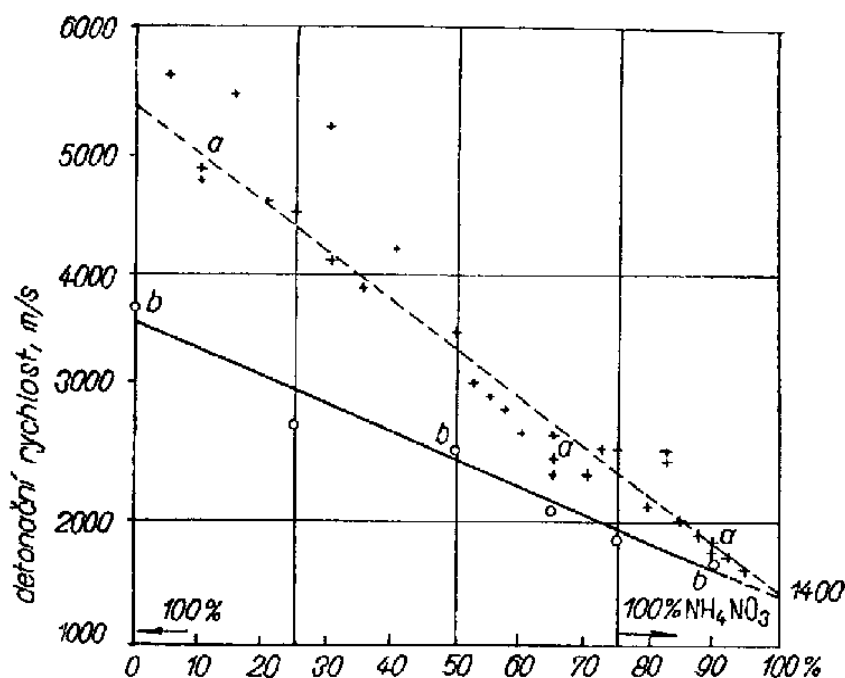
Zvláštní skupinu tvoří výbušné směsi s chlorečnanem draselným a sodným nebo chloristanem draselným a amonným. Směs těchto solí s jakoukoliv hořlavinou ve vhodném poměru je již výbušinou.

### **Směsi s dusičnany - hlavně s dusičnanem amonným**

Směsí aromatických nitrosloučenin s dusičnanem amonným se ve velkém rozsahu používalo za první světové války, kdy značná spotřeba trhavin nemohla být kryta výrobou tritolu, trinitronaftalenu, kyseliny pikrové, trinitroanisolu, trinitrofenetolu, dinitrobenzenu, hexylu atd.

Dusičnan amonný, který se v této době začal vyrábět ze vzdušného dusíku, byl nejdostupnější složkou. Byl žádoucí též proto, že při výbušném rozkladu

nedává tuhý zbytek a zajišťuje velký objem plynných produktů. Značnou závadou dusičnanu amonného je jeho hygroskopičnost. Protože však výbušná náplň je hermeticky uzavřena, není tato závada rozhodující.



Obr. 45. Závislost detonační rychlosti na složení směsi dusičnanu amonného s tetrylem a s kyselinou pikrovou (Laffitte a Parisot)

a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - tetryl, b)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - kyselina pikrová, ( $\Delta = 1$ ,  $\phi = 7,5$  mm) .

Výbušinářské vlastnosti směsí s dusičnanem amonným závisí zřejmě na obsahu oxydovadla v poměru k výbušině a hořlavině. Parisot a Laffitte (1939) zjistili, že výbušinářské vlastnosti směsí aromatických nitrosloúčenin s dusičnanem amonným se téměř lineárně mění se změnou složení systému. Graficky je závislost detonační rychlosti směsi tetrylu a kyseliny pikrové s dusičnanem amonným znázorněna na obr. 45. Lineární závislost pro směsi nitroškrobu s dusičnanem amonným nebo sodným (str. 194) zjistil též Urbaňski se spolupracovníky.

Směsi dusičnanu amonného s nitrosloúčeninami jsou k nárazu citlivější než samotná nitrosloúčenina, protože dochází ke tření mezi tvrdými krystaly dusičnanu amonného. Směs dusičnanu amonného s tritolem studoval Hackel roku 1937 (viz str. 192).

Nejvíce se rozšířila směs dusičnanu amonného s dinitronaftalenem v poměru, který dává úplný rozklad s nulovou kyslíkovou bilancí:

87,5 % dusičnanu  
amonného

12,5 % dinitronaftalenu

Touto směsí se plnila dělostřelecká munice za první světové války v Rusku, ve Francii (*schneiderite*) a v Itálii. V Polsku a v SSSR byla nazývána "šnajderyt".

Schneiderit hustoty  $1,30 \text{ g/cm}^3$  může detonovat rychlostí 3815 až 6840 m/s, podle velikosti částic a jakosti jejich promíchání. Používá se ho ve formě prášku lisovaného do munice s počínovou náloží z tritolu (trhavina SCPT Francie) nebo ve formě zrn vyrobených rozdrčením lisované desky. Zrna se sypala do střel a prostor mezi zrny se zaléval roztaveným tritolem. Tento druh výbušin byl ve Francii vyráběn pod značkou STF.

Jiná modifikace této trhaviny, používané v Rusku a ve Francii, měla toto složení :

78 % dusičnanu amonného

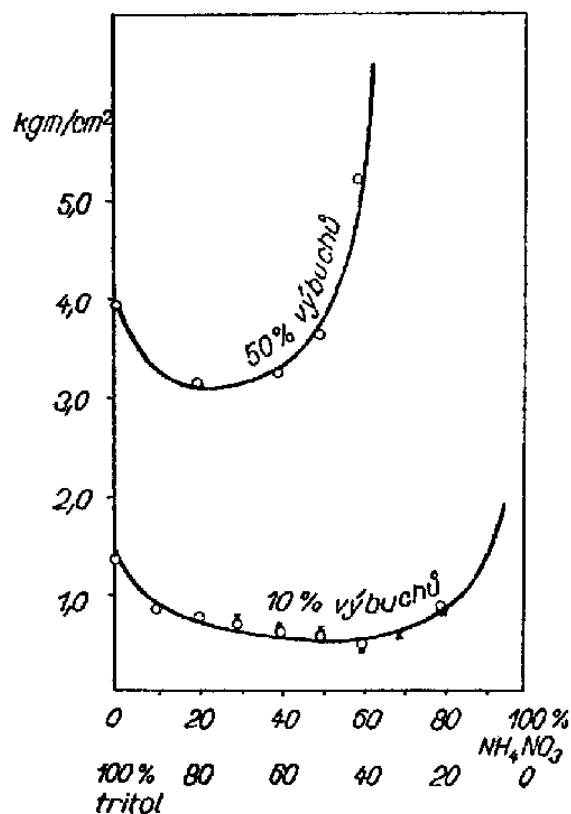
22 % dinitronaftalenu

Za druhé světové války se již těchto látek používalo jen omezeně, protože jsou málo výkonné. Byly nahrazovány obdobný Amatoly 50/50 a 60/40 se plní do munice místo *amatolu* 40/60 rovněž polotekuté, zahřáté nad bod tání tritolu.

Polotavitelné směsi, obsahující 40-60 % nitrosloučenin, mají po roztavení nitrosloučeniny tendenci rozvrstvovat se. Za druhé světové války se těmito látkami plnily velké letecké pumy. Rozvrstvování složek (klesání krystalů dusičnanu amonného ke dnu) se zabraňovalo přidávkem emulgátorů do směsi.

Směsi tritolu s dusičnanem amonným jsou k nárazu citlivější než sám tritol. Hackel (1937) zjistil (tab. 33 a obr.46), že směsi obsahující 30 - 60 % dusičnanu amonného mají stejnou citlivost jako kyselina pikrová. Směsi tohoto typu se nehodí do munice větších ráží a rychlostí, např. do protipancéřového střeliva.

Lité amatoly detonují snadněji než tritol ve stejném stavu. Původně se soudilo, že na detonační schopnost má vliv pouze velikost krystalů dusičnanu amonného a že tedy drobně rozemletý dusičnan amonný lze snadněji přivést k detonaci.



Obr. 46. Citlivost směsí tritolu s dusičnanem amonným k nárazu (J. Hackel). Jsou uvedeny křivky 10 %ní a 50 %ní pravděpodobnosti výbuchu

J. Hackel (1946) však vysvětlil, že ve snadno vybuchujících amatolech má význam též velikost krystalů ztuhlého tritolu a že detonační schopnost je tím větší, čím jemnější jsou krystaly (čili čím rychlejší bylo chlazení trhaviny).

Za druhé světové války se též používalo amatolů se zvýšeným účinkem, v nichž byla dusičnanu amonného nahrazena hexogenem. Z amatolů 50/50 vznikly tímto způsobem německé amatoly. Pro nedostatek tritolu se v amatolech 39 a 40 používalo dinitrobenzenu. (tab. 34).

Tabulka 33

**Citlivost směsí tritolu s dusičnanem amonným k nárazu (J. Hackel)**

Složení směsi		Práce nárazu kladiva 5 kg těžkého, dávající 10 % výbuchů, kgm/cm <sup>2</sup>
Tritol, %	Dusičnan amonný, %	
100	0	1,37
90	10	0,85
80	20	0,74
70	30	0,71
60	40	0,64
50	50	0,57
40	60	0,48
30	70	0,53
20	80	0,81
10	90	1,27

Tabulka 34

**Složení amatolů s hexogenem**

Složky	Amatol 39	Amatol 39a	Amatol 40
Tritol	50	-	-
Dinitrobenzen	-	50	50
Hexogen	5 - 10	15	10
Dusičnan amonný	40 - 45	35	40

Nedávno bylo navrženo použití směsí typu amatolů, částečně schopných lití, ve kterých je tritol nahrazen poměrně nízkotavitelnými estery kyseliny dusičné.

Na př. Médard (1954) navrhuje směs 62 % dusičnanu amonného a 38 % trimethylolpropantrinitrátu (díl II; str.115). Tato směs má vyrovnanou kyslíkovou bilanci. Náložka průměru 30 mm a hustoty 1,50 g/cm<sup>3</sup> detonuje rychlostí 6150 m/s. Při hustotě 1,10 g/cm<sup>3</sup> detonuje rychlostí 4230 m/s. Výduť v olověném bloku je 127,5, počítáme-li pro výduť vyvolanou detonací kyseliny pikrové hodnotu 100.

Citlivost k nárazu je velmi malá - menší než u tritolu.

Směsi 40 % dusičnanu amonného s 60 % trinitrátu lze tavit při 60 °C, a proto lze střely laborovat litím. Tavenina tuhne na hmotu o hustotě 1,36 g/cm<sup>3</sup> detonující rychlostí 5200 m/s.

Za první světové války se k plnění ručních granátů i k výrobě ženijních náloží z počátku používalo průmyslových trhavin - donaritu tohoto složení:

80 % dusičnanu  
amonného

12 % tritolu

4 % nitroglycerinu  
(želatinovaného  
nitrocelulosou)

4 % dřevné moučky

Tento materiál však je vlivem přítomného nitroglycerinu příliš citlivý k mechanickým impulsům (výbuch nastává nárazem kladiva 2 kg těžkého, dopadajícího z výšky 30 cm. Kast (1915) proto navrhl náhradní výbušinu, která dostala název *perdit*. Má toto složení:

72 % dusičnanu  
amonného

10 % chloristanu  
draselného

15 % kapalného  
dinitrotoluenu

3 % dřevné moučky

Perdit dává v olověném bloku výduť 380 cm<sup>3</sup>. Používalo se ho do konce války ve značném množství nejen do ručních granátů a v ženijním náloživu, ale i k plnění min s malou počáteční rychlostí (o průmyslových amonoledkových trhavinách bude pojednáno ve zvláštní kapitole).

Kromě trhavin s dusičnanem amonným byly důležité i směsi s jinými nitráty na př. směs, kterou se v Rusku za první světové války plnily ruční granáty. Měla toto složení:

60 % tritolu

35 %  
dusičnanu  
draselného

4 % dusičnanu  
amonného

V Anglii se za obou válek používalo tzv. *baratolu*, směsi tritolu a dusičnanu barnatého v poměru 40 : 60.

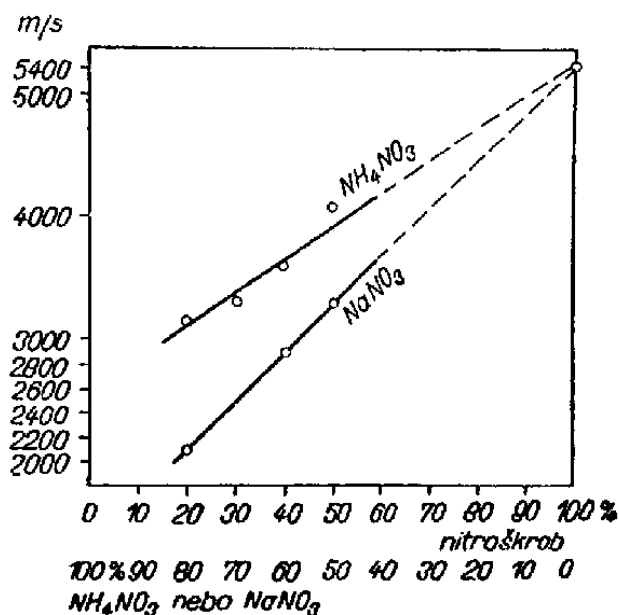
Určitý význam měla před první světovou válkou směs zvaná *macarit* podle Macara (1899), který navrhl její složení:

28 % tritolu

72 %  
dusičnanu  
olovnatého

Podobný materiál byl pod názvem *piombitto* zaveden v téže době v Itálii k plnění dělostřeleckých granátů.

V Americe se za první světové války plnily ruční granáty a minometné střelivo trhavinou Trojan Explosive, v níž byl výbušnou látkou nitroškrob.



Obr. 47. Detonační rychlost směsí nitroškrobu s dusičnanem amonným nebo dusičnanem sodným (podle Urbaňského)

Měla toto složení:

- 23 - 27 % nitroškrobu
- 31 - 35 % dusičnanu amonného
- 36 - 40 % dusičnanu sodného
- 1,5 - 2,5 % dřevného uhlí
- 0,5 - 1,5 % mazacího oleje
- 0,5 - 1,5 % uhličitanu vápenatého nebo kyslíčniku hořečnatého
- 0,2 - 0,4% difenylaminu
- 0 - 1,2 % vody

Tento materiál byl netavitelný, a proto se plnil pýchováním dřevěnou tyčí. Dalším granulovaným nitroškrobovým materiálem k plnění ručních granátů byl tzv. *grenite*, obsahující 97 % nitroškrobu, 1,5 % mazacího oleje a 1,5 % arabské gummy jako pojiva granulek.

Výbušinářské vlastnosti nitroškrobových směsí (s 12,7 % dusíku) s dusičnanem amonným nebo sodným prozkoumal Urbaňski se spolupracovníky (1938). Výsledky měření detonační rychlosti těchto směsí o hustotě  $1,0 \text{ g/cm}^3$  jsou uvedeny na obr. 47.

Souhlasí s Laffittovým pravidlem, že změnu detonační rychlosti v závislosti na složení směsi s dusičnanem amonným lze vyjádřit čarou blízkou se přímce.

Příkladem jiných netavitelných látek jsou *ammonity*, jejichž složení je uvedeno tab. 35.



**Složení amonitů**

Složky	H-1	H-8
Dusičnan amonný	50	50
Dusičnan draselný	-	25
Dusičnan vápenatý $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	15	-
Hexogen	25	15
Pentrit	10	10

Při nedostatku dusičnanu amonného používalo Německo (od roku 1944) k plnění munice litím směsí tritolu s 40% dusičnanu sodného a potom dokonce s 50-60 % chloridu sodného. Místo chloridu sodného se někdy používalo též křemičitanu sodného a draselného. Tímto způsobem se nezměnila spotřeba tritolu a současně byla ve směsích dodržena konsistence a hustota amatolu, takže se nemusela měnit konstrukce střeliva ani metody plnění. Těchto směsí se používalo současně s amatoly k plnění střel, pum a ručních granátů. Měly ovšem velmi malý účinek.

V Japonsku se vyráběla trhavina E, složená z 60 % trinitroanisolu a 40 % dusičnanu amonného. Plnily se jí pumy.

V Americe používali za druhé světové války směsí tritolu s pikrátem amonným, známé pod názvem *píkratol*. Byla to polotavitelná směs, která se do munice lila v polotekutém stavu za teploty nad bodem tání tritolu. Ztuhlá směs měla hustotu 1,62 g/cm<sup>3</sup>. Protože v Americe panoval názor, že pikrát amonný je výbušinou výjimečně málo citlivou k nárazu, plnilo se jím protipancéřové střelivo.

Japonci používali za druhé světové války různých sypkých směsí s pikrátem amonným, které většinou obsahovaly hliník, bude o nich pojednáno na str.199.

**Příprava netavitelných** (sykých) směsí s dusičnanem amonným se v podstatě neliší od výroby směsí průmyslových trhavin. Protože trhavin pro vojenské účely jsou k mechanickým popudům málo citlivé a přitom je nutné dosáhnout značné hustoty, používá se k míšení nejčastěji koloběhů.

Polotavitelné směsi se obvykle připravují v hnětácích. Nejdříve se zahřeje dusičnan amonný na 85-90 °C a přilije se roztavený tritol. Po promíchání se materiál v hnětáku ochladí, a tak vznikne promíchaná krystalická masa.

## Směsi s hliníkem a jinými kovy

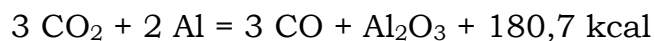
K výbušině se přidávají hořlaviny, které se spalují za uvolnění velkého množství tepla. Přídavek těchto látek je výhodný, i když často zhoršuje kyslíkovou bilanci. Zvětšuje totiž značně výbuchové teplo a zvyšuje teplotu zplodin výbuchového rozkladu.

Takovými hořlavinami mohou být kovy jako hořčík, hliník, zinek nebo křemík. Někdy se používá slitin typu ferrosilicia - siluminu a silicidu vápenatého. Použití hliníku jako složky výbušin navrhl po prvé Deissler (1897), Goldschmidt (1898) a Escales (1899). Kast (1902-1908) pak připravil vojenské trhavinu s obsahem hliníku.

Hořčík a zinek patří do skupiny snadno se oxydujících kovů, a proto jsou pro tyto účely nevhodné, neboť se oxydují při skladování směsi. Hořčík je kromě toho cennou složkou různých pyrotechnických složí (signalizačních, osvětlovacích), v nichž je těžko nahraditelný. Slitiny s křemíkem s výjimkou silicidu vápenatého se spalují obtížněji a jsou méně účinné. Největší použití má proto hliník a pak silicid vápenatý.

Původně se hliníku používalo ve formě drobného prášku (tzv. hliníkového bronzu). Později se zjistilo, že tak jemné rozptýlení není nutné a že lze dobrých výsledků dosáhnout i s hliníkem ve formě pilin, třísek a hlavně destiček. Takový, tvar je výhodnější, protože při menším celkovém povrchu probíhá oxydace hliníku během skladování trhaviny pomaleji.

V trhavinách, které nemají přebytek kyslíku, reaguje hliník hlavně s kyslíkem uhličitým (jako produktem výbušného rozkladu) podle rovnice



Tepelný efekt této reakce je tedy velký a silně se projevuje v celkové tepelné bilanci, kterou značně zvyšuje.

Z počátku se hliník přidával do směsí obsahujících okysličovadlo, např. dusičnan amonný, aby se tak dosáhlo výhodné kyslíkové bilance. Výbušiny tohoto druhu byly nazvány *amonaly*.

Byly obavy, že systém dusičnan amonný - hliník - nitrosloučenina (např. tritol) bude podléhat pomalému rozkladu. V skladovaném střelivu a pumách plněných těmito směsmi totiž někdy docházelo vlivem oxydace hliníku ke změnám. Trhavina obsahující oxydovaný hliník má menší účinek než týž materiál s kovovým hliníkem. Proto bylo zjištění příčin oxydace hliníku velmi

důležité. Zjistilo se však, že korose hliníku je způsobena přítomností nečistot v dusičnanu amonném, nikoliv samotným dusičnanem amonným. Chaylan (1948) totiž svými experimenty dokázal, že směsi čistého dusičnanu amonného, tritolu a hliníku jsou stabilní v rozmezí teplot od 60 do 95 °C a při 100 °C se po 1000 hodinách zahřívání uvolňuje sotva několik krychlových centimetrů plynu. Zjistilo se, že je nutno zabránit přítomnosti stop chloru v dusičnanu amonném, protože chlor může způsobit, že hliník reaguje už za normální teploty. Jiné vyhovující vysvětlení je založeno na elektrochemickém působení kovových stěn těla střely na hliník, což vyvolává korosi hliníku. Tvrdí se též, že hliník reaguje se slitinami mědi (str. 200).

Původně byly amonaly určeny pro odstřel v dolech. V Rakousku (1910) se např. používalo v dolech s nevýbušným prostředím amonalů tohoto složení:

80 - 90 %  
dusičnanu  
amonného  
  
4 - 6 % uhlí  
  
4 - 18 %  
hliníku

Brzy však byly amonaly v uhelných dolech zakázány a jejich použití bylo omezeno pouze na práce v lomech. K tomuto účelu se jich používalo za první světové války.

V Rusku a Anglii se vyráběl amonal tohoto složení:

65 %  
dusičnanu  
amonného  
  
15 % tritolu  
  
17 % hliníku  
  
3 % uhlí

Přídavek dřevného uhlí však byl zbytečný. Ruské miny byly v první světové válce plněny amonaly bez obsahu uhlí:

76,5 % a 68 %  
dusičnanu  
amonného  
  
16,0 % a 15 %  
tritolu

7,5 % a 17 %  
hliníku

Počínové nálože k iniciaci schneideritu v ruském střelivu byly plněny směsí tohoto složení:

65 %  
dusičnanu  
amonného

15 % tritolu

20 % hliníku

V Rakousku se ještě před rokem 1914 (podle Förge, 1917) plnily dělostřelecké granáty tzv. *T-ammonalem*, vyráběným továrnou G. Roth ve Felixdorfu.

Trhavina měla toto složení:

46 %  
dusičnanu  
amonného

30 % tritolu

23 % hliníku

2 % červeného  
uhlí

Kast (1921) uvádí pro tuto trhavinu tyto charakteristiky :

výbuchové teplo	1465 kcal/kg,
specifický objem plynu, $V_0$	605 l/kg
výbuchová teplota, t	4050 °C
síla, f	9900
detonační rychlost v kovové trubce při hustotě 1,62 g/cm <sup>3</sup>	5650 m/s,
výduť v olověném bloku	470 cm <sup>3</sup>

V Německu se trhavinou "Deutscher Ammonal" plnilo střelivo velkého kalibru. Různých amonalů se ve značné míře používalo i v Itálii a v menším rozsahu také ve Francii k plnění min. Složení těchto trhavin je uvedeno v tab. 36.

**Složení amonalů**

Složka	Italské amonaly			Francouzský	Anglický	Německý
	Nitramit	Echo	Belgický Sabulite			
Dusičnan amonný	72	62	78	65	64	54
Tritol	-	-	8	15	15	30
Nitrocelulosa	-	5,5	-	-	-	-
Parafín	6	-	-	-	-	-
Živočišný tuk	-	7,5	-	-	-	-
Dřevné uhlí	-	-	-	10	3	-
Hliník	22	25	-	-	18	16
Silicid vápenatý	-	-	14	10	-	-

Amonaly bez tritolu nebo s menším množstvím této složky se obtížně přivádějí k detonaci, a proto se jich nepoužívalo lisovaných, nýbrž plnily se do střel pěchováním na poměrně malou hustotu. Proto bylo jejich použití omezeno na střely s malou počáteční rychlostí. Střely s velkou počáteční rychlostí se plnily lisováním amonalu bohatého na tritol (toluamonalu, německého amonalu). Amonaly byly zavedeny také tam, kde se vyžadovala vysoká brisance, na př. u torped.

Jiného druhu trhaviny s obsahem hliníku používali Němci za první světové války k plnění ručních granátů (t. zv. "Mischpulver"). Byla to směs černého prachu s chloristanem draselným a hliníkem. Měla toto složení :

83 % černého prachu

12 % chloristanu  
draselného

5 % hliníku

Protože tato směs obsahovala perchlorát a hliník, měla vlastnosti trhaviny.

V Anglii se miny plnily také perchlorátovým amonalem, který měl toto složení :

78 % chloristanu  
amonného

16 % parafinu

6 % hliníku

Použití amonalů se po první světové válce omezilo pouze na lomy. Uhelné doly jich nepoužívalo vzhledem k nebezpečí, které způsobuje obsah kovového hliníku v trhavině (vysoká výbuchová teplota).

Za druhé světové války se opět plně uplatnil hliník pro vojenské účely. Německé námořní miny a torpeda byly plněny tavitelnou směsí hexylu a tritolu s přídavkem 10-25 % kovového hliníku (tzv. *trial*).

Tritol byl zčásti nahrazován dinitronaftalenem ve směsi *KMA*. Hexyl byl nahrazován dinitrodifenylaminem, čímž vznikla tavitelná směs *S-6* (tab. 37).

Tabulka 37

#### Složení směsi *KMA* a *S-6*

Složka	<i>KMA</i>	<i>S-6</i>	Modifikovaný
			<i>S-6</i>
Tritol	40	40	30
Dinitronaftalen	20	-	-
Hexyl	30	30	30 - 35
Dinitrodifenylamin	-	20	15 - 20
Hliník	10	10	15 - 25

Ve druhé polovině druhé světové války se pro nedostatek nitrosloučenin začalo používat náhradní tavitelné směsi typu *S*, jejíž složení je uvedeno v tab. 38.

**Složení náhradních směsí typu S**

Složka	S 16	S 19 (modifi- kovaný)	S 22 (s hexo- genem)	S 22 (s hexy-lem)	S 26
Dusičnan amonný	32	55	44	44	55
Dusičnan sodný	6 - 8	9	9	9	9
Dusičnan draselný	0 - 2	4,2	3	3	4,2
Ethylendiamindinitrát (sůl-PH)	10	-	14	14	-
Močovina	-	1,8	-	-	1,8
Hexyl	-	-	-	15	15
Hexogen	10	15	15	-	-
Hliník	40	15	15	15	15

Střely V2 se plnily směsí tritolu, hexogenu a hliníku - tzv. *trialenem*. Jiná výbušina - *hexal* - měla toto složení:

71 % hexogenu

4 % montánního vosku

25 % hliníku

Lisovaná tělíska tohoto materiálu se sypala do těla střely a prostor mezi nimi se zaléval tavitelnou směsí, na příklad *KMA*.

V Japonsku se k plnění střel se zápalnými vlastnostmi používalo tavitelné směsí 60% trinitroanisolu a 40% hliníku. Ztuhlá směs měla hustotu 1,90 g/cm<sup>3</sup>.

Trhavina *E-4*, netavitelná amonoledková směs s hliníkem, měla toto složení:

44 % dusičnanu amonného

10 % dusičnanu sodného

2 % močoviny

30 % hliníku

14 % hexylu

Japonci za druhé světové války používali směsi s hliníkem nebo ferrosiliciem. V tab. 39 je uvedeno několik příkladů podobných směsí.

Tabulka 39

### Směsi s hliníkem a ferrosiliciem

Označení	Složka								
	Dusičnan amonný	Chloristan amonný	Pikrát amonný	Hliník	Ferrosilicium	Dřevná moučka	Mazací olej	Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s
<i>Typ 88 Ko</i>	-	75	-	-	16	6	3	1,05	3800
<i>Typ 4, Mk 5, K 5</i>	29	55	-	-	10	5	1	1,05	
<i>Typ 1, Mk 1, P 1</i>	-	-	81	16	-	2	1	1,16	4280
<i>Typ 1, Mk 6, P 6</i>	-	-	86	-	11	2	1	1,13	4620

Kromě hliníku, silicidu vápenatého a ferrosilicia byl doporučen též křemík. Sartorius (1952) uvádí srovnávací hodnoty o vlivu přídavku těchto sloučenin na účinnost (tab. 40). Účinnost je zde vyjádřena poměrnou výdutí v oloveném bloku za předpokladu, že kyselině pikrové odpovídá hodnota 100.



**Vliv složek směsi na její výbušnářské vlastnosti**

Složka	Samotná výbušina	Směs s přídavkem		
		10 % křemíku	10 % ferrosilicia	10 % silicidu vápenatého
Pentrit	146	152	148	146
Hexogen	135	143	141	140
Kyselina pikrová	100	108	102	106
Tritol	94	93	94,5	96

Vysvětlilo se dále, že zvětšení výdutě olověného bloku po přídavku křemíku odpovídá 1/2 - 2/3 zvětšení výdutě, způsobené přídavkem hliníku.

**Příprava směsi typu S.** Uvádíme jako příklad popis přípravy směsi S-16. Aparát z nerezavějící oceli, obsahu 500 kg, je vybaven míchadlem a vyhříván parou na 118 °C. Nejdříve se připraví 250 kg směsi postupným vsypáváním dávek těchto složek :

50 kg  
ethylendiamindinitrátu

30 kg dusičnanu sodného

10 kg dusičnanu  
draselného

160 kg dusičnanu  
amonného

Složky se zvolna sypou po dávkách tak, aby se směs mohla vždy ohřát před nasypáním nové dávky. Je nutno dbát, aby teplota neklesla pod 90 °C, protože by roztavení masy trvalo příliš dlouho.

Po vsypání všech složek se teplota zvýší na 113-115 °C. Směs roztaje při této teplotě za 20 minut na čirou kapalinu. Zůstává-li kapalina kalná, je nutné další zahřívání a míchání.

Po roztavení se směs nechá 5 minut v klidu a potom se obsah ventilem na dně vypustí do podstavené nádoby. Do ní se přidá 200 kg hliníkového

prášku a 50 kg hexogenu. Teplota se sníží, avšak nesmí klesnout pod 100 °C. Obsah kotle se pak 10 minut vyhřívá na 113 °C za míchání.

Promíchaná směs se nalévá přímo do střel nebo na lísky, kde tuhne ve vrstvě asi 2 cm tlusté. Masa se pak láme na kousky, kterými se plní střelivo, a volný prostor se zalévá čerstvým materiálem nebo tritolem, po případě taveninou tritolu s hexogenem.

Protože směs je velmi hygroskopická, musí se chránit před atmosférickou vlhkostí. Při tavení je nutno zabránit styku směsi s mosazí a jinými slitinami mědi, protože reagují s kovovým hliníkem. Z aparátů se musí každých 24 hodin vodou odplavovat zbytky materiálu.

## **Směsi s chlorečnany a chloristany**

### **Směsi s chlorečnanem draselným a sodným**

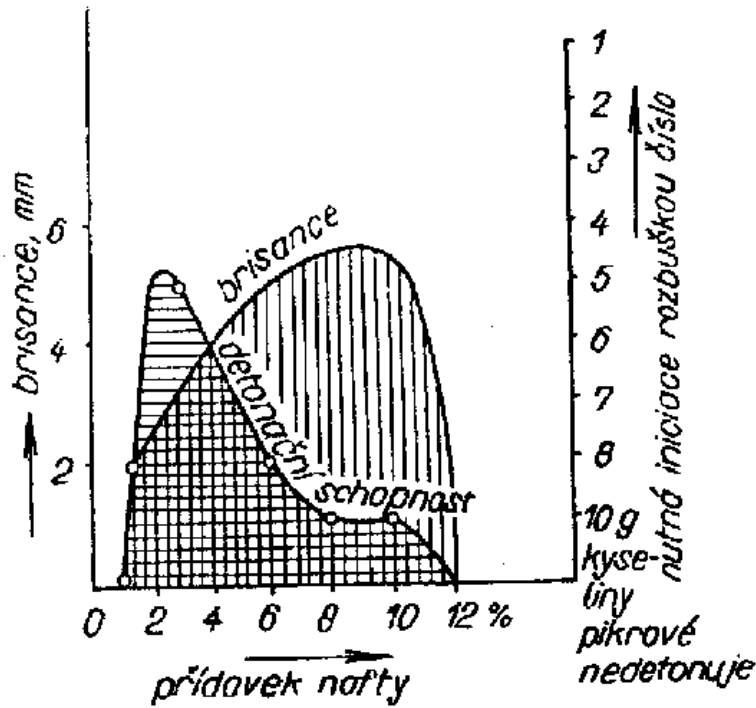
Již roku 1818 doporučil Berthollet nahradit dusičnan draselný v černém prachu chlorečnanem draselným, který po prvé připravil roku 1786. Tak vznikl bílý prach, který byl směsí chlorečnanu draselného s cukrem. Zjistilo se však, že tato směs je neobyčejně citlivá ke tření a nárazu, takže její příprava i používání je velmi nebezpečné. Další experimenty dokázaly, že čistý chlorečnan draselný není výbušinou, stačí však přídavek jakékoliv hořlaviny, na př. cukru, mouky nebo hliníku, aby vznikla výbušina velmi citlivá k mechanickým popudům, hlavně ke tření. V historii výbušin je známa katastrofa z roku 1890 v továrně na chlorečnan draselný ve St. Helens u Liverpoolu. Požár zachvátil sklad, ve kterém byly sudy s chlorečnanem draselným v množství asi 150 tun. Z počátku skladiště hořelo a pak po určité době došlo k výbuchu. Výbuch byl pravděpodobně způsoben tím, že část chlorečnanu draselného se při požáru roztavila a roztavená sůl utvořila s dřevem sudů směs, která za vysoké teploty explodovala.

Pokrokem v oboru chlorátových trhavin byl návrh Streetův (1897-1898). K chlorečnanu draselnému se přidal rostlinný olej, tuky nebo minerální oleje, v nichž se rozpouštěly aromatické nitrosloučeniny. Zvláště výhodná se ukázala příměs ricinového oleje. Olej a tuky zmenšují citlivost trhavin ke tření i k nárazu. Vlivem přítomnosti olejovitých složek měly takto připravené trhaviny mírně plastickou konsistenci.

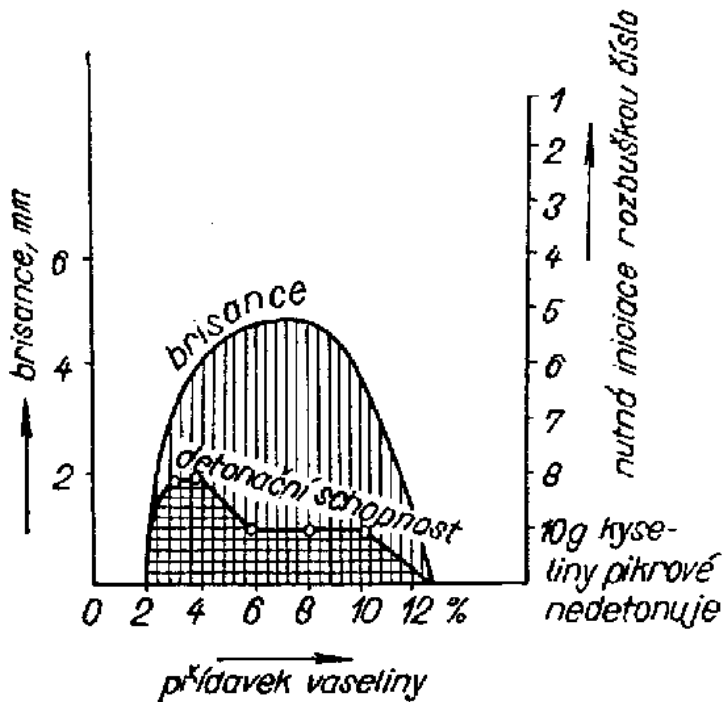
V Chemisch Technische Reichsanstalt (1929) byl soustavně studován vliv přídavku různých organických látek k chlorečnanu draselnému na detonační schopnost těchto směsí a na jejich brisanci. Výsledky studia směsí chlorečnanu draselného s naftou, vaselinou a nitrobenzenem jsou uvedeny na obr. 48, 49 a 50. Jak se dalo očekávat, dávají nejsilnější a nejsnadnější detonaci směsi s nitrobenzenem. Směsi s naftou nebo vaselinou mají účinek podobný. Směsi s malým obsahem nafty (2 - 4 %) detonují snadněji než při stejném obsahu vazeliny. Snadnost detonace směsi, obsahující větší

množství nafty nebo vazeliny (např. 8 - 10 %), je však prakticky stejná.

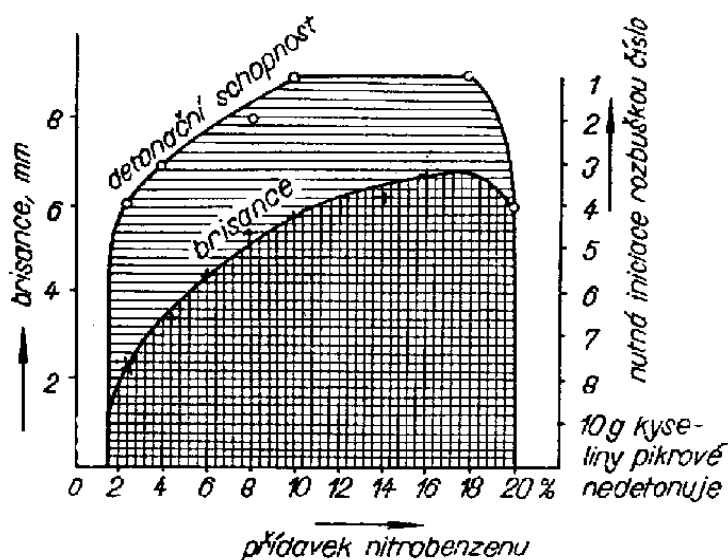
Grafická znázornění pro směsi s parafinovým olejem jsou jako u směsí s naftou. Směsi s parafinem, mající bod tání 52 °C, jsou podobné směsím s vazelinou.



Obr. 48. Výbušinářské vlastnosti směsi chlorečnanu draselného s naftou



Obr. 49. Výbušinářské vlastnosti směsi chlorečnanu draselného s vazelinou



Obr. 50. Výbušná vlastnosti směsi chlorečnanu draselného s nitrobenzenem

Blinov (1935) konal další systematické pokusy, týkající se vlivu flegmatizačního prostředku na citlivost směsi s chlorečnanem draselným k nárazu. Studoval směsi složené z 92 %  $\text{KClO}_3$  a 8 % kapalné flegmatizující sloučeniny nebo z 85 %  $\text{KClO}_3$  a 15 % tuhé flegmatizační látky. Pro flegmatizační kapaliny se zjistilo, že citlivost směsi k nárazu nezávisí na viskozitě kapaliny. Blinov vysvětlil, že podobné sloučeniny mají tím větší flegmatizační účinek, čím kratší je jejich uhlíkový řetězec. Zřejmé je to z příkladu uvedeného v tab. 41. Větší plasticita tuhé látky zmenšuje citlivost. Tento závěr vyplývá ze srovnání flegmatizačního působení vaseliny a parafinu.

Tabulka 41

### Flegmatizační působení různých sloučenin

Flegmatizační látka	Citlivost k nárazu, cm
Kyselina máselná	50
Kyselina valerová	45
Kyselina stearová	20
Kyselina olejová	12
Vaselina	55
Parafin	26

Chlorečnan draselný lze nahradit lacinějším a dostupnějším chlorečnanem sodným. Chlorečnan sodný je však poněkud hygroskopický, a proto se ho jako složky trhavin mnohem méně používá.

Vadou směsí s chlorečnanem (hlavně s chlorečnanem sodným) je to, že se při skladování slepují a tvrdnou a ztvrdlá výbušina pak obtížně detonuje. Některé složky např. vaselina a parafin podporují slepování. Tomu se zabraňuje přimíšením takových složek, jejichž přídavek udržuje poměrně malou hustotu trhaviny (je to na př. dřevná nebo korková moučka). Obširné práce v tomto směru vykonal Špitalskij v SSSR (1925). Nejúčinněji se zabraňuje stmelování chlorečnanových trhavin granulováním při výrobě. Proto se do směsí přidávají různé pryskyřice, třeba kalafuna nebo vosky (na př. karnaubský). Vlhká masa se protlačuje sítím a suší se. Vzniklá zrna se pak třídí od prachu proséváním.

Trhaviny tohoto typu se vyráběly v Chedde ve Francii, z čehož vznikl souhrnný název těchto látek *cheddite*. Z počátku byly navrženy k použití v dolech, protože však nejsou dosti bezpečné v přítomnosti methanu a uhelného prachu, byly postupně vytlačeny jinými látkami (str. 228)

Nejčastěji vyráběné cheddity pro vojenské účely měly složení uvedené v tab. 42.

První tři typy chedditů byly ve Francii zavedeny za první světové války pro plnění různých ručních granátů, střeliv a s malou počáteční rychlostí a k výrobě ženijních náložek.

### Složení chedditů

Tabulka 42

Složka	Název			
	<i>Explosif O č. 1. Typ 60 bis</i>	<i>Explosif O č. 2 modifikovaný</i>	<i>Typ O č. 6 B</i>	<i>Explosif S</i>
Chlorečnan draselný	80	79	90	-
Chlorečnan sodný	-	-	-	90
Dinitronaftalen	2	15	-	-
Nitronaftalen	13	1	-	-
Ricinový olej	5	5	-	-
Vaselina	-	-	3	3
Parafin	-	-	7	7

Cheddit typu O č. 6B byl náhradním materiálem za první dva, když byl ve Francii nedostatek nitrosloučenin. Vyráběl se též z chlorečnanem sodným místo draselným (*explosif S*).

Kast (1921) uvádí tyto charakteristiky chedditu typu O č. 2, modifikovaného:

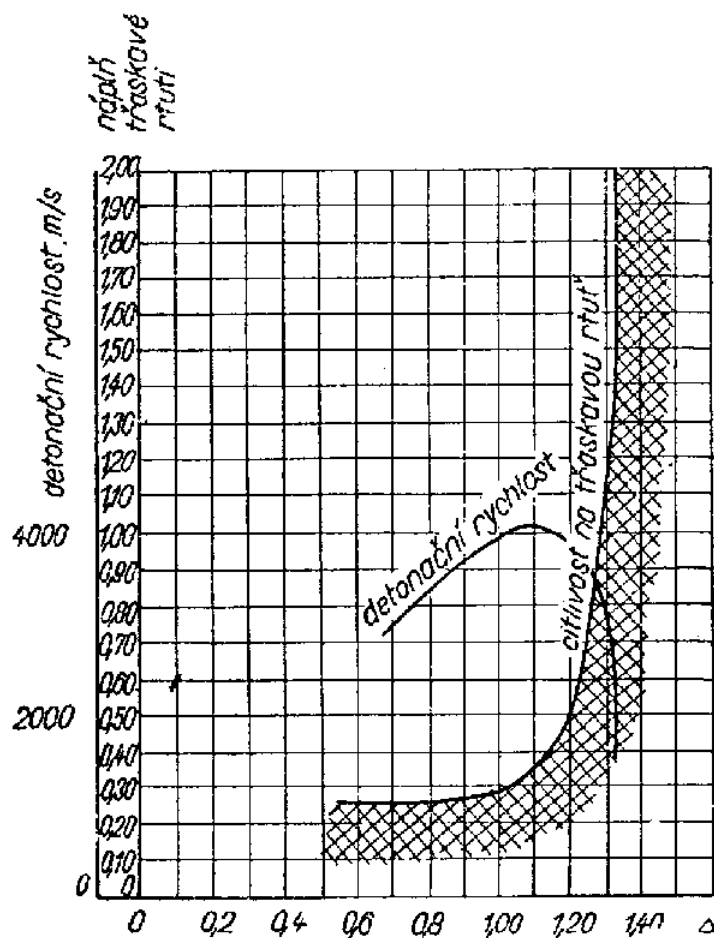
sypná váha	1,15 g/cm <sup>3</sup>
výbuchové teplo	1185 kcal/kg
specifický objem plynů, V <sub>0</sub>	337 l/kg
výbuchová teplota t, asi	4500 °C
síla, f	6090
detonační rychlost při hustotě 1,3 g/cm <sup>3</sup>	3000 m/s
při hustotě 1,5 g/cm <sup>3</sup>	4000 m/s
výduť v olověném bloku	255 cm <sup>3</sup>
citlivost k nárazu závažím 2 kg těžkým výška	30 cm

Cheddit typu O č. 6 B se detonační rychlostí jen nepatrně liší od prve uvedeného typu, ačkoliv neobsahuje tritol. Detonační rychlost při hustotě 1,4 g/cm<sup>3</sup> je 3500 m/s.

Chlorečnanové trhaviny lze snadno lisovat na hustotu 1,9 g/cm<sup>3</sup>. Při tak velké hustotě však již obtížně detonují. Dautriche uvádí diagram (obr. 51 ), na němž je znázorněna změna detonační rychlosti a množství k detonaci potřebné třaskavé rtuti v závislosti na hustotě.

Charakteristické pro chlorečnanové trhaviny je malé množství plynných produktů při výbuchu, což je způsobeno tvorbou značného množství chloridu draselného. Proto je síla f při výbuchu poměrně malá (malý objem plynu není kompenzován vysokou teplotou).

Výduť v olověném bloku tedy není značná. Cheddity bez nitrolátek - typ O č. 6 a S dávají ještě menší výduť v olověném bloku, a to 180-200 cm<sup>3</sup>.



Obr. 51. Závislost detonační rychlosti a iniciovatelnosti chlorečnanové trhaviny třaskavou rtuť při různé hustotě.

Některé chlorečnanové trhaviny, přivedené k detonaci ve volném prostoru, nepřenášejí detonaci z jedné náložky na druhou, čímž se liší od dynamitů a amonoledkových trhavin. Jinak se však chovají v uzavřeném prostoru. Přeskok detonace zde bývá lepší (na větší vzdálenost) než u amonoledkových trhavin. Urbaňski (1926) vysvětlil, že náložky *miedziankitu* (po 100 g, průměru 30 mm) dávají přeskok detonace v pokusném moždíři na vzdálenost převyšující 30 cm.

Hlavní závady chlorečnanových trhavin - citlivost ke tření a nárazu a ke stmelování během skladování - odstranil Sprengel (1871-1873) tím, že míchal složky přímo před použitím. Hořlavá složka výbušin měla kapalnou konzistenci, aby bylo míchání snadnější. Tímto způsobem vznikla trhavina *rackarock*, složená z chlorečnanu draselného a nitrobenzenu, jež měla velký význam při stavebních pracích na konci XIX. a na začátku XX. století, hlavně v Rusku a v Americe.

Pokrokem bylo vypracování (Laszczyński, 1909-1910) složení a způsobu výroby trhaviny *miedziankitu*, obsahujícího 90 % chlorečnanu draselného a 10 % nafty. Podle vy nálezce se připravoval tak, že se do obalu náložky vsypával chlorečnan draselný a v této bezpečné formě se dopravoval. V místě

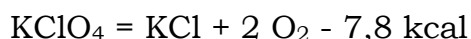
trhacích prací se těsně před použitím náložka ponořila na určitou dobu do nafty. Miedziankit se v továrnách připravoval též hotový. V tomto případě se z bezpečnostních důvodů v železniční dopravě používalo nafty s bodem vznětu nad 30 °C. Detonační rychlost miedziankitu o hustotě 1,7 g/cm<sup>3</sup> v kovové trubce je podle Urbaňského (1926) 3000 m/s.

Miedziankit byl v Německu a v Rusku jednou z nejpopulárnějších trhavin v civilní technice, používanou před první světovou válkou i po válce. Zvláště velký význam měl za první světové války, kdy byly soli kyseliny dusičné, tedy i dusičnan amonný, rezervovány jen k vojenským účelům.

Jednou ze základních vlastností chlorečnanových trhavin je to, že k chlorečnanové směsi se nesmějí přidávat amonné soli, na př. dusičnan amonný. Totéž platí pro amonoletkové trhavin, které nesmějí obsahovat chlorečnany. Při skladování takových směsí by totiž podvojným rozkladem mohl vzniknout chlorečnan amonný (str. 265, II. díl), který je nestabilní a samovolně se rozkládá. Mezi patenty z období let 1880 - 1895 je z oboru výbušin mnoho takových, které navrhují používání chlorečnanu amonného nebo směsi chlorečnanu amonného s chlorečnanem draselným nebo sodným. Četné případy samovolného rozkladu těchto trhavin však odůvodnily nepřipustnost používání směsí obsahujících chlorečnany vedle amonných solí (na př. Hantke, 1937).

### **Směsi s chloristanem draselným a amonným**

Chloristan draselný, podobně jako chlorečnan draselný, není v čistém stavu výbušinou, zejména proto, že rozklad chloristanu draselného má endothermní charakter :



Chloristan draselný dává s nevýbušnými hořlavinami směsi poměrně těžko detonující. Např. směs chloristanu draselného s parafinem v poměru 85 : 15 dává v oloveném bloku výduť sotva 60 cm<sup>3</sup>, kdežto podobná směs s chlorečnanem draselným dává výduť 200 cm<sup>3</sup>. Větší obsah kyslíku v chloristanu draselném a menší množství chloridu draselného, vznikajícího při rozkladu, umožňuje přípravu směsí, které jsou o 10-15% účinnější než směsi chlorečnanové. Citlivost chloristanových směsí ke tření a k nárazu je menší než citlivost směsí chlorečnanových a teplota vzbuchu je vyšší.

Přes tyto výhody se směsí, jejichž hlavní složkou je chloristan draselný, používá zřídka, protože chloristan draselný je drahý. Vliv má též jeho poměrně malá detonační schopnost. Chloristanu draselného se proto často používá jako přídatku k amonoletkovým trhavinám (str. 243 a 244).

Jinou složkou perchlorátových trhavin je chloristan amonný, který se od chlorečnanu amonného liší hlavně tím, že je stabilní. V čistém stavu je



podobně jako dusičnan amonný výbušinou, čímž se liší od chloristanu draselného. Větší specifická váha chloristanu amonného způsobuje, že trhavin s příměsí této látky mají větší brisanci než obdobné trhavin amonoledkové. Ve srovnání s chlorečnanovými trhavinami jsou citlivější ke tření, k nárazu i k zahřívání a teplota vzbuchu je nižší. Výbuchovým rozkladem může vznikat chlorovodík, což je v průmyslových trhavinách nežádoucí.

Používání chloristanu draselného místo chlorečnanu doporučil již roku 1865 Nisser. Chloristan amonný jako složku trhavin navrhl Alfred Nobel roku 1888 a, trhavin s chloristanem amonným jako hlavní složkou doporučil Avisi (1895). Hlavně z Belgie byly rozšířeny průmyslové trhavin s chloristanem amonným, tzv. *yonckity*, které byly připraveny Yonckem (1899 -1943, str. 224 a 249). Francouzi vyráběli též cheddity s chloristanem amonným místo chlorečnanu draselného.

Chloristanovými cheddity se ve Francii a v Itálii plnilo za první světové války střelivo s malou počáteční rychlostí (minometné střelivo, letecké pumy a pod.). Z počátku to byly trhavin typu cheditů s obsahem dinitrotoluen (typ B a C). Později byl pro nedostatek nitrosloúčenin hořlavou složkou parafin. Vznikly tak trhavin 86/14, 90/10 a E (tab. 43).

Tabulka 43

### Složení cheditů

Složka	<i>Typ B</i>	<i>Typ C</i>	<i>Typ P</i>	<i>Ch neboli 86/14</i>	<i>90/10</i>	<i>E</i>
Chloristan amonný	82	50	61,5	86	90	92
Dusičnan sodný	-	30	30	-	-	-
Dinitrotoluen	13	15	-	-	-	-
Ricinový olej	5	5	-	-	-	-
Parafin	-	-	8,5	14	10	8

Chloristanové průmyslové trhavin (str. 224, 228, 242) i technologické postupy výroby chlorečnanových trhavin budou probrány v dalších kapitolách (str. 271).

V poslední době nabývají stále většího významu jako hnací náplně raket směsi chloristanu draselného resp. amonného s plastickými hmotami (na př. s polymethylmethakrylátem nebo s tzv. thiokolovým kaučukem). Pojednáno o nich bude na str. 407.

# Plastické trhaviny

Plastickými trhavinami jsou dynamity, tedy výbušiny bohaté na kapalnou složku - nitroglycerin. Již první hlinkový dynamit, obsahující 75 % nitroglycerinu a 25 % křemeliny, měl pro velký obsah kapalné složky plastickou konsistenci.

Plastickou masou je trhací želatina, skládající se z 92 - 94 % nitroglycerinu a 6 - 8 % kolodiové bavlny (velké viskozity). Trhací želatina je velmi elastická, ztrácí však elasticitu a stává se pouze plastickou teprve při zahřátí na teplotu kolem 40 °C nebo vyšší, podle druhu a obsahu nitrocelulosy. V SSSR byl vypracován nový druh dynamitů. Plasticity bylo dosaženo rozpuštěním jednoho dílu polymethylmethakrylátu v 20 - 40 dílech nitroglycerinu (str. 246).

Trhací želatiny se dnes používá pouze v civilní praxi, stejně jako dynamitu. Z počátku se jí používalo k vojenským účelům tam, kde střely neměly velkou počáteční rychlost, ale brzy se zjistilo, že střely plněné nitroglycerinovými trhavinami mohou explodovat v hlavní děla.

Ruské letectvo mělo za první světové války pumy s náplní typu trhací želatiny.

Dynamitů k vojenským účelům používaly nejdéle ženijní jednotky. Nevýhodou tohoto typu trhaviny je jejich omezená chemická stabilita. Proto byly nahrazeny trhavinami, které se během skladování nemění (aromatickými nitrolátkami).

Plasticita trhaviny je důležitá pro praktické použití, na př. k ničení některých objektů. Roztříštění ocelové traversy nebo vyhození stěny nebo balvanu je snadněji proveditelné plastickou trhavinou, která se může lépe formovat podle tvaru objektu. Protože manipulace s trhací želatinou není zcela bezpečná a kromě toho elasticita masy rovněž znesnadňuje její formování, byly hledány plastické materiály z jiných látek. Vznikly tak směsi, v nichž je plastifikátorem roztok kolodiové bavlny v kapalných aromatických sloučeninách. Takovou látkou byl např. *plastrotyl*, navržený Bichelem (1906), který má toto složení:

86 % tritolu

10 % kapalného dinitrotoluenu (bod tuhnutí 20 - 25 °C)

0,3 % kolodiové bavlny

3,7 % terpentinu

Dále to byla perchlorátová plastická trhavina *territ*, připravená Nauckhoffem (1909), mající toto složení:

43 % chloristanu amonného

28 % dusičnanu sodného

27,8 % tritolu a dinitrotoluenu

1,2 % kolodiové bavlny

Podle Kasta (1921) má *territ* tyto charakteristiky:

hustota 1,67 (max. 2,15) g/cm<sup>3</sup>

detonační rychlost 4700 m/s

výduť v olověném bloku 340 cm<sup>3</sup>

citlivost k nárazu závažím 2 kg těžkým  
výška 20 cm

Plastrotyl a *territ* se poměrně obtížně přiváděly k detonaci, což bylo způsobeno hlavně jejich velkou hustotou. Proto se do těchto směsí přidával nitroglycerin, čímž se však zvýšila citlivost směsi k nárazu.

Stettbacher navrhl roku 1929 směs pentritu s nitroglycerinem pod názvem *pentritit*. Tyto směsi mohou mít plastickou konsistenci, použije-li se správného množství nitroglycerinu a pentritu s vhodnou velikostí krystalů a promíchají-li se dokonale obě složky. Stettbacher doporučuje toto složení:

10 - 70 % pentritu

90 - 30 %  
nitroglycerinu

U směsí bohatých na nitroglycerin se dosáhne plasticity přidávkem kolodiové bavlny.

Stettbacher v pozdějších pracích propracoval použití *pentrititů* jako trhavin nahrazujících dynamit. Navrhuje na př. toto složení:

50 % pentritu

46 % nitroglycerinu

4 % kolodiové bavlny

Stettbacherovy návrhy byly ostře kritisovány Naoumem (1930), který zdůrazňuje bezúčelnost nahrazování dynamitu směsmi toho druhu. Upozorňuje na ekonomické důvody, protože pentrit je nepoměrně dražší než nitroglycerin a pentrit nemůže nahradit dynamit jako průmyslovou trhavinu.

V Chemisch Technische Reichsanstalt (1929) byly na základě první Stettbacherovy publikace zkoumány vlastnosti směsi pentritu s nitroglycerinem. Bylo dokázáno, že ze směsi obsahující více než 20 % nitroglycerinu snadno tato složka vytéká, hlavně při zvýšené teplotě (např. 50 °C).

Stettbacherovo pozorování, že pentrit se snadněji lisuje na velkou hustotu než sám pentrit, bylo potvrzeno. Ruční pěchování pentritu dává tedy hustotu 0,9 g/cm<sup>3</sup>, kdežto směsi 80 % pentritu s 20 % nitroglycerinu mají hustotu 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Vyšším tlakem bylo dosaženo této hustoty:

Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	Hustota, g/cm <sup>3</sup>
250	1,60
1000	1,62
2000	1,66
3000	1,67

Detonační rychlost směsi lisované na hustotu 1,67 g/cm<sup>3</sup> je 7600 m/s, kdežto pentrit téže hustoty detonuje rychlostí 8400 m/s.

Za druhé světové války se ve velké míře používalo plastických trhavin, jejichž hlavní složkou byl hexogen. Hexogen byl volen proto, že má dobrou detonační schopnost i v silně flegmatisovaném stavu (při zmenšené citlivosti k nárazu) a velkou detonační rychlost.

Původně se používalo směsi 88 % hexogenu s 12 % viskosního oleje. Tato hmota však byla málo plastická, plasticitu snadno ztrácela a "roztékala" se za vyšší teploty. Složení směsi bylo změněno na 77 % hexogenu a 23 % gelu připraveného z kapalných nitrosloúčenin (na př. kapalného dinitrotoluenu) a nitrocelulosity nebo z butylftalátu a nitrocelulosity. Německá plastická trhavina *hexoplast 75* měla toto složení:

75 %	hexogenu
3,6 - 3,8 %	tritolu
20 %	dinitrotoluenu (kapalného)

1,2 - 1,4 %      nitrocelulosy

Směs tritolu a dinitrotoluenu tuhne při teplotě -20 °C. Složky se hnětou v malaxéru typu Werner-Pfleiderer při teplotě 90 °C tak, že se nejdříve mísí hexogen s nitrocelulosou a potom se přidává nitrosloučenina. Tím se zabrání vzniku hrudek nabotnalé nitrocelulosy.

## Kapalné trhaviny

Sprengel navrhl roku 1871 použití trhavin připravených ze dvou nevýbušných složek, z kterých je nejméně jedna kapalná. Obě složky se míchají přímo před použitím, takže nehrozí nebezpečí při dopravě a manipulaci. Kapalnou složkou může být např. kyselina dusičná a druhou složkou kapalné nebo tuhé aromatické nitrosloučeniny. Trhaviny tohoto typu se však neujaly (v praxi se uplatnily pouze takové Sprengelovy směsi, v nichž je okysličovadlo tuhou složkou - např. chlorečnan draselný - str. 204).

Úspěšnější byly trhaviny navržené Turpinem (1881-1882), tzv. *panklastity*, v nichž byl okysličovadlem zkapalněný kysličník dusičitý. Když bylo realizováno zkapalňování vzduchu (Olszewski , Wróblewski, 1883) ve větším rozsahu (Linde, 1895), bylo možno použít kapalného kyslíku jako okysličovadla ve směsných trhavinách (Linde, 1897 - tzv. *oxylikvity*).

Kapalných trhavin se ve značné míře používalo za první světové války, když byl nedostatek nitrosloučenin a dusičnanu amonného. Panklastity byly určeny k vojenským účelům a oxylikvity pro průmysl.

### Propergoly

Kapalné výbušiny popsaného typu mohou sloužit nejen jako trhaviny, ale i jako pohonné hmoty pro kapalinové raketové motory. Pro tento účel se hodí i kapaliny, které přísně vzato nejsou výbušinami, ale v určitých podmínkách se rychle rozkládají za vývoje tepla a plynů. Kapaliny sloužící jako pohonné hmoty pro raketové motory se nazývají propergoly.

Po prvé jich použili Němci za druhé světové války. Novinkou bylo tehdy použití koncentrovaného peroxydu vodíku, (80 - 85 %ního) buď samotného, nebo ve směsi s hydrazinem. Mimo to bylo v menší míře použito kombinací s

okysličovadly, např. kyselinou dusičnou, kysličníkem dusičitým, tetranitromethanem, kapalným kyslíkem atd.

Podle obecně přijaté klasifikace rozlišujeme ty to druhy propergolů (Levy, 1947):

1. *Katergoly*, tj. kapaliny, které se rozkládají působením katalysátorů, na př. peroxyd vodíku, rozkládající se působením manganistanů.

2. *Hypergoly* - systémy několika (nejméně dvou) kapalin, které po smíšení reagují samovolně - obvykle po určité indukční době (na př. směs benzínu s přísadou aromatických aminů reaguje spontánně s kyselinou dusičnou). Hypergoly vhodné pro praktické účely mají mít co nejkratší dobu indukce - pod 0,1 s.

S hlediska homogenity se propergoly dělí takto :

1. *Monergoly*, tj. jednofázové systémy, vytvořené nejméně ze dvou složek, ze kterých je jedna okysličovadlem a druhá palivem - na př. methylnitrát (okysličovadlo) s methanolem (palivem).

2. *Lithergoly*, tj. systémy nejméně dvoufázové, s jednou fází kapalnou a jednou tuhou - na př. uhlík a kapalný kyslík.

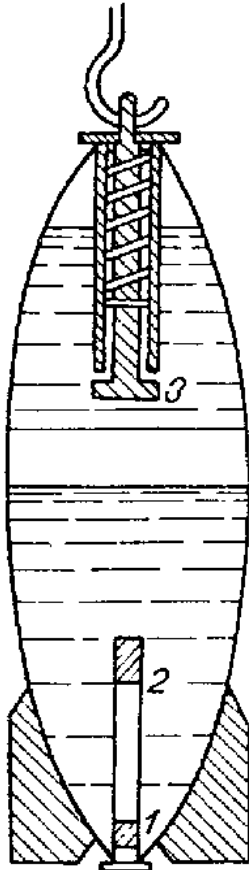
### **Směsi s kysličníkem dusičitým**

Kysličníku dusičitého se používalo ve směsích s některými hořlavinami, např. naftou (neobsahující aromatické sloučeniny), sirouhlíkem nebo nitrobenzenem. Tyto látky se mísily v takovém poměru, aby vznikal pouze  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ , s úplným využitím kyslíku obsaženého v kysličníku dusičitém. Aby se při nízkých teplotách zabránilo ztuhnutí (na př. nitrobenzenu), používalo se též dvousložkových hořlavých směsí, např. nitrobenzenu se sirouhlíkem.

Kast a Günther (1919) prozkoumali výbušinářské vlastnosti těchto směsí a dokázali, že mají podobné výbušinářské vlastnosti jako nitroglycerin a že mají jak jeho přednosti (velkou účinnost), tak i jeho nevýhody (velkou citlivost k mechanickým popudům). Liší se od nitroglycerinu menší specifickou vahou, což poněkud zeslabuje brisanci. Směs kysličníku dusičitého s 21 váh. % (35 obj. %) benzínu má detonační rychlost 7100 m/s. Směs obsahující 35,5 váh. % (40 obj. %) nitrobenzenu detonuje rychlostí 7650 m/s.

Francouzské letecké pumy byly konstruovány tak, že složky výbušné směsi se mísily teprve při pádu pumy. Tímto způsobem bylo zabráněno nebezpečí při manipulaci a dopravě této munice (obr. 52). Tělo pumy je plechovou přepážkou rozděleno na dvě části. Spodní část je opatřena nárazovým

zapalovačem 1 a počinovou náplní 2 a kysličníkem dusičitým. Horní část se plní těsně před startem letadla benzinem a je vybavena kladívkem 3 s pružinou udržovanou zavěšením pumy. Při uvolnění háčku prorazí kladívko přepážku a při pádu pumy se obě složky smísí. Puma se totiž při letu obrátí o 180 °, takže spodní část je nahoře a těžší složka - kysličník dusičitý (bod tání -10 °C, bod varu +22 °C, hustota při 0 °C 1,4903 g/cm<sup>3</sup>.) snadno stéká ke dnu.



Obr. 52. Letecká puma plněná kapalným kysličníkem dusičitým (spodní část) a hořlavinou, např. benzinem (horní část)

Směsí kysličníku dusičitého s hořlavinou lze použít jako pohonné hmoty pro kapalinové raketové motory (propergoly). Palivem může být směs uhlovodíků, na př. benzínu nebo nafty. Stechiometrická směs  $N_2O_4$  s naftou uvolňuje při výbušném rozkladu mnoho tepla (asi 1560 kcal/kg).

Protože reakce mezi kysličníkem dusičitým a naftou může být příliš pomalá, lze k urychlení a usnadnění reakce přidat sloučeninu reagující snadno s kysličníkem dusičitým, např. anilin.

Výhodou kysličníku dusičitého je to, že je bohatý na kyslík (obsahuje 69,5 váh. % kyslíku a 1,01 kg kyslíku v litru). Přesto se neujal pro své nevýhody,

totiž pro poměrně vysoký bod tuhnutí, nízký bod varu a poměrně malou specifickou váhu.

Naproti tomu se kysličník dusičitý osvědčil jako cenná složka propergolových směsí, ve kterých je hlavní oxydující složkou kyselina dusičná. Kyselina dusičná, obsahující 20 %  $N_2O_4$  je zvláště vhodným okysličovadlem z těchto důvodů :

1. má nízký bod tuhnutí,
2. snadněji reaguje s oxydovanou složkou.

### **Směsi s kyselinou dusičnou**

Zmínky zasluhují též trhaviny navržené Hellhoffem (1880 -1881), které obsahují koncentrovanou kyselinu dusičnou a dinitrobenzen nebo směsi nitrobenzenu s dinitrobenzenem. Pro praxi se nehodí vzhledem k silným korosivním účinkům kyseliny dusičné, a však mohou se uplatnit pro různé vojenské účely jako látky pro přípravu nejjednodušší a nejlacinější trhaviny.

V poslední době se zavádějí jako kapalné pohonné hmoty pro raketové motory (propergol) směsi koncentrované kyseliny dusičné s různými palivy.

První pokusy v tomto směru konali Němci za druhé světové války. Kyselina dusičná jako složka těchto směsí má mnoho výhod, je dostupná a chemický průmysl ji produkuje ve velkém množství.

Čistá  $HNO_3$  má tyto fyzikálně chemické vlastnosti:

spec. váha	1,51 g/cm <sup>3</sup>
spec. teplo	0,5 kcal/kg
bod tuhnutí	-41,6 °C
bod varu	+86 °C
slučovací teplo	-41,66 kcal/mol
obsah kyslíku	76 %

Jsou to hodnoty velmi výhodné s hlediska jejího použití jako okysličovadla v propergolech.

Závadou kyseliny dusičné je její leptavé a korosivní působení. V praxi se používá technické kyseliny dusičné, obsahující 2 - 4 % vody. Tato kyselina má nižší bod tuhnutí (obsah 10 % vody v  $HNO_3$  snižuje bod tuhnutí na -68,5



°C, větší obsah vody bod tuhnutí zvyšuje). Propergoly s kyselinou dusičnou patří do skupiny hypergolů, tj. směsí reagujících spontánně.

Protože reakce samotné kyseliny dusičné s palivem, jako je benzin a nafta, probíhá dosti zvolna, s dlouhou dobou indukce (delší než 0,1 vteřiny), přidávají se buď do kyseliny, nebo do uhlovodíků různé látky, urychlující reakci nebo způsobující spontánní iniciaci reakce.

Protože kyselina dusičná, která obsahuje menší množství kyslíčnicků dusíku ("červená" kyselina dusičná), reaguje energicky s aromatickými aminy, používali Němci za druhé světové války jako paliva roztoku těchto aminů (na př. anilinu, fenyldiaminu) v benzenu, po případě v xylenu. Do kyseliny dusičné přidávali menší množství chloridu železitého, který působí jako katalysátor reakce. Zjistili také, že na zkrácení indukční doby má kladný vliv přísada vinyletherů do roztoku aminů.

Obecně se používá nebo se navrhuje použití těchto přísad ke kyselině dusičné, aby se zlepšily její vlastnosti jako složky propergolů:

**1. Kyslíčnick dusičitý.** Samotného kyslíčnicku lze použít jako okysličovadla, má ovšem určité nedostatky, o kterých jsme se už zmínili. Příklad kyslíčnicku dusičitého - tetroxydu - ke kyselině dusičné velmi usnadňuje reakci kyseliny s mnoha organickými sloučeninami, mezi jiným též s aminy. Kromě toho snižuje bod tuhnutí kyseliny dusičné. Nejnižší bod tuhnutí (-73 °C) má směs 82 % HNO<sub>3</sub> a 18 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nejčastěji se používá kyseliny dusičné obsahující 20 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**2. Kyselina sírová.** Příklad kyseliny sírové (do 10 %) má zmenšit korozivní účinky kyseliny. V některých případech při použití pro hypergoly usnadňuje samovznícení.

**3. Minerální soli** urychlují spalovací reakce. Kromě chloridu železitého, o kterém již byla zmínka dříve, byly navrženy také jiné soli. Na př. Grollier-Baron a Wessels (1954) navrhuje přísadu 4 % dvojchromanu draselného do kyseliny dusičné pro nehypergolické propergoly z kyseliny dusičné a gazolinů. Podle těchto autorů se směs kyseliny dusičné s gazolinem, uváděná do spalovací komory při 670 °C rychlostí 10,3 m/s, vzněcuje za 23 milisekund a při rychlosti 6,6 m/s je indukční doba 31-35 milisekund.

Při použití kyseliny dusičné s 4 % dvojchromanu draselného při 650 °C a rychlosti 10,3 m/s je indukční doba 5,5 milisekund a při 5,3 m/s je 3,6 milisekund. Při 850 °C a rychlosti 6,6 m/s je indukce kratší než 1 milisekunda.

U pohonných hmot s kyselinou dusičnou jako okysličovadlem lze používat různých druhů paliva. Zásadní rozdíl je mezi palivy do obvyklých směsí a palivy do směsí hypergolických, tj. vzněcujících se samovolně při styku. V hypergolických směsích se používá paliva reagujícího prudce s kyselinou dusičnou, např. alifatických nebo aromatických aminů, furylalkoholu,

merkaptanů, hydrazinu atd. Navrženo bylo též přidávání povrchově aktivních látek do paliv.

Nejdůležitější v praxi již používaná nebo do směsí s kyselinou dusičnou navrhovaná paliva jsou tato :

### 1. Alifatické uhlovodíky - gazolin, nafta

Většinou se jich nepoužívá samotných, protože reagují pomalu s kyselinou dusičnou. Vznětlivost, uhlovodíků lze zlepšit přísadou aromatických aminů nebo vinyloetheru, jak to dělali Němci při pokusech, o kterých jsme se zmínili dříve.

Názory na vliv aromatických aminů se dosti rozcházejí. Např. podle Grellier - Barona a Wesselse (1954) nemění přísada 10 % anilinu ke gazolinu nijak významně trvání indukce. Na př. použitím kyseliny dusičné s 4 % dvojchromanu draselného a gazolinu s 10 % anilinu při teplotě 620 °C a rychlosti nástřiku 10,3 m/s je indukční doba 3,3 milisekundy a při rychlosti 5,3 m/s vzroste až na 24 milisekund.

### 2. Aminy

Aminy jsou nejdéle používanými složkami hypergolů. Nejvíce je rozšířena směs 50 % xylidinu s 50 % triethylaminu.

Podle Fedosjeva a Sinjareva (1956) má uvedená směs s kyselinou dusičnou (98%ní) ve stechiometrickém poměru tyto hodnoty fyzikálně chemických vlastností:

spec. váha	1,32 g/cm <sup>3</sup>
reakční teplo	1500 kcal/kg nebo 1800 kcal/l
spec. objem plynů, V <sub>0</sub>	784 l/kg
teplota hoření, t	asi 2710 °C

### 3. Aminy s furylalkoholem

Nejvíce je rozšířena směs 80 % anilinu s 20 % furylalkoholu, mající podle Fedosjeva a Sinjareva při smíšení s kyselinou dusičnou tyto charakteristické hodnoty :

spec. váha	1,39 g/cm <sup>3</sup>
reakční teplo	1520 kcal/kg nebo 1900 kcal/l
spec. objem plynů, V <sub>0</sub>	756 l/kg
teplota hoření, t	asi 2780 °C

Barrere a Moutet (1954) navrhli tyto směsi, poskytující s kyselinou dusičnou hypergoly :

- a) 25 % anilinu a 75 % furylalkoholu
- b) 25 % dimethylanilinu a 75 % furylalkoholu
- c) 25 % toluidinu a 75 % furylalkoholu
- d) 25 - 50 % xylidinu a 75 - 50 % furylalkoholu
- e) 25 % diethylaminu a 75 % furylalkoholu
- f) 25 % triethylaminu a 75 % furylalkoholu

Nejreaktivnější jsou směsi b) a d). Mají nejkratší indukční dobu - 18 a 20 milisekund.

Nejméně reaktivní jsou směsi e), f) a zejména směs b): indukční doba je 55,61 a 96 milisekund.

Uvedení autoři zkoumali také směs kyseliny dusičné se samotným furylalkoholem. S hlediska reaktivity zaujímá střední postavení mezi oběma uvedenými skupinami; její doba indukce je 33 milisekund. K podobným výsledkům došli Killpatrick a L. L. Baker (1954) při zkoumání reakce furylalkoholu s bílou kyselinou dusičnou.

#### 4. Merkaptany

McCullough a Jenkins (1954) zkoumali možnost použití merkaptanů, které jsou vedlejšími produkty při rafinaci nafty. Směs merkaptanů obsahuje tyto hlavní složky:

propylmerkaptan	27,8 mol. %
butylmerkaptan	65,3 mol. %
amylmerkaptan	6,6 mol. %
hexylmerkaptan	stopy

Jako okysličovadla používali kyseliny dusičné (99,5 %ní) nebo kyseliny obsahující 22 %  $N_2O_4$  a 1 % vody. Pokusy ukazují, že lze merkaptanů použít jako paliva tvořícího hypergol s kyselinou dusičnou.

## 5. Hydrazin

Hydrazin (96 %ní) reaguje samovolně s kyselinou dusičnou. Podle Killpatricka a L. L. Bakera (1954) probíhá reakce s 96 %ní bílou kyselinou dusičnou se zpožděním 5,0 +/- 1,7 milisekundy, kdežto s červenou kyselinou dusičnou (obsahující 24 %  $N_2O_4$ ) je indukční doba 3,1 +/- 1,4 milisekundy. 71,5 %ní hydrazin má ve směsi s oběma kyselinami indukční dobu 37 milisekund.

Při jiné sérii pokusů s molovým poměrem  $HNO_3/N_2H_4 = 2,87$  a rychlostí nástřiku 9,2 m/s byla indukční doba 0,2 milisekundy.

Kromě toho zkoumali uvedení autoři možnost použít kapalného amoniaku s přidavkem 9 -14 % hydrazinu jako paliva ve směsi s kyselinou dusičnou obsahující 24 %  $N_2O_4$ . Doba indukce byla 14 nebo 6 -10 milisekund.

## 6. Látky povrchově aktivní

Podle Bernarda (1954) může přísada povrchově aktivní látky (smáčedla) do paliva zkrátit indukční dobu před vznícením hypergolu.

Autor uvádí údaje ukazující vliv přísady sodné soli kyseliny alkylsulfonové na indukční dobu zážehu směsi furylalkoholu s 98 %ní kyselinou dusičnou:

směs bez přísad	29,0 milisekund
0,5% alkylsulfonanu sodného přidaného do furylalkoholu	14,4 milisekund
0,5 % alkylsulfonanu sodného, přidaného do kyseliny dusičné	22,7 milisekund

## Směsi s nitroparafiny

Složkami propergolů mohou být nitroparafiny jako nitromethan nebo tetranitromethan. Je samozřejmě zásadní rozdíl v použití těchto dvou látek, který vyplývá z jejich chemických a výbušinářských vlastností.

Nitromethanu lze použít jako jednosložkového propergolu, protože vzhledem k jeho záporné kyslíkové bilanci lze k němu přidat kapalná okysličovadla, např. tetranitromethan. Ukázalo se však, že rozklad nitromethanu je příliš pomalý a je proto obtížné připravit z něho hypergolickou směs. Pro usnadnění a urychlení rozkladu směsí s nitromethanem je nutné přidat katalysátory, jako jsou např. soli kyseliny chromové.

Úplně jiný charakter má zřejmě tetranitromethan, který je především okysličovadlem. Směs s nulovou kyslíkovou bilancí se skládá z 86,5 % tetranitromethanu a 13,5 % toluenu a má hustotu 1,45 g/cm<sup>3</sup>. Je velmi účinnou výbušinou.

Za druhé světové války zkoušeli Němci použít kapalných směsí složených z tetranitromethanu a paliva jako kapalné pohonné hmoty do dálkových raket V2.

Největší výhodou tetranitromethanu jako okysličovadla je jeho velká spec. váha (1,64 g/cm<sup>3</sup> při 20 °C). Díky velkému obsahu kyslíku (65,3 %) a velké specifické váze obsahuje 1 litr tetranitromethanu 1,07 kg kyslíku, tedy o málo méně než kapalný kyslík při teplotě -185 °C (1,14 kg kyslíku v litru). Uvážíme-li, že tetranitromethan obsahuje již ve své molekule určité množství paliva v podobě atomu uhlíku - lze vypočítat obsah kyslíku v té části molekuly, která je pouze oxydující, tj. pouze ve skupinách -NO<sub>2</sub>. Podle výpočtů Tschinkelových (1956) je spec. váha samotných nitroskupin v tetranitromethanu 1,484 g/cm<sup>3</sup> při bodu varu 126 °C a obsah kyslíku 1,16 kg na 1 l, tedy více než u samotného kapalného kyslíku.

Díky těmto výhodám je směs tetranitromethanu s naftou výhodnější než směsi obsahující jiná okysličovadla. Výbušný rozklad směsi tetranitromethanu s naftovými uhlovodíky ve stechiometrickém poměru dává velký tepelný efekt, asi 1620 kcal/kg (podle Fedosjeva a Sinjareva, 1956).

Nedostatkem tetranitromethanu je jeho vysoký bod tuhnutí (+13,8 °C). Němci navrhovali snížení této teploty přísadou kysličníku dusičitého : Při obsahu 20 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je bod tuhnutí -14 °C, při obsahu 35 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je -30 °C. Nakonec určili toto složení směsi pro pohon V2: 30 % N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 70 % tetranitromethanu. Její nevýhodou je vysoké napětí par, způsobené nízkým bodem varu kysličníku dusičitého, a korozivnost.

Hannum (1951) doporučil směs tetranitromethanu s nitromethanem. Např. směs obsahující 10 % nitromethanu má teplotu tuhnutí 0 °C, s 20 % nitromethanu -14 °C, s 35 % - 30 °C.

Z jiných přísad lze použít podle Tschinkela (1956) methylnitrátu nebo bezpečnější přísady, jako je methanol nebo monomethylether ethylenglykolu.

Velkou závadou tetranitromethanu je nebezpečnost jeho výroby ve velkém měřítku (zařízení v Newarku ve Spojených státech, které vyrábělo tetranitromethan v poloprovozním měřítku vyletělo do povětří roku 1953, nebylo již obnoveno a výroba byla zastavena).

## Směsi s peroxydem vodíku

Za druhé světové války používali Němci peroxydu vodíku v koncentraci 84 - 85 % (samotného nebo ve směsi s hořlavými látkami) jako pohonné hmoty do velkých raket V2.

Peroxyd vodíku je jedním z okysličovadel nejbohatších na kyslík. Čistý  $H_2O_2$  obsahuje 47 % využitelného kyslíku. 80 %ní roztok má specifickou váhu  $1,34 \text{ g/cm}^3$ , je dosti stabilní, ale rozkládá se za zvýšené teploty. Při teplotě  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  je rozklad velmi rychlý. Pro zvýšení stability tohoto roztoku se přidávají stabilisátory - fosforečnan sodný nebo 8-hydroxychinolin.

N. S. Davis a Keefe (1956) uvádějí tyto fyzikálně chemické konstanty 90 %ního peroxydu vodíku :

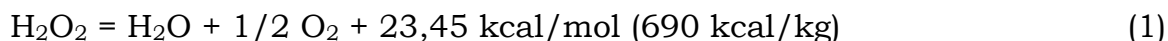
spec. váha	při $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,39 \text{ g/cm}^3$
viskosita	při $18 \text{ }^\circ\text{C}$	$11,62 \text{ cP}$
napětí par	při $30 \text{ }^\circ\text{C}$	$5 \text{ mm Hg}$
bod tuhnutí		$-11,1 \text{ }^\circ\text{C}$
bod varu		$175 \text{ }^\circ\text{C}$
slučovací teplo kapaliny		$45,16 \text{ kcal/mol}$
	páry ( $100 \text{ } \% H_2O_2$ )	$33,29 \text{ kcal/mol}$
spec. teplo ( $0 \text{ }^\circ - 18,5 \text{ }^\circ\text{C}$ )		$0,58 \text{ cal/g }^\circ\text{C}$
výparné teplo		asi $330 \text{ kcal/kg}$
povrchové napětí		$75,53 \text{ dyn/cm}$
vodivost chemicky čistého preparátu	při $18 \text{ }^\circ\text{C}$	$2 \times 10^{-6} \text{ ohm/cm}$
vodivost obchodního preparátu	při $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$10 \times 10^{-6} \text{ ohm/cm}$
index lomu	při $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$1,398$
netěkavý zbytek v obchodním preparátu	při $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,005 \text{ } \%$

Čistý koncentrovaný peroxyd vodíku lze skladovat po léta. Musí být uložen v hliníkových zásobnících, protože jiné kovy (na př. měď) způsobují jeho rozklad. Z jiných materiálů lze použít nerezavějící oceli. Při práci s peroxydem vodíku je nutné zachovávat určitá, bezpečnostní pravidla, ježto koncentrovaný peroxyd vodíku vyvolává popáleniny. Jestliže se popálené místo opláchne ihned velkým množstvím vody, nezůstanou po zasažení žádné stopy.

Nebezpečnější je styk koncentrovaného peroxydu vodíku s organickými látkami, protože se tyto látky vznítí. Je proto nutné používat při manipulaci s

většími kvanty koncentrovaného peroxydu vodíku ochranných brýlí a pryžových rukavic i bot.

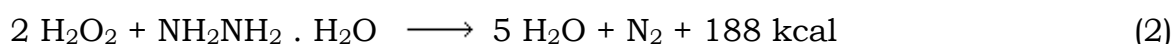
Samotného peroxydu vodíku v koncentraci 80 - 85 % se používalo k vystřelování dálkových bezpilotních letadel VI a k pohonu mechanismu dodávajícího do spalovací komory raket V2 okysličovadlo a palivo z příslušných nádrží. Použití peroxydu vodíku je založeno na rozkladné reakci.



Rozklad byl katalyzován přidavkem vodného koncentrovaného roztoku manganistanu vápenatého nebo sodného. Manganistan draselný nevyhovoval, protože se ve vodě poměrně málo rozpouští a vzniklý roztok neobsahuje dostatečné množství iontů  $\text{MnO}_4^-$  ke katalýse rozkladu.

Podle Leye (1954) má britská raketa "Sprite", usnadňující start proudových letadel "Comet", podobné pohonné hmoty: 136 l peroxydu vodíku a asi 9,5 l roztoku katalysátoru, pravděpodobně manganistanu.

Nejčastěji se k pohonu raketových letadel (na př. Me 163 ) používalo směsi peroxydu vodíku s hydrazinhydrátem. Hydrazinhydrát je endothermická látka, jejíž slučovací teplo je -9,5 kcal. Ve směsi s 80-85 %ním peroxydem vodíku reaguje spontánně podle rovnice



Protože reakce probíhá s určitým zpožděním, zkracovala se indukční doba přidavkem komplexních měďných solí, např. kuprokyanidu draselného  $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ . Tato látka byla rozpuštěna v hydrazinhydrátu. Zjistilo se však, že kuprokyanid draselný reaguje s hydrazinem již za normální teploty, při čemž se vylučuje kovová měď, která se usazuje v potrubí a může přerušit přívod hydrazinu do spalovací komory. Zařízení bylo proto upraveno tak, že hydrazinhydrát byl přiváděn z nádrží do spalovací komory přes dusičnan měďný. Dusičnan se v hydrazinhydrátu rozpouští v dostatečném množství, takže stačí urychlit reakci (2).

Energie reakce směsi peroxydu vodíku s hydrazinem byla též zvýšena přidavkem methylnitrátu v methanolu.

Lze také použít hydrazinu zředěného methanolem. Podle Fedosjeva a Sinjareva (1956) má směs 80 %ního peroxydu vodíku s hydrazinhydrátem, zředěným methanolem v poměru 1:1, tyto fyzikálně chemické konstanty:

reakční teplo	1020 kcal/kg resp. 1330 kcal/l
spec. váha	1,30 g/cm <sup>3</sup>
spec. objem plynů, $V_0$	940 l/kg

teplota spalování

2330 °C

Němci poháněli za druhé světové války směsí peroxydu vodíku s Dieselovým olejem torpeda a ponorky. Lze také použít samotného hydrazinhydrátu jako jednosložkového propergolu. Přitom dostatek energie a plynů se uvolňuje rozkladem látky. K rozkladu dochází katalytickým působením manganistanu draselného, jehož se obvykle používá tuhého.

### **Směsi s kapalným kyslíkem (oxylikvity) a s ozonem**

O výbušninách s kapalným kyslíkem je pojednáno v kapitole věnované důlním trhavinám. Kromě toho nabývají značného významu směsi s kapalným kyslíkem, kterých se používá jako pohonných hmot do kapalinových raketových motorů.

V počátečním období používání raket V2 byla pohonnou hmotou směs kapalného kyslíku se 70 %ním methyloalkoholem. Tato směs nevzplanula samovolně, ale zapalovala se pyrotechnickou složi, dávající horký plamen.

Kapalných pohonných hmot pro raketové motory s kapalným kyslíkem se používá méně než směsi s kyselinou dusičnou. Nicméně mají velké vyhlídky, protože kapalným kyslíkem obsahuje 100 % okysličovadla. Nevýhodou kapalného kyslíku je jeho velmi nízký bod varu (-133 °C) a malá specifická váha při této teplotě (1,14 g/cm<sup>3</sup>). Se zřetelem na nízký bod varu se rakety musí plnit kapalným kyslíkem těsně před použitím.

Palivem může být buď nafta, nebo alkoholy. Fedosjev a Sinjarev (1956) uvádějí tyto fyzikálně chemické konstanty pro typické směsi s kapalným kyslíkem :

Palivo	Reakční teplo		Spec. váha, g/cm <sup>3</sup>	V <sub>0</sub> , l/kg	t, °C
	kcal/kg	kcal/kg			
Nafta	2200	2200	1,00	650	3280
Ethanol (93,5 %ní)	2020	2000	0,998	789	2980

V poslední době byly v Armour Research Foundation v USA zkoumány možnosti použít kapalného ozonu nebo přesněji směsi kapalného kyslíku s kapalným ozonem:

Podle Platze a Herskeho (1956) lze připravit kapalným ozonem nebo jeho směs s kyslíkem tak, že se kyslík, pečlivě zbavený všech organických látek, vpuští do ozonátoru. Odtamtud jde směs do chladiče, ve kterém se zkapalňuje ozon



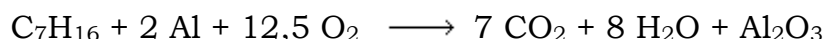
(-111,9 °C) za atmosférického tlaku, kdežto kyslík odchází příslušným odtahem. Má-li se připravit směs kapalného ozonu s kyslíkem, zavádějí se plyny, opouštějící ozonátor, do kapalného kyslíku.

Kapalný (100 %ní) ozon a směs ozonu s kyslíkem jsou dosti stálé, nepřekračuje-li obsah organických látek v kyslíku, použitým pro výrobu ozonu, 0,002 % (přepočteno na CO<sub>2</sub>).

## **Pokusy o zvětšení energie pohonných hmot pro kapalinové raketové motory**

Pokusy o zvětšení energie uvolňované kapalnými pohonnými hmotami pro raketové motory jsou založeny především na hledání takových složek (paliva a okysličovadel), jež by uvolňovaly co nejvíce tepla (na př. ozon).

Do paliva bylo navrženo přidávat práškové kovy, na př. hliník ve formě suspense. Na př. Stettbacher (1956) uvádí tuto rovnici hoření směsi benzínu s jemně rozptýleným hliníkem ve stechiometrickém poměru:



Tato směs uvolňuje při hoření přibližně 2545 kcal/kg, resp. přibližně 2763 kcal/l.

Stettbacher upozorňuje na to, že práškový hliník obsahuje vždy určité množství oxydu (asi 11 %), takže tepelný efekt hoření je menší než vychází z teoretických výpočtů.

Pouze teoretický význam má přísada berylia do paliva. Na př. nafta s kyselinou dusičnou dává při stechiometrických poměrech 1440 kcal/kg. Naproti tomu stejná směs se 7,2 % berylia dává tepelný efekt 2130 kcal/kg a s 10,0 % berylia 2480 kcal/kg.

Přísada suspense kovu do kapaliny má však s hlediska dosažení dobré homogenity suspense závažné nedostatky. Bylo proto navrženo použít kapalných organokovů nebo kovových hydridů.

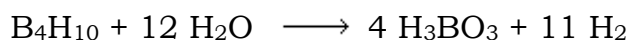
Mohou to být sloučeniny boru s vodíkem, boru s vodíkem a dusíkem, křemíku s vodíkem nebo křemíku s vodíkem a dusíkem. Jsou to převážně endothermní nebo jen slabě exothermní sloučeniny.

Sloučenina		Bod tání, °C	Bod varu, °C	Slučovací teplo, kcal/mol	Specifická váha, g/cm <sup>3</sup>
Název	chemická značka				
Pentaborhydrid (Pentaboran)	B <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	50 *	60 *	0 *	0,64 *
Diboraminohydrid	B <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	-66	76	-10 *	0,70 *
Trisilan	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-117	53	-20 *	0,88 *
Trisililamin	(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-106	52	+10 *	0,895 *
Diethylberyllium	Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12	200 *	-35 *	0,60 *

Fedosjev a Sinjarev (1956) uvádějí tyto vlastnosti nejtypičtějších představitelů jmenovaných sloučenin:

\*) Přibližné hodnoty.

Nutno poznamenat, že hydridy boru reagují s vodou tak, že voda působí jako oksyličovadlo, např.:

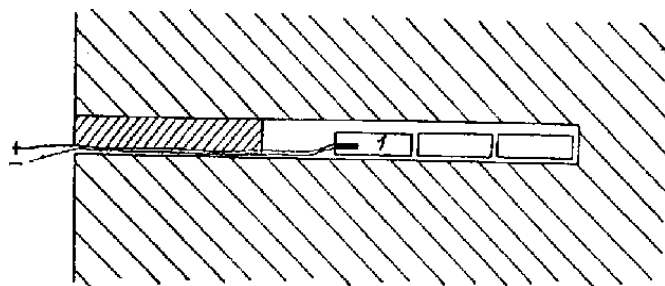


Byl navržen ještě jiný směr pokusů ke zvýšení energie raketového paliva, založený na tom, že palivo (na př. vodík) a oksyličovadlo (na př. kyslík) by do reakce nevstupovaly ve formě molekul (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), ale jako volné atomy (H, O). Slučování atomů by dalo mnohem větší tepelný efekt než slučování molekul. Tyto pokusy nemají praktický význam, poněvadž nejsou známy metody přípravy volných atomů v dostatečné koncentraci a ve formě vhodné pro tvoření zásob.

Také se konají pokusy přidávat do paliva organokovy jako je ethyllithium, trimethylhliník nebo triethylhliník atd. Tyto sloučeniny se, jak známo, vzněcují ve styku se vzduchem nebo s oxydačními činidly, obsaženými v propergolech, a mohou proto být cennými složkami hypergolů. Zároveň dávají tyto látky velký tepelný efekt a mohou proto zvětšovat energii uvolňovanou při spalování propergolu.

## 2. PRŮMYSLOVÉ TRHAVINY

Černý prach je málo výkonnou trhavinou. Jeho působení je pomalé a účinek malý. Zkoušelo se nahradit jej silnější trhavinou (na př. s chlorečnanem místo dusičnanem draselným), ale z počátku bezvýsledně. Nové perspektivy se objevily teprve ve druhé polovině devatenáctého století, když byl vyroben nitroglycerin. Vědělo se již od začátku, že nitroglycerin má větší energii než černý prach, ale nebylo známo, jak jí využít. Jak černý prach, tak i nitroglycerin se tehdy zapaloval zápalnicí. V obojím případě se výbušina vznítla a hořením v malém prostoru přešla ve výbuch, který však nebyl detonací, přestože nitroglycerin je typickou detonující výbušinou. Energetické možnosti úplné detonace nitroglycerinu byly tedy nevyužity. Teprve zavedení rozbušek plněných třaskavou rtutí (1867) umožnilo řádné využití nitroglycerinu jako trhaviny.



**Obr. 53. Průřez otvoru pro náložku (vývrtu) s trhavinou**

Velkým pokrokem bylo použití směsi s uhličitanem hořečnatým (Petruševskij, 1864) a potom dynamitu na základě infusoriové hlínky (Nobel, 1867, str. 16, II. díl); nitroglycerin tak nabyl tuhé konsistence, která byla manipulačně výhodnější. Dynamit s infusoriovou hlínkou neznamenal výhodné využití nitroglycerinu, poněvadž přítomnost velkého množství inertní látky (25 %) zmenšovala účinek detonace nitroglycerinu. Objev trhací želatiny (1878) a dynamitů na ní založených byl dalším pokrokem ve zdokonalování průmyslových trhavin.

Dalším zdokonalením těchto trhavin bylo použití dusičnanu amonného jako hlavní složky. Roku 1869 Ohlsson a Norrbin ohlásili patent na průmyslovou trhavinu amoniakkrut (amonný prach, viz str. 278), složený z dusičnanu amonného a přísady 5 - 10 % dřevního uhlí. Do této směsi přidávali Ohlsson a Norrbin 10 - 30 % nitroglycerinu, aby usnadnili iniciaci a zvětšili výbuchovou sílu trhaviny. Také Nobel začal do svých dynamitů přidávat dusičnan amonný.

Nejvíce trhavin se spotřebuje pro těžbu uhlí. Mimo to se uplatňují v kamenolomech a při různých stavebních pracích, jako jsou stavby komunikací, prorážení tunelů, meliorace, kopání kanálů, regulace řek atd.

Dokonce se trhavin používá i při hašení větších požárů (na př. požáry na naftových polích). Velké množství trhavin se také spotřebuje při seismografickém průzkumu nových naftových polí.

Při odstřelu na šachtě, v kamenolomu, při zemních pracích, při bourání starých budov atd. se především musí vyvrtat otvor pro nálož. Tvar otvoru je válcový (obr. 53). Do připraveného otvoru se pak naloží několik trhacích náložek (obvykle po 100 g, průměru 30 mm). Poslední náložka 1 se opatří rozbuškou a zápalnicí nebo elektrickou rozbuškou (v uhelných porubech se rozněcuje pouze elektricky). Nakonec se otvor utěsňuje zátkou, obvykle z vlhké hlíny.

Trhaviny určené pro uhelné doly musí být především bezpečné při manipulaci a při použití v hořlavém prostředí, jakým je uhlí. Aby se uhlí trhlo v případě možno velkých kusech, musí být trhaviny málo brisantní a mít malou detonační rychlost a velký posuvný účinek. Při trhání kamene je požadována větší brisance a bezpečnostní faktor není tak důležitý.

### **Výzkumy v oboru důlně bezpečných trhavin**

Neustálé rostoucí použití trhavin v hornictví, zdůvodněné značným růstem produktivity, mělo některé nepříznivé důsledky. V šachtách, kde se pracovalo s černým prachem, došlo k četným explozím plynů. S rozvojem průmyslu a stoupající spotřebou černého uhlí se stal problém bezpečného použití trhavin v dolech naléhavý a důležitý. V mnoha zemích byly vytvořeny zvláštní komise s úkolem důkladně prozkoumat celý problém. Roku 1877 vznikla ze Francie Commission de Grisou. Výzkum byl zahájen zkoumáním podmínek, za kterých exploduje směs methanu se vzduchem (práce Mallarda a Le Chateliera, 1883-1900). Zjistilo se, že tato směs vybuchuje při 650 °C po určité indukční době, která je při této teplotě asi 10 vteřin. Při vyšší teplotě je doba indukce kratší (na př. při 1000 °C asi 1 vteřina). I když je výbuchová teplota každé trhaviny mnohem vyšší než 650 °C, plynné produkty se rychle rozpínají, rychle se ochlazují a mimo to se část výbuchového tepla mění v práci při destrukci stěn vývrtnu. Nevytváří se tedy vždy při výbuchu teplota, při které by došlo k explozi směsi methanu a vzduchu.

Jiným důležitým faktorem je doba, po jakou hoří výbuchové zplodiny. Plamen brisantních trhavin trvá krátce a nestačí zapálit směs methanu se vzduchem. Naproti tomu plamen černého prachu je dlouhodobý, a proto je velmi nebezpečný. Jak vidíme, závisí na trvání a teplotě plamene výbuchu bezpečnost důlních trhavin.

Na základě většího počtu prací navrhla Commission de Grisou a po ní Commission de Substances Explosives za vedení M. Berthelota a Le Chateliera tato kritéria pro důlně bezpečné trhaviny:

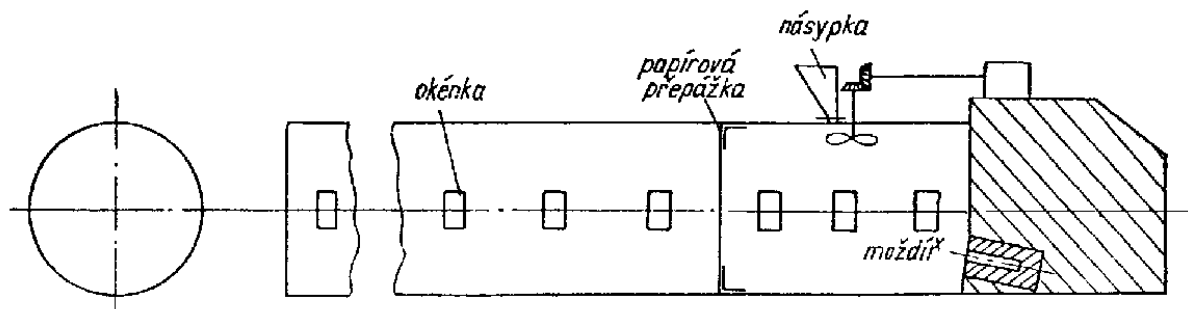
1. Trhavina nesmí v povýbuchových zplodinách obsahovat produkty neúplné oxydace, jako je CO, H<sub>2</sub> a uhlík.

2. Teplota plamene, vypočtená z výbuchového tepla a ze specifických tepel zplodin, nesmí převyšovat 1900 °C pro trhaviny určené k trhání kamene a 1500 °C pro trhaviny používané pro práci v uhlí.

Na základě toho byl černý prach z použití v dolech vyloučen, poněvadž poskytuje produkty neúplné oxydace a má i velmi vysokou výbuchovou teplotu (asi 2400 °C).

Určování **bezpečnosti trhavin** theoretickými výpočty se ujalo pouze ve Francii. V ostatních zemích se experimentálně zkoušely trhaviny v pokusných chodbách za podmínek pokud možno blízkých podmínkám v dolech.

Pokusná chodba (obr. 54) je válcovitá, z kotlového plechu. Na jednom jejím konci představujícím čelbu chodby, se umístí ocelový moždíř jako vývrt. Část chodby, ve které je moždíř umístěn, se od zbylé části oddělí papírovou přehradou a naplní se vypočteným množstvím methanu. Pak se elektrickou rozbuškou nálož iniciuje. Okénkem v chodbě se pozoruje průběh výbuchu.



**Obr. 54. Schema konstrukce pokusné štolý**

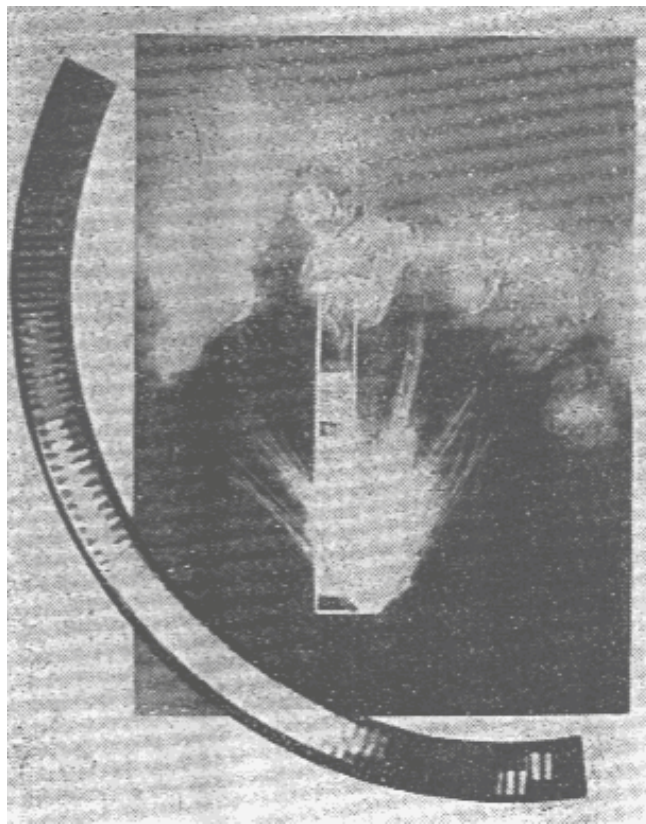
Vedle výzkumů v pokusné štolý se také uskutečňovaly laboratorní pokusy. K nim na př. patřilo studium plamene vznikajícího při výbuchu trhavin. Plamen byl fotografován a určovaly se jeho rozměry, intenzita a trvání. Závažné byly zejména práce Sierschovy (1896), Bichelovy a Mettehgangovy (1902), dále práce Wilkoszewského (1907), Willa a Giese (1909) a Taffanela a Dautriche (1909-1911).

Watteyne a Stassart (1912) usoudili na základě pozorování plamene z moždíře v pokusné chodbě, že vznícení plynné směsi mohou vyvolat žhavé částičky, vznikající při výbuchu a vyvrhované z vývrtu.

Na základě studia plamene lze trhaviny rozdělit na tyto skupiny :

1. Trhaviny se sekundárním plamenem, neobsahující dostatek kyslíku k dokonalému spálení. Při výbuchu těchto látek vznikají produkty neúplné oxydace, jako je CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> atd., které tvoří se vzduchem hořlavé směsi.\*)

Tyto směsi opět vybuchují a vzniká svítivý sekundární plamen (obr. 55). K těmto trhavinám patří černý prach, tritol, kyselina pikrová a prachová nitrocelulosa (pyroxylin).



Obr. 55. Plamen explodující kyseliny pikrové. Je vidět primární (poměrně malý) a nad ním sekundární plamen. Primární plamen - krátkodobý; sekundární plamen - dlouhodobý. Trhavina byla odpálena v moždíři (Will, 1909)

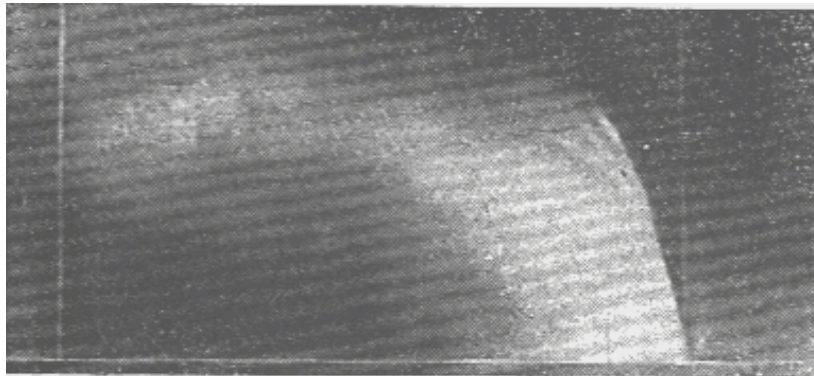
2. Trhaviny, mající pouze primární plamen. Do této skupiny patří všechny směsi s kladnou kyslíkovou bilancí. Látky této skupiny se mezi sebou liší intenzitou plamene. Hlavně trhaviny pro povrchové práce (na př. dynamity, tj. trhaviny na základě nitroglycerinu) dávají svítivý plamen vysoké teploty, s poměrně dlouhým trváním (obr. 56, 57).

Důlně bezpečné trhaviny dávají mizivý, krátkodobý plamen s nízkou teplotou (obr. 58).

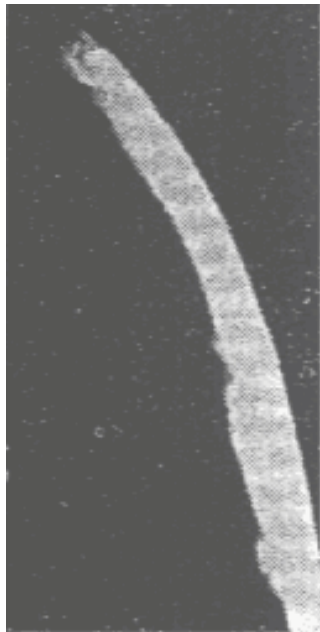
\*) Trhaviny s dostatečným množstvím kyslíku mohou rovněž poskytovat produkty neúplné oxydace, ale v nepatrném množství. Jejich množství vzroste, detonuje-li trhavina ve volném prostoru.

Na základě těchto výzkumů byly trhaviny skupiny 1 vyloučeny z použití v uhelných porubech. Sekundární plamen trvá poměrně dlouho a snadno dochází k zapálení výbušné plynné směsi.

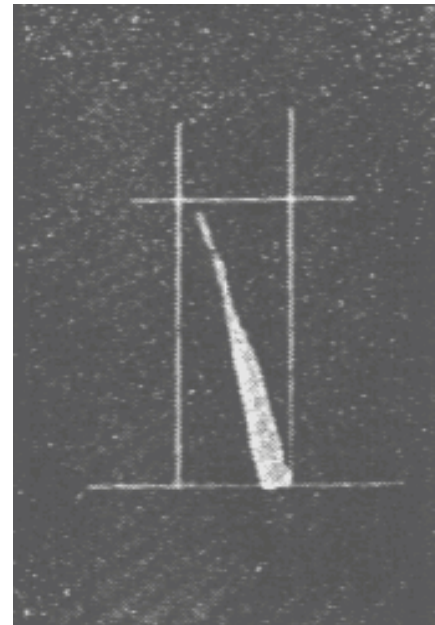
Trhaviny patřící do skupiny 2 mají vysokou výbuchovou teplotu. Z nich lze pouze dynamitů použít pro práci v kameni a pro práci v dolech, ve kterých se neobjevuje methan.



**Obr. 56. Plamen explose dynamitu 1 (61- 63 % nitroglycerinu), zachycený na filmu. Trvání 7,66 milisekund. Trhavina je uložena v moždíři (Bichel, 1902)**



**Obr. 57. Plamen výbuchu dynamitu s malým obsahem nitroglycerinu: Trvání 1,22 milisekund(Bichel)**



**Obr. 58. Plamen výbuchu amonoledkové trhaviny. Trvání 0,33 milisekund (Bichel)**

Amonoledkové trhaviny, náležející také do skupiny 2, se vyznačují tím, že ani poměrně veliké nálože nezpůsobují explozi směsi methanu se vzduchem kdežto jiné výbušiny nevyvolají explozi jen tehdy, použije-li se jich v malém množství. Vznikl tak pojem mezní nálož, tj. maximální nálož dané trhaviny, která v pokusné chodbě ještě nezpůsobí výbuch určité směsi methanu se vzduchem. Zjistilo se, že teplota plamene (vypočtená z reakčního tepla a ze středního specifického tepla produktů) není jediným činitelem, který může způsobit explozi plyné směsi. Nebezpečí zvyšuje **velká účinnost**

výbušiny, kterou charakterizuje **detonační rychlost** a veličina  $f$ . Rychlé vytvoření velkého množství vysoce stlačených plynů může způsobit rychlou adiabatickou kompresi směsi methanu se vzduchem. Čím vyšší je detonační rychlost tím je pravděpodobnost komprese větší, a proto také roste nebezpečí exploze výbušné směsi. Mimo to u nálože, jejíž energie byla jen z malé části přeměněna v práci, se může adiabatická komprese plynů stát pravděpodobnou působením tlakové vlny, vyvolané explozí. Nebezpečné jsou proto např. i vývrty s větší náloží, než jaká je pro trhání nutná. Nevyužití přebytku energie může být příčinou katastrofy, poněvadž velké množství tepla se nezmění v práci a výbuchové zplodiny mají vyšší teplotu. Proto se nesmí překračovat maximální bezpečná velikost nálože (mezná nálož).

Je zde zdánlivý rozpor s dříve uvedenou zásadou, že je nebezpečné používat pomalu detonujících trhavin. Ve skutečnosti to rozpor není. Nebezpečné mohou být jak trhaviny detonující pomalu a hořící dlouhotrvajícím plamenem, tak i velmi rychle detonující trhaviny, které způsobují vznik nebezpečné tlakové vlny. Bezpečné trhaviny jsou uprostřed mezi oběma uvedenými skupinami čili jsou to ty, které nedetonují příliš rychle, ale přece jen větší rychlostí, než jakou hoří černý prach.

Výsledky výzkumů potvrdily, že různé modifikace černého prachu s "chladicími" přísadami (na př. šťavelany) bezpečnost nezvětší. Naproti tomu přítomnost 35 - 63 % inertních solí v dynamitech (na př. kyselého uhličitanu sodného, šťavelanu amonného nebo solí obsahující krystalickou vodu) zvětšuje bezpečnost použitím nejenom snížením teploty plamene, ale i zmenšením výbuchové síly.

Bylo také zjištěno, že směsi obsahující velké množství dusičnanu amonného (amonoledkové trhaviny) se vyznačují větší bezpečností než dynamity nebo chlorečnanové a chloristanové trhaviny.

Na začátku XX. století byla pozornost obrácena i na nebezpečí vznikající přítomností uhelného prachu v dolech. Ve Francii se ještě do roku 1906 soudilo, že nebezpečný je pouze methan. Ve skutečnosti se však již na začátku XIX. století připouštělo, že uhelný prach, rozptýlený ve vzduchu, může explodovat. Na konci minulého století byla tato možnost potvrzena dokonce experimentálně, ale soudilo se, že k iniciaci uhelného prachu je zapotřebí výbuchu methanové směsi. Nebyl-li methan v důlní atmosféře přítomen, bylo to považováno za záruku bezpečnosti.

Na přelomu XIX. a XX. století došlo v Anglii k výbuchům v dolech, ve kterých methan nebyl. Obrátilo to sice pozornost na možnost výbuchu uhelného prachu za nepřítomnosti methanu, ale nepodlomilo to vžitě pracovní zásady.

Roku 1906 došlo v Courriere (ve Francii) k obrovskému výbuchu uhelného prachu, který byl jednou z největších důlních katastrof vůbec. Přišlo při něm o život 1100 dělníků. V dole v Courriere nebyl methan, ale jak se ukázalo, tvořilo uhlí, rozptýlené ve formě prachu ve vzduchu, velmi nebezpečný



aerosol. Svými velkými rozměry změnila katastrofa dosavadní světové mínění o této otázce. Stalo se jasným, že uhelný prach, protože může proniknout do velkých podzemních prostor, je mnohem nebezpečnější než methan, jehož výskyt je převážně lokální.

Od výbuchu v Courriere se začaly zkoušet důlní trhavin v pokusných chodbách také v prostředí aerosolu tvořeného rozptýlením uhelného prachu ve vzduchu. Poněvadž uhelný prach z různých dolů měl různou zápalnost, používalo se ke zkouškám zpravidla snadno zápalného uhelného prachu (s velkým obsahem těkavých podílů).

Výbuch jakéhokoliv prachu má obvykle thermický charakter. Zejména uhelný prach se vysokou teplotou rozkládá za vzniku koksu a hořlavého plynu, který smíšen se vzduchem dává výbušnou směs. Po výbuchu byla skutečně v porubech nalezena zrnka koksu. Při vyšetřování příčin výbuchu se zvláštní pozornost věnuje přítomnosti koksových zrn, která jsou neklamným znamením toho, že v daném místě došlo k explozi uhelného prachu.

### Důlně bezpečné trhaviny

Výsledky výzkumů bezpečnostních trhavin vedly k vypracování určitých důlně bezpečných typů. K bezpečnostním se v různých krajích počítají různé trhaviny, podle místně zavedených kritérií a method zkoumání.

Ve Francii se za bezpečné považují směsi uvedené v tab. 44.

Tabulka 44

#### Složení francouzských důlně bezpečných trhavin

Název	Složení, %			
	Nitro-glycerin	Nitro-celulosa	Dusičnan draselný	Dusičnan amonný
<i>Pro práci v uhlí:</i>				
Grisoutine Couche	12	0,5	87,5	-
Grisoutine Couche au Salpêtre	12	0,5	82,5	5,0
<i>Pro práci v kameni:</i>				
Grisoutine Roche	29,0	1,0	70,0	-
Grisoutine Roche au Salpêtre	29,0	1,0	65,0	5,0

Charakteristické je pro tyto trhaviny to, že ani druhy určené pro trhání v uhlí neobsahují "chladicí" přísady. V mnoha zemích jsou takové směsi považovány za nebezpečné.

Stejně trhaviny byly dříve zavedeny také v Rusku, kde byla výroba důlních trhavin v rukou francouzského kapitálu. Mimo to se v obou zemích používalo tzv. Favierových prachů (*Poudres Favier*) nebo Favierových výbušin (*Explosifs Favier*), jež měly složení uvedené v tab. 45.

Tabulka 45

### Složení Favierových výbušin

Explosifs Favier	Složení, %			
	Dusičnan amonný	Dusičnan sodný	Nitronaftalen	Dinitronaftalen
1A	88	-	-	12
1B	67	18	15	-
2	44	37,5	18,5	-
B	-	75	25	-

V obou zemích byly také v některých dolech zavedeny chlorečnanové trhaviny typu *miedziankitu* (v Rusku, str. 204) a typu *chedditu* (ve Francii, str. 202).

V Belgii se z počátku používalo trhavin odvozených od francouzských trhavin. Potom se do nich začaly přidávat "chladicí" přísady, jako je chlorid, síran a šťavelan amonný nebo chlorid sodný. K originálním belgickým důlně bezpečným trhavinám patřily směsi s chloristanem amonným typu *yonckite*. Příklady výbušin tohoto typu pro trhání v kameni a v uhlí jsou uvedeny v tab. 46.

## Složení belgických důlně bezpečných trhavin

Tabulka 46

Složení, %	Yonckite type Brisant č.13 (pro kámen)	Yonckite type Antigrisouteuse č.10 bis (pro uhlí)
Chloristan amonný	20	25
Dusičnan amonný	27	30
Dusičnan sodný	27	15
Dusičnan barnatý	6	-
Tritol	20	10
Chlorid sodný	-	20

V Anglii byly pro důlní účely povoleny pod názvem Permitted Explosives ("povolené trhavin") látky, které vyhověly při zkoušce v pokusné chodbě ve Woolwichu. Zkouška v chodbě ve Woolwichu se od zkoušek v jiných zemích lišila tím, že se při ní zkoušená náložka uzavírala v moždíři utěsněném hlínou.

Na základě těchto zkoušek byly jako bezpečné trhavin zavedeny tyto látky :

1. *Bobbinite* - trhavina, která má podobné složení jako černý prach, ale jejíž teplota plamene byla snížena přidávkem soli nebo směsi parafinu se škrobem.

2. *Saxonite* - dynamit, jehož bezpečnost byla upravena přísadou asi 13 % šfavelanu amonného.

3. *Monobel* - amonoledková trhavina obsahující kolem 80 % dusičnanu amonného, 10 % nitroglycerinu a 10 % dřevné moučky pro adsorpci nitroglycerinu.

4. *Faversham Powder* - amonoledková trhavina jiného typu, bez nitroglycerinu, obsahující na př. 90 % dusičnanu amonného a 10 % trinitrotoluenu.

5. *Cambrite* - amonoledkové trhaviny odvozené od německých *karbonitů*. Obsahují nevelké množství nitroglycerinu, dusičnan draselný nebo sodný a značné množství látky bohaté na uhlík (na př. dřevné moučky, dřevného uhlí atd.). Úkolem této přísady je zajistit neúplnou oxidaci uhlíku obsaženého v trhavině (tj. oxidaci pouze na kysličník uhelnatý), aby se zmenšilo výbuchové teplo a tím snížila výbuchová teplota.

Bobbinit a některé další trhaviny povolené pro práci v dolech způsobily mnoho explozí methanu a uhelného prachu. Proto bylo rozhodnuto zkoušky zpřísnit. Roku 1912 byla zavedena tzv. "zkouška rotherhamská", při které podle zkušebních method, používaných na evropském kontinentu, náložka nebyla v moždíři uzavřena utěsněním z hlíny. Současně byla také určována mezní nálož. Na základě těchto zkoušek byly ze seznamu důlně bezpečných trhavin (kromě pro několik pokusně ověřených šachet) vyškrtnuty bobbinity a všechny trhaviny byly zeslabeny přísadou "chladících" látek (chloridu sodného, šťavelanu amonného atd.). Vznikly tak důlní trhaviny uvedené v tab. 47.

Tabulka 47

**Anglické důlně bezpečné trhavy**

Složka	Ammonite	Bellite č.1	Dynobel č.3	Cambrite č.2	Samsonite č.3	Viking Powder č.2	Tees Powder
Nitroglycerin			14-16	22-24	50,5-5,25	7,5-9,5	9-11
Nitrocelulosa			0,25-0,75		2-4		
Dinitronaftalen	4,5-6,5						
Dinitrobenzen			} 0,5-2,5		0-0,5		
Dinitrotoluen							
Trinitrotoluen		14-16					
Dusičnan amonný	71-75	62-65	51-54			65-69	58,5-61,5
Dusičnan sodný					9-11		
Dusičnan draselný				26-29			
Dusičnan barnatý				3-4,5			
Dřevná moučka		3,5-5,5	4-6	32-35		7-9	8-10
Škrob							
Chlorid draselný	20-22			7-9			
Chlorid sodný		15,5-17,5	24-26		9-11	14-16	19-21
Borax			1,0		24-26		
Uhlíčitan hořečnatý						0,5-1,0	
Vlhkost	0-1	0-2	0-2	3,5-6	0-1,5	0-2	0-2

Přechodně se také v uhelných dolech používalo chlorečnanových trhavin, např. trhavy *Colliery-Steelit* tohoto složení:

72,5 - 75,5 % chlorečnan draselný

23,5 - 26,5 % nitrovaná smola

0,5 - 1,5 % ricinový olej

Později byly tyto látky zařazeny mezi nebezpečné trhavy.

V Rakousku se v dolech používalo trhavin, jejichž složení bylo blízké složení francouzských trhavin typu Favier.

V Německu byly po dlouhou dobu (od roku 1923) zavedeny nebrisantní výbušiny typu černého prachu (trhací prach, střelný ledek - tab. 57) dokonce i v dolech s nebezpečným uhelným prachem a zároveň s nimi se používalo i typických brisantních trhavin (1910), jejichž složení je uvedeno v tab. 48.

Trhavinu bez chladicích přísad se počítaly do skupiny karbonitů a donaritů. Určeny byly k pracím ve skále nebo v uhelných dolech, ve kterých nebyl methan nebo nebezpečný uhelný prach. Výbušiny obsahující chladicí přísady (*Wetter-Sprengstoffe*) byly určeny pro práci ve velmi nebezpečných uhelných šachtách. Za zmínku stojí složení *Gelatine Wetter-Astralitu*, ve kterém se do nitroglycerinu přidával dinitrochlorhydrin a vznikala tak obtížně mrznoucí směs.

Tabulka 48

### Německé důlně bezpečné trhavinu

Složka	Donarit	Wetter-Astralit	Chrome Ammonit	Ammon Carbonit	Gelatine Wetter-Astralit
Nitroglycerin	4	4		3,9	4
Dinitrochlorhydrin					16
Nitrocelulosa				0,1	0,5
Nitrotoluen					1
Dinitrotoluen					4
Trinitrotoluen	12	7	12,5		-
Dusičnan amonný	80	74,5	70	82	40
Dusičnan draselný			10	10	-
Dusičnan sodný					7,5
Mouka				4	8
Dřevná moučka	4	1			-
Dřevné uhlí		1			0,5
Vaselina nebo parafin		2,5	0,5		-
Ricinový olej					2
Kamenec chromitý			7		-
Štavelan amonný					2,5
Chlorid sodný		10			14

### Podmínky odstřelu v dolech

Současně s rozvojem a prohlubováním znalostí o nebezpečí vyvolaném po užití trhavin v dolech byly také vedle přípravy nových, dosud nepoužitých trhavin vypracovány metody jejich nejbezpečnějšího používání - metody "odstřelu". Byly sestaveny předpisy pro zakládání vývrtů, použití utěsnění (druh materiálu a délka utěsnění), způsob roznětu atd. Všude, kde je nebezpečí methanu a uhelného prachu, byl zaveden elektrický roznět místo jiskřící zápalnice. Byly vypracovány podrobné předpisy pro roznět, poněvadž

se ukázalo, že současná iniciace náložek je v mnohá vývrtech bezpečnější než postupné odpalování. Explose jedné náložky zvíří oblak uhelného prachu, který se může další detonací iniciovat.

Byly také zavedeny nové způsoby boje proti tomuto nebezpečí. Zejména když se zjistilo, že uhelný prach může vybuchovat, bylo navrženo na př. utěsnění v podobě náložky plněné vodou (Mac Nab, 1876) nebo pórovité hmoty, rozmíšené s vodou. Voda rozptýlená detonací vytvoří druh oblaku, který může zmenšit pravděpodobnost explose. Podobně se zkoušelo použít k utěsnění nehořlavého prášku, který měl při detonaci vytvořit aerosol znesnadňující explozi uhelného prachu. Nesprávnost tohoto postupu dokázal Cybulski (1935). Objasnil, že utěsnění z takového prášku netvoří žádný oblak, chráníci před explozí. Mimo to doba potřebná k vyvržení prášku z vývrhu pro nálož je kratší než při utěsnění z hlíny.

Watteyne a Lemaire (1911-1913) navrhli obalit náložku vrstvou nehořlavého materiálu. Použili mletého písku, soli s krystalovou vodou (na př. síranu sodného) a soli těkající za vyšší teploty (např. chloridu sodného) nebo soli, která se za vyšší teploty rozkládá (na př. síranu amonného). O tomto způsobu zvyšování bezpečnosti při odstřelu bude pojednáno dále (str. 236).

Okolnosti mající vliv na výsledky odstřelu byly určovány na mnoha pokusných stanicích. Zjistilo se, že odchylky ve výsledcích způsobuje změna složení směsi methanu se vzduchem (na př. bylo-li ke zkouškám použito místo čistého methanu plynu ze suché destilace uhlí, který má proměnlivé složení, stejně jako zemní plyn, jehož složení závisí na ložisku). Musí se tedy ke zkouškám používat plynu stále stejného složení.

Také uhelný prach, používaný ke zkouškám, je podle původu různě zápalný. Mají-li být výsledky srovnatelné, musí se proto používat vždy uhelného prachu z téže šachty. Při použití vždy stejné výbušiny a stejného uhelného prachu lze vyzkoušet bezpečnost na zapálení prachu v dané šachtě. Samozřejmě má na výsledky zkoušek vliv i vlhkost ovzduší.

Dále byly zkoumány jiné, méně zřetelné faktory, ovlivňující přesnost a reprodukovatelnost výsledků z pokusných chodeb. Zjistilo se, že zde působí také tyto faktory:

1. Hustota náplně v dutině vývrhu (větší hustota usnadňuje vznícení methanu nebo uhelného prachu).
2. Průměr náložky (větší průměr usnadňuje vznícení).
3. Tvar, profil a povrch pokusné chodby (oválný průřez a malý povrch usnadňuje zapálení).

4. Druh obalu náložek, na př. parafinovaný papír, pergamen, cínová folie atd. (tento problém byl dlouho zkoumán a o některých poznatcích bude pojednáno na str. 234).

### Průmyslové trhaviny používané za první světové války

Za první světové války používaly válčící strany kyseliny dusičné i jejich soli k vojenským účelům a pro důlní práce bylo vyhrazeno jen omezené množství dusičnanu amonného a ostatních dusičnanů, takže se musely volit jiné zdroje kyslíku.

K trhání ve skalách a v uhelných dolech bez methanu se ve velké míře používalo chlorečnanových výbušin, na př. miedziankitu v Rusku a v Německu a chedditu ve Francii. V Belgii a v Německu se rozsáhleji užívalo k trhání ve skalách chloristanových výbušin. V Belgii chloristan amonný (*yonckite*) a v Německu chloristan draselný (složení těchto trhavin se příliš neliší od složení perchloratitů povolených k používání na začátku první světové války), které jsou uvedeny v tab. 56.

#### Německé důlně bezpečné trhaviny

Tabulka 49

Složka	Wetter	Wetter	Wetter	Neuleonit II
	Permonit	Persalit	Perchlorit	
Chloristan draselný	32,5	35	30	35
Dusičnan amonný	34,5	-	34	10
Dusičnan sodný	-	31	-	3
Dinitrotoluen	-	25	10	11
Tritol	7	-	-	-
Nitroglycerin	3	6	-	4
Mouka	4	-	-	5
Dřevná moučka	3	3	3	2
Roztok klišu v glycerinu (1:7)	1	-	-	-
Uhlí	-	-	1	-
Chlorid sodný	15	-	22	30



V Anglii se za první světové války používalo k trhání ve skalách trhaviny *blastin*, která měla toto složení:

60 % chloristanu amonného

22 % dusičnanu sodného

11 % tritolu

7 % parafinu

Pro trhání v uhlí, zvláště v dolech ohrožených methanem a v dolech se snadno zápalným uhelným prachem, byly v Německu vyrobeny důlně bezpečné trhaviny, jejichž složení je uvedeno v tab. 49.

Tyto trhaviny neodpovídaly současnému stavu vývoje a nevyhovovaly ani bezpečnostním požadavkům v prostředí methanu a uhelného prachu. Jejich citlivost k nárazu a tření ani jejich účinek nedostačovaly. Chloristanové trhaviny mají mimo to stejnou vadu jako trhaviny chlorečnanové, že totiž za určitých podmínek nedetonují, nýbrž pouze vyhoří. Může tak dojít ke katastrofálnímu požáru nebo k velké explozi. Proto byly chloristanové výbušiny po první světové válce vyloučeny z použití k trhání v uhelných dolech a jejich použití bylo omezeno výlučně na trhání ve skále

### **Výzkumy po první světové válce**

Po roce 1918 se pokračovalo v intenzivním výzkumu, zahájeném před válkou. Byly vybudovány další pokusné stanice a značně rozšířen jejich pracovní program. V tab. 50 jsou uvedeny charakteristiky nejdůležitějších pokusných chodeb, které byly v provozu během války a po ní a které mají charakter úředních zkušebních stanic. V těchto střediscích se zkouší bezpečnost nových trhavin a možnost jejich použití v dolech. Zkoušejí se také nejbezpečnější metody odstřelu a způsoby, jak zabránit výbuchům methanu a uhelného prachu.

Tabulka 50

Stát	Místo	Rozměry chodby		Objem plynové komory, m <sup>3</sup>	Plyn			Rozměry otvoru pro nálož v moždíři		Utěsnění	Průměr náložek, mm
		délka, m	průměr, m		druh	konzentrace, %	teplota, °C	délka, cm	průměr, cm		
Belgie	Faturages	20	1,6	10	důlní plyn	9	15 - 20	50	55	bez utěsnění	30
Československo	Ostrava	několik pokusných štol			důlní plyn						
Francie	Verneuil	9,9	2	7	důlní plyn	8 - 9	denní teplota	60	30		
Japonsko	Nagoba										
Německo	Deme		1,35								
	Freiburg	25	1,8	10	methan	8 - 9,5	28 - 30	60	55	bez utěsnění	35
Polsko	Institut pro důlní bezpečnost	44	2	10	methan	8 - 9,5		70 nebo 120	50	bez utěsnění	33
USA	Bruceton	30,5	1,9	17,8	zemní plyn	8	20 - 30	55	57	1 libra suché hlíny	32
Velká Británie	Buxton	15	1,5	10	zemní plyn	9		120	55	bez utěsnění	37
SSSR	Makejevka	více chodeb o různých rozměrech									

Dále se také vypracovává klasifikace jednotlivých šachet s hlediska nebezpečnosti uhelného prachu atd. Kromě těchto pokusných chodeb jsou ještě zřízeny pokusné chodby u jednotlivých závodů, vyrábějících důlní trhaviny. Úkolem továrních pokusných objektů je kontrolovat vyráběné důlní trhaviny a zkoumat vlastnosti nových směsí vhodných pro práci v prostředí uhelného prachu a methanu.

Všestrannou a intenzivní práci pokusných stanic bylo nebezpečí při použití trhavin v dolech do značné míry zvládnuto. Byly připraveny trhaviny se značným stupněm bezpečnosti a vytvořeny předpisy založené na mnohaletých zkušenostech. V důsledku toho se nyní práce v dolech neliší z bezpečnostního hlediska od práce v jiných průmyslových odvětvích.

**Výbuchový plamen.** Podle pokusů Hiscocka (1924) a Urbaňského (1926) je výbuchový plamen důlně bezpečných trhavin velmi krátký a velmi málo intenzivní. Nelze proto tyto výbušiny třídit s dostatečnou přesností podle rozměrů a intenzity plamene.

Audibert (1924), Payman (1931) a Beyling (1932) zkoumali plamen důlně bezpečných trhavin v ocelovém moždíři s utěsněním i bez něho. Jak se

ukázalo udusí několikacentimetrová zátka plamen natolik, že není fotograficky zjistitelný. Naopak pro odstřely bez utěsnění učinili uvedení badatelé mnoho důležitých pozorování:

1. Má-li otvor pro nálož konstantní rozměry a je-li rozbuška umístěna na konci náložky u výfukového otvoru, zmenšuje se plamen se zvětšováním náplně.
2. Při konstantní náloži roste velikost plamene s hloubkou vývrtnu nebo s volným prostorem mezi náloží a výfukovým otvorem.
3. Při konstantním volném prostoru mezi náloží a výfukovým otvorem nezávisí velikost plamene na velikosti nálože.
4. Plamen se zvětšuje, iniciuje-li se nálož ode dna vývrtnu směrem k výfukovému otvoru.

Zjistilo se, že není zřetelná závislost mezi rozměry plamene a schopností trhaviny zapálit směs methanu se vzduchem. Na př. podle Beylinga, byla-li trhavina iniciována od ústí vývrtnu (tj. způsobem obvykle v praxi používaným), nezapálí plyn žádná z náložek od 50 do 1000 g při volném prostoru mezi náloží a výfukovým otvorem od 0 do 200 cm. Současně se zjistilo, že zmenšení volného prostoru zhoršuje bezpečnost a zvětšuje pravděpodobnost výbuchu, přestože se plamen zmenšuje (případ 1).

Na příklad Payman zjistil, že u menší nálože amonoletkové trhaviny (*Viking Powder* č. 2 - tab. 47) může být pravděpodobnost výbuchu třaskavé směsi větší než u objemnější nálože. Shodovalo by se to s pozorováním případu 1. Na druhé straně odstraňuje přibližování nálože k výfukovému otvoru téměř úplně plamen, při čemž však, jak uvádí Payman, způsobuje snadno explozi plynů, což je s tímto pozorováním v rozporu.

Rozbuška umístěná u dna vývrtnu zvětšuje pravděpodobnost výbuchu směsi methanu. Souviselo by to se zvětšením plamene, ve shodě s pozorováním 4. Jak je vidět z odporujících si výsledků různých prací, nelze posuzovat bezpečnost trhaviny podle velikosti plamene.

Podle názoru řady badatelů, mezi nimi Cybulského a Paymana, se filmový snímek plamene musí doplnit určením vzájemné polohy plamene a tlakové vlny, jakož i polohy horkých zplodin výbuchu v daném okamžiku.

**Vliv tuhých částic.** Audibert (1924-1926) věnoval na základě svých prací o detonačních produktech různě uzavřených trhavin pozornost dokonalosti detonačního rozkladu. Zjistil totiž, že při nedokonalém utěsnění zůstává určité množství trhaviny ve formě drobných částíček, které se mohou dále v závislosti na teplotě a okolním tlaku výbušně rozkládat. Jsou-li potom tyto částičky vyhozeny výbuchem do prostoru naplněného směsí methanu se vzduchem, mohou způsobit výbuch. Možnost existence částic nerozložené trhaviny ve vyvržených detonačních produktech byla některými autory

uváděna v pochybnost (Segay, 1929). Mnoho autorů však dokázalo, že je to možné. Na příklad Urbański (1934) zjistil, že u amonoledkových trhavin se tenká vrstva na okraji detonací rozpráší, ale neexploduje. Totéž pozoroval Burlot u kyseliny pikrové. Beyling (1932) zjistil, že částičky amonoledkové trhavy, které nedetonovaly, bývají skutečnou příčinou vznícení směsi methanu se vzduchem v pokusné chodbě.

Je také určitá pravděpodobnost, že k těmto částicím trhavin lze připočítat i částice vytržené detonací ze stěn vývrtu. Byl též vysloven názor, že příčinou vznícení směsi methanu se vzduchem mohou být částice kovového obalu rozbušky. Na základě Paymanových fotografických výzkumů (1928) se zjistilo, že částice měděného obalu rozbušky nemohou způsobit vznícení, poněvadž jsou obaleny detonačními produkty a nemohou proniknout detonační vlnou z produktů výbuchu a dostat se do přímého styku s třaskavou směsí. Naproti tomu částice hliníkového obalu mohou proniknout tlakovou vlnou a setkat se se směsí methanu a vzduchu. Tím vzniká při použití hliníkových dutinek nebezpečí, které se v praxi mnohokrát projevílo.

**Tlaková vlna.** Starší názor, původně nepotvrzený přímým pokusem, že detonace trhavy může vyvolat explozi směsi methanu se vzduchem dokonce i tehdy, není-li provázena velkým a horkým plamenem, byl nakonec přece jen experimentálně potvrzen. Ukázalo se, že na př. směs 6,5 % methanu se vzduchem se může vznítit rychlým stlačením mechanickými prostředky na 54 at.

Perrot (1927) zjistil fotografickou methodou, že detonuje-li trhavina ve směsi methanu se vzduchem, začíná směs hořet v místech, kam ještě plamen detonace nedospěl. Je tedy pravděpodobnou příčinou vznícení tlaková vlna, postupující před plamenem. Payman se spolupracovníky dokázal ve větším počtu prací zásadní správnost tohoto pozorování. Payman zjistil, že v případě, kdy je rozbuška umístěna na dně vývrtu, má detonační vlna stejný směr jako plynné produkty. Je tedy výtok plynů z otvoru intenzivnější a rychlost tlakové vlny i pravděpodobnost vznícení třaskavé směsi je větší. Je-li naopak rozbuška umístěna na obvyklém místě (u utěsnění), je směr detonační vlny opačný než směr pohybu plynných produktů. Plynné produkty tvoří okolo rozbušky jakousi "plynnou zátku", která potom brzdí pohyb tlakové vlny, takže pravděpodobnost výbuchu třaskavé směsi je menší.

Výsledky studia tlakové vlny, vznikající při detonaci trhavy, soustředily pozornost s bezpečnostního hlediska na detonační rychlost jako faktor mající přímý vliv na rychlost tlakové vlny. Tak bylo potvrzeno staré pozorování, že bezpečná důlní trhavina (pro methan) musí mít poměrně malou sílu. Bylo také vysvětleno, proč nálože velkého průměru jsou mnohem nebezpečnější než nálože malého průměru. Příčinou je větší detonační rychlost náloží velkého průměru.

Z výsledku mnoha pokusů v experimentálních chodbách i z hornické praxe vyplývá, že trhavina důlně bezpečná na methan musí mít detonační rychlost

(při prakticky používané hustotě) řádu 2000 m/s a v olověném bloku musí dávat výduť maximálně 200 cm<sup>3</sup> (v Německu určila zvláštní komise roku 1924 hodnotu 235 cm<sup>3</sup> při 15 °C jako přípustné maximum pro trhavinu používané k trhání uhlí).

Dubnov (1949) formuloval příčiny iniciovatelnosti methanu detonací trhavin. Produkty výbuchu nálože vytékají z otvoru a mísí se s atmosférou a s methanem v ní obsaženým. Pravděpodobnost výbuchu této směsi závisí na těchto činitelích :

1. Na době  $t$ , potřebné k tomu, aby koncentrace hořlavých podílů dosáhla hodnoty odpovídající mezi výbušnosti.

2. Na době indukce  $\tau$ , potřebné k tomu, aby při dané teplotě došlo k výbuchu dané směsi plynů.

Poněvadž po uplynutí času  $t$  se složení plynů mění ve smyslu zmenšování koncentrace hořlavých podílů a teplota směsi klesá, bude podmínka bezpečnosti splněna, bude-li  $\tau > t$ .

**Deflagrace důlních trhavin.** Mnohaleté zkušenosti v dolech ukazují, že některé trhavinu místo detonace ve vývrtnu deflagrují. Vznikají tak opožděné rány, nazývané populárně "vyvřelé rány" (gekochte Schüsse).

Tyto rány jsou charakterisovány tím, že po detonaci rozbušky nedávají z počátku typický zvukový efekt - třesk. Teprve po určité době, když tlak plynů ve vývrtnu vzroste v důsledku hoření trhavinu, dojde k vyrazení těsnění, spojenému s třeskem podobným normálnímu výbuchu. Průběh deflagrace bývá různý podle podmínek, za kterých nastává. Vždy je však deflagrace spojena se značným nebezpečím, že se vznítí třaskavá směs. Deflagrující trhavina dává totiž dlouhodobý a velmi značný plamen. Mimo to nemá deflagrující trhavina normální účinek, ale pouze nepatrné části energie se využije na vyrazení těsnění. Výbuchové teplo se nemění v práci, a proto je teplota plamene velmi vysoká a tedy značně nebezpečná.

Jak už bylo dávno zjištěno, deflagrují snadno trhavinu, které jsou snadno zápalné, na př. dynamity a zejména chlorečnanové a chloristanové směsi. Je to jeden z důvodů, proč byly ve většině zemí vyloučeny chlorečnanové a chloristanové trhavinu z práce na šachtách nebo bylo jejich použití omezeno na trhání kamene tam, kde nejsou hořlavé plyny.

Amonoledkové trhavinu deflagrují mnohem obtížněji a byly proto uznány za nejbezpečnější, přestože v určitých případech také mohou deflagrovat.

První soustavné práce, jež objasnily podmínky, za kterých trhavinu, zvláště amonoledkové, deflagrují, konal Cybulski (1938). Podle něho může k deflagraci trhavin včetně amonoledkových dojít tehdy, smísí-li se trhavina v okolí rozbušky s uhelným prachem. Zmenší se tím detonační schopnost, ale vzroste zápalnost trhavinu. Látka potom místo detonace vyhoří.

Amonoledkové trhaviny se vyznačují značným sklonem k detonaci a špatnou zápalností, což je samozřejmě jejich velkou výhodou. Mohou však deflagrovat za uvedených podmínek (smíšený s uhelným prachem). Smíšení s uhelným prachem může být výsledkem nesprávného zakládání nálože a toho, že nebyl odstraněn uhelný prach z vývrtu. Pečlivé založení nálože a použití amonoledkových trhavin je dostatečnou zárukou, že k zpožděným ranám nedojde.

## Základní složky průmyslových trhavin

Bohatý theoretický i praktický materiál, shromážděný v pokusných stanicích a v důlní praxi, vedl k závěru, že složení důlních trhavin musí vyhovovat určitým zásadám, má-li být při velkém účinku zachována maximální bezpečnost. Tyto zásady budou vyloženy později.

### Okysličovadla

**Dusičnany.** Hlavním zdrojem kyslíku, jehož se používá ve všech moderních trhavinách, je dusičnan amonný (podrobněji bylo o tom pojednáno na str. 251, díl II). Ostatní dusičnany - sodný, draselný a barnatý - mají menší význam a obvykle se jich používá v menším množství jako přísady k dusičnanu amonnému. Použití dusičnanu draselného bylo v Německu zakázáno (od roku 1925), poněvadž vzniklo podezření, že přítomnost dusičnanu draselného v amonoledkových trhavinách bývá příčinou vznícení třaskavého povětří. Bylo zjištěno, že se dusičnan draselný příliš pomalu rozkládá a může tak prodloužit trvání detonačního plamene. Přestože to nebylo experimentálně potvrzeno, zůstal zákaz v platnosti a dusičnan draselný byl nahrazen dusičnanem barnatým.

Dusičnanu sodného se často používá jako zdroje kyslíku v dynamitech. Určité použití má dusičnan vápenatý s krystalovou vodou, snižující teplotu výbuchového plamene.

**Chloristanů** se jako okysličovadel do důlně bezpečných trhavin obvykle nepoužívá. Po jejich přechodném použití za první světové války se po určitou dobu používalo malé přísady chloristanu draselného do amonoledkových bezpečnostních trhavin, na př. do důlně bezpečného braditu T (str. 244). Chloristan draselný se přidával proto, že měl při výbušném rozkladu poskytnout dostatečné množství chloridu draselného, zabraňujícího explozi třaskavého povětří. Důlně bezpečný Bradit F se skutečně při zkouškách v

pokusné chodbě vyznačoval velkou bezpečností. Kromě toho zvětšuje přísada chloristanů schopnost amonoledkových trhavin detonovat. Celkem se však udržely chloristany jako složky amonoledkových trhavin pouze v Belgii a ve Francii.

Použití **chlореčnanů** bylo mnohem omezenější. Používalo se pouze chlореčnanu draselného jako nehygroskopické součásti do nejjednodušších skalních trhavin, jako byl miedziankit (str. 204). Mnohaleté pokusy ukázaly, že trhavinny tohoto druhu často ve vývrtu vyhoří. V těchto případech může být nebezpečí značně veliké: Ve většině zemí jsou chlореčnanové trhavinny vyloučeny z použití pro podzemní práce a v uhelných dolech nejsou povoleny nikde.

### **Aktivní a hořlavé složky**

Všechny amonoledkové trhavinny, obsahující přísadu nevýbušných látek (na př. chloridu sodného nebo draselného), musí obsahovat nejméně 4 % **nitroglycerinu** pro usnadnění detonace. Malá množství nitroglycerinu (do 6-8 %) nevyžadují želatinyce nitrocelulosou. Stačí přísada určitého množství (do 2 %) **dřevné moučky**, která nitroglycerin dostatečně adsorbuje a zabraňuje jeho vytékání. Mimo to působí dřevná moučka na nitroglycerinové trhavinny jako stabilisátor, poněvadž pohlcuje nečistoty a rozkladné produkty součástí. Trhavinny s dřevnou moučkou mají proto velkou chemickou stabilitu.

Je-li obsah nitroglycerinu v trhavině větší než 10 %, jde o dynamity. V těchto trhavinách se musí vázat nitroglycerin velmi viskosní dynamitovou nitrocelulosou. Dynamity proto mají plastickou konsistenci, která je vhodná pro důlní trhavinny. Umožňuje totiž jednoduché zavedení rozbušky se zápalnicí nebo s palníkem. V zemích, kde na trhavinu může působit mráz, se musí použít směsi nitroglycerinu s nitroglykolem nebo s nitrodiglykolem, která udrží trhavinu plastickou i za nízké teploty. Konečně v SSSR bylo použito jiného druhu plastické trhavinny s nitroglycerinem, jako je např. 3-5 %ní roztok polymethylmethakrylátu v nitroglycerinu.

Z hořlavin je velmi důležitou součástí dřevná moučka, která kromě uvedeného stabilisačního působení pomáhá udržet trhavinu kyprou, v nevelké hustotě. Z jiných součástí je třeba uvést občas používanou přísadu dřevného uhlí.

Zvětšování výbuchového tepla a tím i výbuchové síly přísadou **hliníku** bylo uznáno za příliš nebezpečné. Amonoledkové trhavinny s hliníkem jsou povoleny pouze pro trhání ve skále, na povrchových dolech nebo pod zemí, kde je vyloučena přítomnost methanu.

Amonoledkové trhavinny obsahují určité množství různých **nitrosloúčenin** počínaje mononitroderiváty (na př. nitronaftalenem) a konče trinitroderiváty (na př. trinitrotoluenem).

Některé amonoledkové trhaviny, zavedené v SSSR, obsahují menší množství parafinu (0,5-1 %). Účelem této přísady je zmenšit hygroskopičnost dusičnanu amonného.

### Kyslíková bilance

Velmi důležité je udržení vhodné kyslíkové bilance ve směsi. Již dávno byly z použití vyloučeny trhaviny typu *karbonitu* \*) se zápornou kyslíkovou bilancí. U všech důlních trhavin se vyžaduje, aby jejich kyslíková bilance byla rovna nule nebo poněkud nulu převyšovala. Příliš kladná kyslíková bilance je podle výzkumu v SSSR rovněž nevhodná, poněvadž vede ke vzniku kysličníků dusíku v plynných zplodinách exploze. K melioračním polním a skrývkovým pracím jsou trhaviny se zápornou kyslíkovou bilancí (na př. kyselina pikrová, tritol atd.) povoleny.

Podle sovětských údajů je přípustné, aby v atmosféře v šachtě po odstřelu a vyvětrání byl obsažen kysličník uhelnatý v množství do 0,00025 %. Před vyvětráním, ihned po odstřelu, nesmí obsah CO překročit 0,02 %.

Kladná kyslíková bilance nezaručuje, že vzniknou pouze produkty úplné oxydace, ale zřetelně zmenšuje množství vzniklého kysličníku uhelnatého. Assonov a Rossi (1949) uvádějí tyto výsledky sledování vlivu kyslíkové bilance trhavin na složení plynných produktů (tab. 51) :

### Složení plynných produktů trhavin s různou kyslíkovou bilancí

Tabulka 51

Trhavina	Kyslíková bilance, %	Obsah plynných jedovatých produktů, 1/kg, trhaviny	
		Kysličník uhelnatý	Kysličníky dusíku
Amonit 2T	+9,0	15,0	25,1
Dinaftalit 1	+0,6	7,0	7,3
Amonit 7	-1,0	7,5	6,2
Dynamon	-9,8	95,6	6,5



Na vznik toxických produktů výbuchu mají vliv i další faktory, které byly studovány zejména v SSSR. Na př. podle Assonova a Rossiho (1949) má zvětšený obsah vlhkosti v trhavině vliv na růst obsahu kysličníků dusíku v plyných produktech.

Určitý vliv mají také faktory, jako je hustota nálože (při větší hustotě vzniká méně kysličníků dusíku) a průměr nálože (při větším průměru se zmenšuje množství kysličníku uhelnatého a kysličníků dusíku). Na př. v plyných produktech po výbuchu 62 %ního dynamitu bylo zjištěno 8,5 l/kg kysličníku uhelnatého a 4,2 l/kg kysličníků dusíku; průměr nálože byl 30 mm. Zmenšení průměru nálože na 20 mm vedlo ke zvětšení příslušných hodnot na 9,0 l/kg a na 12,5 l/kg trhaviny.

Cybulski i Assonov a Rossi zjistili, že také papírový, parafinem nasycený obal náložky má vliv na složení plyných zplodin výbuchu.

Assonov a Rossi uvádějí, že při 2 g papíru na 100 g trhaviny nemá obsah parafinu překročit 2,5 g. Při tomto obsahu parafinu už vznikají jedovaté plyny v množství 26,4 l/kg kysličníku uhelnatého a 37,7 l/kg kysličníků dusíku. Obsahuje-li papír 4,0 g parafinu, vzniká 29,5 l/kg kysličníku uhelnatého a 59,7 l/kg kysličníků dusíku.

\*) Nezaměňovat s karbonity - trhavinami nyní používanými v Polsku, které mají kladnou kyslíkovou bilanci. Staré karbonity měly zápornou bilanci, protože se vycházelo z falešného názoru, že neúplné hoření, snižující výbuchové teplo a teplotu, zvětšuje bezpečnost při trhání pod zemí.

Dobré utěsnění, sahající nejméně do 1/3 celé hloubky vývrtnu, vývin jedovatých plynů zmenšuje.

Z pokusů konaných v SSSR rovněž vyplývá, že na obsah kysličníku uhelnatého a kysličníků dusíku v povýbuchových produktech má vliv také prostředí, ve kterém výbuch nastal. Množství kysličníku uhelnatého je větší při trhání v uhlí a menší při trhání měděné anebo železné rudy. Příslušné hodnoty publikované Assonovem a Rossim jsou uvedeny v tab. 52.

**Množství jedovatých kysličníků, vznikajících v produktech v různém prostředí**

Tabulka 52

Trhavina	Trhání v uhlí		Trhání v železné rudě	
	Kysličník uhelnatý, l/kg	Kysličníky dusíku, l/kg	Kysličník uhelnatý, l/kg	Kysličníky dusíku, l/kg
Amonit	40,7	29,8	4,7	7,9
Dynamit 62 %	54,3	4,8	3,3	8,0

Kyslíková bilance se počítá pro množství kyslíku, uvolněné okysličovadlem ,a pro množství potřebné k oxydaci hořlavých složek trhaviny. Údaje pro nejčastěji používané komponenty:

Okysličovadlo:	Množství kyslíku vzniklé z 1 kg látky:
Dusičnan amonný	0,20 kg
Dusičnan sodný	0,47 kg
Dusičnan draselný	0,40 kg
Nitroglycerin	0,035 kg
Složky spotřebovávající kyslík:	Množství kyslíku odebírané 1 kg látky:
Trinitrotoluen	0,74 kg
Dinitrotoluen	1,14 kg
Nitrocelulosa (11,1 % N)	0,44 kg
Dřevná moučka (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> )	1,18 kg
Dřevné uhlí (C)	2,66 kg
Hliník	0,89 kg

## Inertní chladicí součásti

Mnohaleté pokusy ukázaly, že neúčinnějšími nevýbušnými složkami, zvyšujícími bezpečnost, jsou chlorid sodný a chlorid draselný, při čemž draselná sůl je účinnější. Příčinou je působení draselného iontu, brzdícího explozivní reakce v plynné fázi, což bude probráno dále, u problému odstraňování záblesku střelných zbraní (str. 315). Explose třaskavého povětří je zjev stejného druhu jako explose plynů před hlavní palných zbraní. Je také nepochybné, že i zde bude ochrana proti explozi třaskavé směsi v menší míře procesem thermickým, založeným na snížení teploty zažehujícího plamene. V daleko větší míře bude však záviset na rozptýlení draselného iontu v plynu. O tom, že celý jev není thermický, svědčí na př. pokus Dubnova (1949), který přidával do trhavin místo chloridu sodného písek. Množství písku volil tak, aby se tepelná kapacita zplodin neměnila. Ukázalo se, že přítomnost písku nebrání explozi směsi methanu se vzduchem.

Dubinín zkoumal vliv rozličných solí na teplotu vzbuchu a zpoždění výbuchu třaskavé směsi (tab. 53).

Tyto pokusy potvrzují, že účinek chloridu draselného při brzdění explose methanu se vzduchem je větší než účinek chloridu sodného.

Roku 1911 navrhli Watteyne a Lemaire použít na trhacích náložkách pláště. Jako materiál pro tento plášť navrhli s výbušinářského hlediska inertní látky, na př. vrstvu chloridu sodného, fluoridu sodného, kryolitu atd. Plášť byl vytvořen umístěním inertní látky mezi dvojité stěny papírových obalů. Po určitou dobu se plášťovaných náložek používalo v Belgii, neboť se zjistilo, že bezpečnost při použití trhavin skutečně zvyšují. Např. trhaviny, které měly meznou nálož sotva 100 g, mohlo být po jejich opatření pláštěm použito bez zvýšeného rizika i jako 1000 gramové náložky. Na pláště se převážně používalo této směsi solí:

- a) 50 % fluoridu vápenatého  
25 % chloridu sodného  
25 % síranu vápenatého
- b) 83 % chloridu vápenatého  
17 % suché hlíny
- c) 75 % fluoridu vápenatého  
25 % síranu vápenatého

## Vliv přísady různých solí na explosivní vlastnosti

Tabulka 53

Sůl	Minimální teplota vzbuchu, °C	Zpoždění výbuchu (ve vteřinách) při různých teplotách							
		750 °C	760 °C	770 °C	780 °C	790 °C	800 °C	810 °C	820 °C
Bez soli	710	1,8	1,0	1,0	0,8				
CaCO <sub>3</sub>	710	1,4	1,1	0,9	0,7				
NaCl	730	3,2	1,9	1,4	1,0	0,8	0,6		
LiCl	790						4,2	2,2	1,95
KCl	800						5,6	3,9	1,85
CaCl <sub>2</sub>	810							4,0	3,0

Kolem roku 1933 byly ve většině zemí zahájeny práce na využití plášťování. V SSSR se používalo plášťů tlustých 3 mm, složených z rozemletých solí v papírových trubkách. Selezněv volil tuhý plášť, bez papírového obalu. Selezněvův obal byl složen ze směsi kaolinu, chloridu sodného a sádry.

Při pokusech v Buxtonu (Anglie) bylo vyzkoušeno k přípravě pláště působení různých skupin látek. Byly to :

1. látky bránící explozi methan-vzduchové směsi, na př. chlorid draselný;
2. chladicí látky velké tepelné vodivosti, na př. železné piliny;
3. látky uvolňující nehořlavé plyny na základě předpokladu, že vytvoří při výbuchu plynový plášť, na př. kyselý uhličitán sodný, uvolňující CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O;
4. redukčně působící látky, které mohou vázat atmosférický kyslík a tím odstraňovat složku potřebnou při explozi methanu, např. hydrosiřičitan sodný.

Zjistilo se, že přísada většiny těchto látek zvětšuje při zkoušce v pokusné chodbě mezní nálož tak, že ji nelze v mozdíři umístit. Bylo proto použito velmi přísné zkoušky, založené na tom, že byla iniciována trhavina volně zavěšená ve směsi methanu se vzduchem. Za těchto podmínek se bezpečná nálož snižovala čtyřikrát ve srovnání s náloží zjištěnou v mozdíři.

V tab. 54 jsou uvedeny výsledky některých pokusů s trhavinou *Tees Powder* (str. 225) s pláštěm tlustým 4 mm.

Tabulka 54

Materiál pláště	Mezní nálož, g
Bez pláště	56
Infusoriová hlinka	113
Síran olovnatý	170
Thiosíran sodný	170
Kyselý síran sodný	170
Mravenčan sodný	226
Kysličník manganičitý	226
Šťavelan železitý	226
Uhličitan sodný s krystalovou vodou	226
Hydrosířičitan sodný	283
Kyselý uhličitan sodný	283
Železné piliny	340
Belgické směsi a, b	170
Belgická směs c	226

Na základě těchto pokusů byly v Anglii zavedeny pláště vyplněné kyselým m uhličitanem sodným jako látkou dostatečně levnou a účinnou. Plášť byl tlustý asi 2,5 mm a byl zvenku obalen neimpregnovaným papírem. Trhaviny, kterých se mohlo používat s pláštěm tohoto druhu, byly po straně označeny písmenem "S" (sheathed).

Použití pláště zmenší výbuchovou sílu jen málo a neznesnadní detonaci. Naproti tomu se značně zvětší bezpečnost použití v šachtách s methanem a citlivým uhelným prachem.

Mimo inertní pláště se v SSSR a v Německu použilo **aktivního** plášťového materiálu. Aktivní plášť byl složen z "chladících solí" a z nitroglycerinu.

Vycházelo se z těchto předpokladů:

a) materiál pláště se vlivem nitroglycerinu lépe rozptýlí a lépe se promísí s výbuchovými zplodinami;

b) protože plášť je také druhem výbušiny, nezeslabuje trhavinu a nebrzdí přeskok detonace z jedné náložky na druhou.

V SSSR se používá pláště složeného z nitroglycerinu, chloridu sodného, dusičnanu sodného a dřevné moučky.

V Německu se používá aktivního obalu ze 12 nebo 15 % nitroglycerinu, 33 nebo 35 % chloridu sodného a 50 nebo 55 % kyselého uhličitanu sodného. Jedna náložka obsahuje 70 g trhaviny a 50 g aktivního pláště uvedeného složení.

### **Inertní neutralizační součásti**

Protože dusičnan amonný vždy obsahuje menší množství volné kyseliny dusičné, musí se k amonoledkovým trhavinám s nitroglycerinem přidávat menší množství látky, které kyselinu neutralisuje.

Poněvadž rozpustné zásady působí nepříznivě na některé složky směsných trhavin, např. na tritol, musí se použít nerozpustné zásady, jako je na př. uhličitan vápenatý a uhličitan hořečnatý. Také lze použít kysličníku železitého, na př. ve formě rozmělněných kyzových výpalků.

Pro trhaviny s menším množstvím nitroglycerinu (4 - 8 %) je přítomnost dřevné moučky dostačující jak pro stabilisaci, tak i pro neutralisaci (str. 233).

## Zkoušky průmyslových trhavin

Průmyslové trhaviny musí vyhovovat určitým podmínkám a poskytovat co největší záruku bezpečnosti. Všechny tyto trhaviny jak pro trhání ve skále, tak i pro trhání uhlí se musí těmto zkouškám podrobit.

### Zkouška na schopnost přeskočků detonace

Při zkoušení této vlastnosti trhavin se určuje maximální vzdálenost mezi dvěma náložkami (po 100 g, průměru 30 mm), při které jedna náložka, opatřená rozbuškou č. 8, iniciuje náložku bez rozbušky. Naměřená vzdálenost nemá být menší než 3 cm a pro speciální důlně bezpečné methanity 4 cm. U amonoledkových trhavin bývá tato vzdálenost obvykle 4-8 cm a u dynamitu ještě větší.

### Detonační schopnost

K určování přenosu detonace se používá náložek trhaviny po 75 g, průměru 25 mm, nebo se berou 4 náložky po 100 g a průměru 30 mm. Náložky se umístí do řady za sebou a pokud možno slabou rozbuškou se iniciují. Zkoušené trhaviny mají za těchto podmínek slabou rozbuškou\*) úplně detonovat. Nejslabší rozbuška, způsobující ještě detonaci dané trhaviny, charakterizuje její detonační schopnost.

Úkolem zkoušek na přeskok detonace a detonační schopnost je zjistit, bude-li daná trhavina ve vývrtnu úplně detonovat. Neúplná detonace je velmi nevídaný zjev, neboť způsobuje časové ztráty a zbytečnou námahu a dokonce může být příčinou neštěstí při následujícím odstřelu. Obou zkoušek se běžně používá při výrobní kontrole. Ke zkouškám se nesmí brát čerstvě vyrobená trhavina, poněvadž poskytuje lepší výsledky než trhavina po několikadenním skladování. Tak na př. podle prací Urbaňského má důlně bezpečný Bradit F (str. 244) ihned po smíchání přeskok detonace na vzdálenost 14-15 cm, kdežto následující den po smíchání není přeskok větší než 7 cm.

Příčinou toho je, že čerstvě vyrobená trhavina obsahuje hodně vzduchu, který přeskok detonace velmi usnadňuje. Po několika hodinách a až desítkách hodin přebytečný vzduch unikne, takže schopnost detonace se zhorší.

\*) K označení detonační schopnosti důlních trhavin byly nakonec zavedeny srovnávací rozbušky plněné 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 atd. azidu stříbrného. Nejsilnější rozbuška obsahuje 0,60 g azidu stříbrného.

Změny probíhající v trhavině nejsou tak značné, aby měly vliv na detonační rychlost a na výduť v olověném bloku.

V dynamitech nebo v trhací želatíně, obsahující velké množství nitroglycerinu želatinovaného nitrocelulosou, probíhají změny vlastností, vyvolané přítomností vzduchu, pomalu a dlouho (někdy až rok). Je to způsobeno jemným dispergováním vzduchu ve velmi viskózním koloidním roztoku trhací želatiny, který vzduch udrží déle než práškovité trhaviny. Na př. trhací želatina, obsahující 91 % nitroglycerinu a 9 % kolodiové bavlny, dává ihned po vyrobení výduť v olověném bloku 580 cm<sup>3</sup>. Po dvou dnech je výduť 545 cm<sup>3</sup> a po delším uložení (přes měsíc) může tato hodnota klesnout na 500 cm<sup>3</sup> a dokonce ještě níže.

Podobně se mění i detonační rychlost. Na př. dynamit obsahující 62,5 % nitroglycerinu, 3,5 % kolodiové bavlny, 28 % chloristanu draselného a 6 % dřevné moučky detonuje ihned po smíšení rychlostí 7000 m/s. Po půl roce může detonační rychlost klesnout na 2750 m/s. Při uložení v teplé místnosti může být pokles ještě větší - na pouhých 1800 m/s. Dojde-li ke ztvrdnutí náložky vlivem zhrudkování amonného ledku nebo chlorečnanu draselného, zhorší se i přeskok detonace a dochází dokonce i k neúplným výbuchům.

Podle těchto pozorování musí být trhavina, určená ke zkouškám na přeskok a rychlost detonace, uložena aspoň 24 hodin.

U dynamitů je požadováno dodatečné opakování zkoušek po několika dnech a potom po několika týdnech.

Zkušební rozbušky musí být spolehlivé a jejich iniciační schopnost se musí kontrolovat.

### **Účinek trhaviny**

Účinek trhavin se zkouší podle smluvních method, které jsou v různých zemích různé. Nejčastěji se měří výduť v olověném bloku a detonační rychlost. V některých státech se určuje deformace olověných (Hess) nebo měděných (Crusher, Kast) válečků. V anglosaských zemích se kromě toho používá balistického moždíře. Zkoušky účinku trhavin se pro kontrolu výroby musí vždy po určité době opakovat.

### **Zkouška na bezpečnost v prostředí uhelného prachu a methanu**

Trhaviny pro uhelné doly, v nichž se vyskytuje methan nebo snadno zápalný uhelný prach, musí projít kontrolní zkouškou v pokusné chodbě. Zkouška se provádí v různých zemích různě.

V Polsku se od roku 1950 používá norem navržených Cybulským. Ke zkouškám se berou náložky průměru 32 mm a ukládají se do dutiny moždíře průměru 50 mm bez utěsnění. Při zkouškách bezpečnosti v prostředí methanu se u obyčejných důlně bezpečných\*) trhavin provádí 10 odstřelů náloží 500 g, iniciovaných zpředu (tj. od výfukového otvoru moždíře). Obsah methanu v atmosféře bývá 8-9,5 %. U speciálních důlně bezpečných trhavin



jsou tyto požadavky přísnější. Iniciuje se totiž 1 kg materiálu zezadu, tj. rozbuškou na dně moždíře. Odstřelů musí být nejméně 20.

\*) Důlně bezpečné trhaviny jsou trhaviny, kterých lze bezpečně používat v důlní atmosféře, obsahující metan.

Při zkoušení bezpečnosti v prostředí uhelného prachu se u obvyklých uhelných a důlně bezpečných trhavin (tj. důlně bezpečných methanitů a uhelných karbonitů) provádí 10 ran náložemi 500 g, iniciovanými zpředu. Aerosol uhelného prachu se připravuje explozí malých (5-7 g) náloží důlně bezpečných trhavin, umístěných v sáčku s uhelným prachem. Sáčky jsou zavěšeny v plynové komoře pokusné štoly. Tak se dosahuje nejlepších podmínek pro vznícení uhelného prachu a zkouška je velmi náročná na vlastnosti trhaviny. Nálože v sáčcích se odpalují současně, přesně 0,5 s před odstřelem nálože v moždíři.

Speciální důlní trhaviny se zkoušejí v prostředí uhelného prachu. Iniciuje se 1 kg trhaviny zezadu do uhelného aerosolu připraveného již uvedeným způsobem. Zkouší se dvacetí odstřely. Kromě toho se zkouší bezpečnost na uhelný prach speciální methodou, vypracovanou Cybulským a založenou na současném odstřelu dvou náloží po 1 kg ze dvou protilehlých moždířů. Vzdálenost mezi moždíři je 1 m. Aerosol uhelného prachu se připravuje obvyklým způsobem. Nálože se iniciují zezadu. Zkouší se dvacetí odstřely. Je to zkouška neobvykle náročná. Popsané zkoušky se ke kontrole výroby vždy po určité době opakují.

Jako pomocné zkoušky se používá fotografování (v noci) plamene volně zavěšených trhavin

### **Stabilita**

Chemická stabilita důlních trhavin závisí na jednotlivých komponentách. Trhaviny, které neobsahují nitroglycerin, se mohou skladovat po dlouhou dobu. Amonoledkové trhaviny musí být chráněny před vlhkostí a potom je lze uchovávat dosti dlouho (až 6 měsíců). Všechny směsi s nitroglycerinem se musí spotřebovat dosti brzy (1-3 měsíce, podle platných předpisů). Je velmi důležité, že dusičnan amonný obsahuje vždy určité množství volné kyseliny dusičné (není-li neutralisován přísadou vhodných složek), která působí rozkladně na nitroglycerin. Vedle chemické stability je důležitá i stabilita fyzikální. Na příklad náložky amonoledkových trhavin často tvrdnou a potom obtížně detonují; také se do nich špatně vkládají rozbušky, takže se nehodí pro praktické použití (str. 255, díl II). Nitroglycerinové trhaviny při nízké teplotě mrznou a musí se roztavovat. Při tavení se může uvolnit nitroglycerin, což vyvolává nové nebezpečí (str. 70, díl II).

# Průmyslové trhavyiny používané v různých zemích

## Německo

Průmyslové trhavyiny se dělí na trhavyiny používané v nehořlavém a nevýbušném prostředí jako kamenolomy, rudné doly (tzv. "skalní") <sup>1)</sup> a na trhavyiny , určené hlavně pro uhelné doly (tzv. bezpečnostní, "důlně bezpečné").

<sup>1)</sup> Tento nepřesný název není u nás vžitý, avšak v cizině se ho běžně používá: Pozn. překl.

Ke "skalním" se počítají tyto trhavyiny:

1. typu černého prachu,
2. dynamity,
3. amonoledkové směsi,
4. chloristanové směsi,
5. chlorečnanové směsi.

V prvních letech po první světové válce byly tyto trhavyiny povoleny také k pracím v uhlí, nebyl-li v dole methan a nebezpečný uhelný prach. Potom bylo jejich používání omezeno pouze na trhání ve skále a v bezpečných nebo povrchových dolech. Trhavin typu černého prachu (tab. 55) se v Německu používalo dokonce i v dolech s výskytem nebezpečného uhelného prachu, což vedlo v roce 1923 k velké katastrofě v dole Heinitz. Od té doby bylo použití trhavin typu černého prachu omezeno pouze na trhání v kameni (ražení chodeb). Některé nejnebezpečnější trhavyiny, na př. amonit 5 (s hliníkem) jsou připouštěny pouze k trhání v kamenolomech. Nejdůležitější typy německých "skalních" trhavin jsou uvedeny v tab. 55 a 56.

Za druhé světové války se kromě *dynamitu 1* a *amonitu 1* hromadně používalo *gelatine-donaritu 1* tohoto složení:

22 % nitroglykolu	55 % dusičnanu amonného
0,8 % nitrocelulosity	10 % dusičnanu sodného
5 % tritolu	1 % dřevné moučky
6 % dinitrotoluenu	0,2 % pyritových výpalků

Kyslíková bilance této trhaviny je +3,7 % a hustota 1,53 g/cm<sup>3</sup>.

Výbuchové charakteristiky:

výbuchové teplo	1030 kcal/kg
detonační rychlost	6150 m/s
výduť v olověném bloku	380 cm <sup>3</sup>
přeskok detonace	10 cm

Tabulka 55

### Německé trhaviny typu černého prachu

Označení	Složení, %							
	Dusičnan draselný	Dusičnan sodný	Dřevné uhlí	Hnědé dřevné uhlí	Smola	Síra	Celulosa	Saze
Sprengpulver 1	73 - 77	-	10 - 15	-	-	8 - 15	-	-
Sprengpulver 5	70 - 73	-	5 - 7	-	-	17 - 19	5 - 7	-
Sprengsalpeter 1	0 - 25	40 - 75	10 - 16	-	-	9 - 15	-	-
Sprengsalpeter 2	0 - 5	65 - 75	-	10 - 16	-	9 - 15	-	-
Sprengsalpeter 3	0 - 5	66 - 76	0 - 10	-	15 - 19	9 - 11	-	-
Sprengsalpeter 4	0-4 a 0-3 FeSO <sub>4</sub>	25 - 70	-	-	-	8 - 12	10 - 15	8
Sprengsalpeter 5	0 - 40	30 - 75	5 - 7	-	-	17 - 19	5 - 7	-

**Německé dynamity a amonoledkové, chloristanové a chlorečnanové trhaviny**

Název	Dusičnan amonný	Dusičnan draselný	Chloristan draselný	Nitro-glycerin a nitroglykol	Nitro-celulosa	Aromatické nitro-sloučeniny	Dřevná moučka	Různé
Dynamit 1	-	25 - 29	-	61 - 63	1,5 - 4	-	6 - 9	0 - 2
Dynamit 2	-	25 - 30	-	59 - 61	4,5 - 9	0 - 4	3 - 8	-
Dynamit 3	-	44 - 54	-	34 - 39	1 - 6	6 - 10	1 - 6	-
Dynamit 5	-	50 - 74	-	16 - 20	0,5 - 2	2 - 12	1 - 6	0 - 12 (chlorid sodný)
Amonit 1 (Donarit 1)	67 - 85	0 - 10	-	3 - 4	-	10 - 18	1 - 6	-
Amonit 2	67 - 87	0 - 10	-	-	0,4	12 - 20	1 - 6	-
Amonit 4	70 - 77	-	5 - 10	-	-	10 - 16	1 - 4	-
Amonit 5 (nedovolen v uhelných dolech)	68 - 84	0 - 5	0 - 5	-	-	5 - 15	0 - 4	2 - 12 (hliník)
Amonit 6	82 - 88	-	-	3 - 4	-	3 - 8	1 - 6	-
Perchloratit 2	0 - 10	0 - 10	52 - 75	-	0 - 4	20 - 30	1 - 8	-
Perchloratit 3	35 - 45	-	30 - 40	-	-	15 - 20	3 - 8	-
Chloratit 2	chlorečnan draselný nebo sodný 50 - 85	-	0 - 20	-	-	10 - 20	1 - 5	3 - 5 uhlo- vodíky nebo tuky a oleje
Chloratit 3 (podle miedziankitu)	88 - 91	-	-	-	-	-	0 - 3	8 - 12 ka- palné uhlovodíky s bodem vzplanutí min. 30°C

Trhaviny důlně bezpečné se zřetelem k methanu a uhelnému prachu se rozdělují na tři skupiny:

1. amonoledkové,
2. položelatinované,
3. želatinované.

Položelatinované trhaviny patří k dynamitům a k trhání v uhlí za přítomnosti methanu a uhelného prachu se jich může používat jen proto, že obsahují poměrně hodně "chladících" solí (občas ve formě vodného roztoku dusičnanu vápenatého):

K amonoledkovým uhelným trhavinám se pro zvýšení detonační schopnosti, snížené přítomností chloridů alkalických kovů, přidávají minimálně 4 % nitroglycerinu. Za první světové války, kdy byl nitroglycerinu nedostatek, byl někdy podle Kastova návrhu nahrazován přísadou (5-10 %) chloristanu draselného jako zcitlivujícího činidla. V tab. 57 je uvedeno složení a vlastnosti německých bezpečnostních trhavin.

Jak již bylo řečeno, obsahují želatinované, k methanu bezpečné trhaviny typu *nobelitu* menší množství roztoku dusičnanu vápenatého. Dusičnan vápenatý se do nobelitů přidával pro snížení teploty výbuchového plamene. Po první světové válce se přidávalo menší množství dusičnanu vápenatého ve formě koncentrovaného vodného roztoku do rozemletého nitroglycerinového prachu (ze zbylých vojenských zásob), jehož se používalo jako trhaviny do kamene. Přísada roztoku dusičnanu vápenatého měla zabránit prášení jemně rozemletého materiálu. Na př. trhavina *Nitroglycerinpulver 1* měla toto složení:

94-96 % mletého nitroglycerinového prachu

5-6 % 50 %ního roztoku dusičnanu vápenatého

Pak se objevil patent Schwankeho (1930), ve kterém je navrženo impregnování dřevné moučky ledkem vápenatým. Směs se suší za teploty 90-130 °C a lisuje se do tvaru válečků (jako ledek vápenatý).

Podle Chemisch-Technische Reichsanstalt (1929) má směs (sušená po 64 hodin při 120 °C) toto složení:

57 %  
dusičnanu  
vápenatého

42 % dřevné  
moučky

## 1 % pyritových výpalků

V hermeticky uzavřeném olověném bloku dává výduť 165-175 cm<sup>3</sup> (při použití náplně 29-30 g). Náplň 46-47 g výbušného ledku dávala v olověném bloku výduť 145-160 cm<sup>3</sup>.

Nedostatkem směsí na základě dusičnanu vápenatého je jejich velká hygroskopičnost. Dusičnan vápenatý však není hygroskopičtější než dusičnan amonný. K těmto směsím patří také trhaviny bezpečné k methanu - *calcinit 1* - mající toto složení:

35,5 % dusičnanu amonného	6 % nitroglycerinu
38 % dusičnanu vápenatého	8 % dřevné moučky
7,2 % tritolu	0,5 % pyritových výpalků nebo tmavého barviva nebo pigmentu
4,8 % dinitrotoluenu	

Tabulka 57

### Německé bezpečnostní trhaviny

Název	Složení, %									Výbušinářské vlastnosti						
	Dusičnan amonný	TNT	DNT	Nitroglycerin	Nitroglykol	Nitroceluloza	Dřevná moučka	Chlorid draselný nebo sodný	Dusičnan vápenatý (50 %ní roztok)	Kyslíková bilance, %	Výbušné teplo, kcal/kg	Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s	Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	Přezkok detonace, cm	Mězná nálož, g
<i>Amonoledkové</i>																
Wetter-Detonit A	72	2	-	6	-	-	2	18 KCl	-	+10,4	516	1,06	3000	220	8	600
Wetter-Detonit B	72	-	2	4	-	-	3	19 KCl	-							800
Wetter-Westfalit A	80,5	0,5	0,5	4	-	-	1,5	13 NaCl	-							
<i>Položlutňované</i>																
Wetter-Baldurit A	50	-	2	-	12 z nitrocelulosou		2+uhelný prach 0,5	33,5 NaCl	-							800
<i>Želatinované</i>																
Wetter-Nobelit A	32	-	2	-	25,4	0,6	1	36,5	2,5	+4,1	650	1,66	5750	205	6	700
Wetter-Nobelit B	26,5	-	-	-	29,2	0,8	0,5	40	3	+6,2	570	1,69	5650	185		700
Wetter-Wasagit A	30,5	-	-	-	27,8	0,7	0,3+agar-agar 0,7	39,5+ talek 0,5	-							
Wetter-Wasagit B	29,5	-	-	-	30	1	agar-agar 0,5	39	-							

### Polsko

Po první světové válce byly v polském hornictví částečně převzaty německé trhaviny. Jako "skalních" trhavin bylo použito : trhacího prachu, výbušného ledku, dynamitů, amonitů a chloratitů. Mezi "skalními" trhavinami zaujal nejdůležitější místo *chloratit 3*, jehož složení odpovídalo miedziankitu

Laszczyńského (str. 204). Používalo se také trhavin důlně bezpečných k methanu a uhelnému prachu, na př. amonoledkových *lignositů*, *braditů*, položelatinovaných *balduritů* a želatinovaných *barbaritů*.

Z původních polských důlně bezpečných trhavin lze uvést na př. důlně bezpečný *bradit F*, jehož složení vypracoval Urbański (1925):

77,5 % dusičnanu amonného	4 % nitroglycerinu
4 % chloristanu draselného	9 % chloridu sodného
4 % tritolu	1,5 % dřevné moučky

Charakteristickou vlastností *braditu F* bylo použití chloristanu draselného, který měl při výbuchu uvolnit chlorid draselný, čímž se zvýší bezpečnost trhaviny. V pokusné štole skutečně dával dobré výsledky. Po mnohaletém použití však byly trhaviny tohoto typu vyloučeny z používání, poněvadž jsou dosti silné (v olověném bloku dávají výduť kolem 280 cm<sup>3</sup>) a podle zostřených požadavků nemohou být připuštěny k trhání v uhlí.

Složení a vlastnosti některých bezpečnostních amonoledkových trhavin, používaných v Polsku, jsou uvedeny v tab. 58.

Tabulka 58

**Bezpečnostní amonoledkové trhavy**

Složka	Uhelné	Důlně bezpečné
	Karbonit uhelný D <sub>2</sub>	Methanit důlně bezpečný D <sub>2</sub>
Dusičnan amonný	72	63
Tritol	4	3,5
Dinitrotoluen	2	1
Nitroglycerin	4	4
Dřevná moučka	3	3,5
Chlorid sodný	15	25
Hustota, g/cm <sup>3</sup>	1,03	1,03
Detonační rychlost, m/s	2600	2205
Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	255	230
Přeskok detonace, cm	5	5
Mezná náplň, g	500	500

Poněvadž použití těchto trhavin bylo bezpečné jen ve velmi bezpečných dolech, vypracoval Cybulski trhavy, kterých lze použít i v nejnebezpečnějších zaplyněných šachtách, kde by, práce s běžnými důlně bezpečnými trhavami byla velmi riskantní. K používání jsou povoleny dvě trhavy: *důlně bezpečný speciální methanit A a B*. Jsou to amonoledkové trhavy s mimořádně velkým obsahem chladicích přísad (na př. až 50 % chloridu sodného). Důlně bezpečné speciální methanity se vyznačují neobyčejnou bezpečností k methanu a uhelnému prachu. Vyhovují při všech již popsaných zkouškách a kromě toho nezapalují třaskavou methanovou směs ani při výbuchu 1,5-2 kg volně zavěšených náloží. Speciální methanity mají proti plášťovaným trhavám (str. 236) tu výhodu, že nemohou při náhodném nebo úmyslném odstranění vrchní vrstvy ztratit bezpečnost. Případy tohoto druhu s plášťovaným střelivem se staly např. v Anglii a byly příčinou výbuchů v dolech.



K pracím v tvrdém kameni se v Polsku podobně jako na celém světě používá **trhací želatiny**, složené z 92-94 % nitroglycerinu a 8-6 % dynamitové nitrocelulosity.

### Sovětský svaz

Průmyslové trhavin, používané v SSSR, se rozdělují do těchto skupin:

I. - povolené k pracím ve volném prostoru ,

II. - povolené k pracím ve volném prostoru a ve štolách bez methanu a nebezpečného prachu

III. - povolené k trhání v kameni za přítomnosti nebezpečného methanu a prachu,

IV. - povolené k pracím v uhlí a v kameni a v dolech s nebezpečím methanu a prachu.

Skupiny I a II jsou trhavin pro kámen a skupiny III a IV jsou důlně bezpečné při trhání v uhlí. Složení a vlastnosti těchto trhavin jsou uvedeny v tab.59 a 60.

Některé *amonity*, na př. č. 7 a č. 8, se vyrábějí s přísadou parafinu (0,5 % a 1,0 %) a označují se značkou č. 7 P a č. 8 P.

Chlorečnanových trhavin se v SSSR vůbec nepoužívá.

Tabulka 59

### Trhavin pro lomy, používané v SSSR

Název	Složení, %												Výbušinářské vlastnosti					
	Skupina	Dusičnan amonný	Dusičnan sodný nebo draselný	Tritol	Dinitro-naftalen	Nitroglycerin	Nitrodiglykol	Nitroceluloza	Poly-methyl-methakrylát	Dřevná moučka	Hliník	Moučka z bavlníkových tobolek	Kyslíková bilance, %	Výbuškové teplo, kcal/kg	Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s	Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	Přezkok detonace, cm
Amonit č. 9	I	87	-	5	-	-	-	-	-	-	-	8		0,9	2800	280	2	
Dynamon K	I	90	-	-	-	-	-	-	10	-	-	+2,0	720	0,9	2200	320	2	
Nitroglycerinové Dynamit akrylový (15 %ní)	II	73,5	-	9	-	15	-	0,5	2	-	-	+1,2	745	1,1	3800	340	6	
Dynamit (62 %ní)	II	-	27	-	-	62	-	3	8	-	-	+2,8	1200	1,4	6600	380	12	
Nemrzoucí dynamit	II	-	32	-	-	37	25	3,5	2,5	-	-	+2,9	1120	1,4	6600	380	10	
Amonoleadkové																		
Amonit č. 6	II	79	-	21	-	-	-	-	-	-	-	+1,0	940	1,0	4000	360	6	
Amonit č. 7	II	81	-	14	-	-	-	-	5	-	-	+0,6	1020	1,0	3500	350	4	
									z jedlové kůry									
Alumit č. 1	II	80	-	12	-	-	-	-	-	8	-	0	1060	1,0	4200	400	5	
Dinaftalit č. 1	II	88	-	-	12	-	-	-	-	-	-	+0,6	915	1,05	5100	340	3	

### Trhaviny pro uhelné doly, používané v SSSR

Název	Složení, %										Výbušinářské vlastnosti							
	Skupina	Dusičnan amonný	Tritol	Dinitroto-luen	Nitro-glycerin	Poly-methyl-metha-krylát	Dřev-ná mouč-ka	Mouč-ka z jed-lové kůry	Chlo-rid sodný	Chlo-rid drasel-ný	Kyslí-ková bilan-ce, %	Výbu-chové teplo, kcal/kg	Husto-ta, g/cm <sup>3</sup>	Deto-nační rych-lost, m/s	Výduť v olově-ném bloku, cm <sup>3</sup>	Přes-kok deto-nace, cm	Mezná nálož v me-thanu, g	Mezná nálož v pra-ču, g
<i>Amonolečkové</i>																		
Amonit AP-1	II	65	14	-	-	-	-	1,5	19,5	-	+ 2,0	665	1,05	3230	280	4	650	700
Amonit AP-2	I	68,5	15	-	-	-	1,5	-	-	15	+ 1,0	660	1	3100	330	4	650	700
<i>Nitroglycerinové</i>																		
Pleksit č. 1	III	46,3	5	-	15	0,7	3	-	30	-	+ 2,2	765	1,3	3800	280	4	650	700
<i>Amonolečkové</i>																		
Amonit III/1	IV	56	9	-	-	-	-	3	32	-	0	465	1,15	2400	200	2	650	700
Amonit č. 8	IV	68	10	-	-	-	-	2	20	-	+ 2,0	720	1,1	2800	240	3	650	700
<i>Nitroglycerinové</i>																		
Pobědit č. 1	IV	62	2	-	8	-	3	-	25	-	+ 3,8	695	1,1	2565	215	4	650	700
Pobědit č. 2	IV	67,5	7	-	7	-	3	-	15,5	-	+ 3,3	675	1,1	3090	260	4	650	700
Pobědit č. 4	IV	55	5	-	5	-	5	-	30	-	+ 0,9	680	1,2	3120	200	4	650	700
Pobědit č. 5	IV	63	-	7	4	-	4	-	22	-	+ 0,5	705	1,1	2510	255	4	650	700

### Francie

Novější, ve Francii používané průmyslové trhaviny (tab. 61) se v zásadě neliší od druhů používaných dříve (viz str. 223).

Tabulka 61

Složka	Explosifs couche (k trhání v uhlí)		Explosifs roche (pouze k trhání v kameni)	
	Grisou Naphtalite couche	Grisou Dynamite couche	Grisou Naphtalite roche	Grisou Dynamite roche
	Dusičnan amonný	95	87,5	91,5
Nitroglycerin	-	12	-	29
Nitrocelulosa	-	0,5	-	1
Tritol	5	-	-	-
Dinitronaftalen	-	-	8,5	-
Mezná nálož, g	500	500	1000	1000

Trhaviny pro uhelné doly se vyrábějí také v modifikacích, ve kterých je 5 % dusičnanu amonného nahrazeno dusičnanem draselným. Jsou to tzv. *ledkované trhaviny* (salpétré).

Kromě těchto směsí se ve Francii začalo používat důlně bezpečných trhavin velmi podobných směsím s chloridem sodným, používaným v jiných státech (tab. 62).

Tabulka 62

Složka	Explosif č. 7	Explosif č. 8	Grisou Dynamite chlorurée
Dusičnan amonný	76	72	55,5
Dinitronaftalen	7	7	-
Nitroglycerin	-	5	20
Nitrocelulosa	-	-	0,5
Dřevná moučka	2	-	2,5
Infusoriová hlinka	-	2	-
Chlorid sodný	15	14	21,5

Ve Francii je též zájem o chloristan amonný jako součást průmyslových trhavin. Také se zkouší použít jako složky pentritu a hexogenu.

### **Belgie**

V Belgii se používá průmyslových trhavin složení uvedeného v tab. 63.

Tabulka 63

**Belgické průmyslové trhavy**

Složka	Centralite R II	Sabulite B bis	Flamivore V bis	Yonckite antigrisou
Dusičnan amonný	62	51	59	42
Dusičnan sodný	-	-	-	10
Chloristan amonný	-	-	-	12
Chloristan draselný	-	10	-	-
Tritol	14	15	-	14
Dinitrotoluen	-	-	1	-
Nitroglycerin	-	-	11	-
Nitrocelulosa	-	-	0,05	-
Celulosa	-	-	4,85	-
Naftalen	-	-	2	-
Saze	-	-	0,1	-
Chlorid sodný	18	24	22	22
Štavelan sodný	6	-	-	-

**Anglie**

V tab. 64 je uveden přehled v Anglii častěji používaných důlně bezpečných trhavin pro uhlí (*Permitted Explosives*).

Podle Cybulského (1948) má trhavina *Polar Wiking* při hustotě 1,01 g/cm<sup>3</sup> a podle pokusných podmínek tyto detonační rychlosti:

neuzavřená, průměr nálože 22 mm	1930 m/s
neuzavřená, průměr nálože 44 mm	2505 m/s
v ocelové trubce 31,7/38 mm	3580 m/s

Tabulka 64

Složka	Ammo-nite č. 2	Antifrost Penrhyn Powder	Douglas Powder	Ever-Soft Tees Powder	Hawkite č. 3	Polar Dynobel	Polar Samsomite č. 3	Polar Saxonite č. 3	Polar Viking
Dusičnan amonný	77,5-80,5	58,5-61,5	70-73	58,5-61,5	58,5-61,5	51-54	-	37-40	71
Dusičnan sodný	-	-	-	8 - 10	-	-	2,5 - 4,5	-	-
Dusičnan barnatý	-	-	-	-	1 - 3	-	-	-	-
Tritol	-	-	14 - 16	-	14 - 16	-	-	-	-
Dinitrotoluen	-	-	-	-	-	0,5 - 1,5	-	1 - 3	-
Dinitronaftalen	4,5 - 6,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroglycerin	-	7,5 - 9,5	-	-	-	-	-	-	-
Nitroglykol	-	-	-	9 - 11	-	14 - 16	57 - 59	24,5-26,5	9,5
Nitrocelulosa	-	-	-	-	-	0,25-0,75	2,5 - 4,5	0,5 - 1	-
Dřevná moučka	-	7,5 - 9,5	-	-	-	4 - 6	-	-	8
Mouka	-	-	-	-	-	-	-	1 - 3	-
Kaolin	-	-	-	-	-	-	-	4,5 - 6,5	0,5
Borax	-	-	-	-	-	-	21 - 23	-	-
Chlorid sodný	14 - 16	20,5-22,5	12,5-14,5	19 - 21	21,5-23,5	24 - 26	11,5-13,5	24 - 26	11
Fosforečnan amonný	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vlhkost	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	1 - 3	-

### Československo \*)

Za předmnichovské republiky se u nás vyráběly důlně bezpečné trhavyiny i trhavyiny pro práci v lomech, odvozené ze směsných trhavin rakouskouherského a německého původu (na př. wetterdynamon Rakouské bezpečnostní komise nebo astralit firmy Dynamit-Nobel, A. G., Hamburg, vyráběný tehdejším sesterským závodem v Bratislavě). Byly to trhavyiny založené výhradně buď na dusičnanu amonném, nebo na nitroglycerinu. Vlastnosti a složení těchto trhavin jsou uvedeny v tab. 65 a, b.

Poznámka pro tabulky 65a a 65b:

1 § Počítáno podle metody Beyling-Drehkopf, "Sprengstoffe u. Zündstoffe, 1936

2 § Iniciece rozbuškou č.6

3 § Rozbuška č.8, utěsnění suchým křemenným pískem

4 § Měřeno podle Dautricha

5 § Podle Beylinga-Drehkopfa

6 § Podle Beylinga-Drehkopfa

7 § Podle Beylinga-Drehkopfa

8 § Vypočteno ze specifického objemu plynů a výbuchové teploty pomocí Gay-Lusacovy a Boylovy-Mariottovy rovnice

9 § Brisance podle Kasta, definovaná jako součin síly, hustoty a detonační rychlosti

Chlorečnanové a chloristanové trhaviny se vůbec nevyráběly. Pozoruhodné je, že se nevyráběly plášťované trhaviny, jejichž používání se v třicátých letech rozšířilo do většiny zemí.

Průmyslové trhaviny, vyráběné v přítomné době, vznikly jednak z německých trhavin a jednak z původních domácích návrhů. Výjimkou je připravovaný amonit pro komorové odstřely, který odpovídá amonitu 6 podle sovětských norem GOST.

Podle složení můžeme u nás vyráběné průmyslové trhaviny rozdělit na dvě základní skupiny:

1. trhaviny amonoledkové (sypké),
2. trhaviny nitroesterové (plastické).

Důležitější je však třídění podle použití:

1. Průmyslové trhaviny, vhodné pro všechna pracoviště s výjimkou těch, na kterých je nebezpečí výskytu methanu a nebezpečného uhelného prachu. Do této skupiny patří gelatine donarit 1, gelatine donarit 15, dynamon, astralit, želatinový astralit a amonit (tyto trhaviny jsou zbarveny cihlově červeně, stejně jako jejich obaly). K této skupině můžeme počítat i průmyslově používaný tritol.

\*) Vložka překladatele Ing. D. Jakeše.

Tabulka 65a

**Amonoledkové trhaviny vyráběné za předmnichovské ČSR**

	Složení, %						Výbušinářské charakteristiky												
	Dusičan amonný	Aromatické nitrolátky	Dřevná moučka	Červená barva	Kypřicí přísady	NaCl + kypřicí přísady	Kyslíková bilance, %	Hessova zkouška		Trauzlova zkouška, cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s (ocelová trubka)	Přenos detonace rozbuškou, číslo	Přeskok detonace, cm	Hustota náložek, g/cm <sup>3</sup>	Spec. objem plynu, l/kg	Výbuchové teplo, kcal/kg	Výbuchová teplota, °C	Síla, kgm/kg § 8	Brisance podle Kasta
								v + s mm	s mm										
Dynamon 1 <sup>1)</sup>	81-85	12-15	2-4				+0,7	39,2	25,5	380	4300	1	8-11	0,94	978	1100	2503	9570	38700
Donarit 1 <sup>2)</sup>	80-83	14-17	1-3	0,5			+1,1	38,5	25,5	380	4600	1	9-12	0,97	968	974	2491	9430	42100
Donarit 4 <sup>3)</sup>	85-90	10-15	0-3	0,5	1		+2,5	40	25,7	360	4100	1	8-11	0,95	986	853	2226	8680	33800
Důlně bezpečný Methanit A <sup>4)</sup>	71,5	6	2			20,5	+6,1	45,7	26,6	240	3850	1	4	0,98	802	500	1738	5690	21500

## Poznámka

<sup>1)</sup> Používalo se ho k dobývání hnědého a kladenského uhlí, kde nebylo nebezpečí vzniku třaskavé směsi, a k trhání v měkčích a středně tvrdých horninách (vápenec, železné rudy).

<sup>2)</sup> Používalo se ho k dobývání hnědého a černého uhlí, ve kterém nehrozilo nebezpečí methanu a citlivého uhelného prachu. Hodí se pro středně tvrdé horniny. Je o něco brisantnější než dynamon 1.

<sup>3)</sup> Dodával se do solných a draselných dolů (pro měkčí horniny). Brisance je menší. Vyvážel se hlavně do jihoevropských států pro doly s třaskavým plynem a nebezpečným uhelným prachem (přísada NaCl).

<sup>4)</sup> Vyvážel se hlavně do jihoevropských států pro doly s třaskavým plynem a nebezpečným uhelným prachem (přísada NaCl).

Tabulka 65b

### Nitroglycerinové trhaviny vyráběné za předmnichovské ČSR

	Složení, %											
	Nitroglycerin	Kolodiová bavlna	NaNO <sub>3</sub>	Dřevná moučka	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaput mortuum	Fostlinná moučka	Kapalně aromatické nitrolátky	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	NaCl	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 50 %ní roztok	Palatinol A
Dynamit 1 <sup>1)</sup>	61 - 65	2 - 3	24 - 27	7 - 9	0 - 0,3	0 - 0,5						
Dynamit 2 <sup>2)</sup>	43 - 48	1,3 - 2	36 - 40		0 - 0,5	0 - 1	10 - 13					
Dynamit 4 <sup>3)</sup>	27 - 30	1 - 2	20 - 24	2 - 4		0 - 0,5		9 - 12	31 - 35			
Želatinový Donarit 1 <sup>4)</sup>	6 % nitro-glycerinu 12 - 16 % glykoldinitrátu	1 - 2	10 - 12			0,05	0 - 2	8 - 14	48 - 56			
Důlně bezpečný Methanit N <sup>5)</sup>	24 - 26	0,6 - 1							23 - 27	42,5 - 49	2,5 - 3,5	0,1 - 0,5

	Výbušinářské charakteristiky											
	Kyslíková bilance, % - § 1	Hessova zkouška § 2		Trauzlova zkouška, cm <sup>3</sup> - § 3	Detonační rychlost, m/s - § 4	Přenos detonace rozbuškou, číslo	Přeskok detonace, cm	Hustota náložek, g/cm <sup>3</sup>	Spec. objem plynů, l/kg - § 5	Výbuchové teplo, kcal/kg	Výbuchová teplota, °C	Brisance podle Kasta
		v + s mm	s mm									
Dynamit 1 <sup>1)</sup>	+ 2,4	37,5	25,2	425	6620 měděná trubka	1	11 - 14	1,52	652	1362	3688	91600
Dynamit 2 <sup>2)</sup>	+ 4	39	25,5	340	5800	1	8 - 11	1,6	585	1223	6641	69000
Dynamit 4 <sup>3)</sup>	+ 1,4	39,2	25,3	385	6260	1	8 - 11	1,51	729	1196	3102	83600
Želatinový Donarit 1 <sup>4)</sup>	+ 3,8	39,9	25,8	395	6150	1	9 - 13	1,15	864	1044	2705	84200
Důlně bezpečný Methanit N <sup>5)</sup>	+ 6,1	47,9	26,8	168	5000 ocelová trubka	3	2	1,65	487	492	1630	26700

## Poznámka

1) Nejbrisanější vyráběná trhavina pro tvrdé horniny (žulu) v ostravském revíru, k trhání ve skále - nikoliv v uhlí, při regulaci vodních toků, při stavbách komunikací, ve vlhku a též v horkých příbramských dolech (40 °C).

2) Vyráběl se poměrně málo.



3) Brisance mezi dynamitem 1 a 2. Je nezamrzavý, používá se ho při práci v zimě.

4) Vznikl v Německu. Nejdříve pod obchodním názvem Gelatine-Astralit nebo Amongelatine. Nemrzoucí trhavin (dříve přísada dinitrochlorhydrinu, později výhradně glykoldinitrátu). Snášel dlouhotrvající mrazy kolem  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

5) Používalo se ho k pracím v prostředí třaskavého povětří a nebezpečného uhelného prachu (Ostrava, Rosice-Oslavany, nikoli Kladno).

## 2. Důlně bezpečné trhaviny, které se dělí na dvě podskupiny:

a) Trhaviny bezpečné v prostředí třaskavého povětří a nebezpečného uhelného prachu. U nás se vyrábí methanit N, plášťový methanit N a z amonoledekových trhavin plynoastralit (hmota bílá až šedá, obaly zelené). Ve srovnání s trhavinami 1. skupiny jsou mnohem méně účinné.

b) Trhaviny bezpečné pouze v prostředí zápalného uhelného prachu. této skupiny se u nás vyrábí pouze uhloenergít C (hmota světle žlutá, obal světle modrý).

Pro bezpečné použití celé této skupiny průmyslových trhavin platí nutnost dokonalého utěsnění.

K dokonalé iniciaci všech našich průmyslových trhavin se musí používat rozbušek č. 8. Všechny u nás vyráběné druhy mají kladnou kyslíkovou bilanci. Přesto však při detonaci dochází ke tvorbě nepatrného množství kysličníku uhelnatého, což je nutné mít při trhání na zřeteli (jestliže totiž uvážíme obal náložky a parafin, kterým je napuštěn, je kyslíková bilance mírně záporná). Pro úplnost je ještě vhodné připomenout přepravní předpis pro průmyslové trhaviny v ČSR. Průmyslové trhaviny jsou zařazeny do přepravní třídy Ia skupiny 1 (kromě trhacího prachu). Trhaviny se smějí přepravovat jako kusové i vagónové zásilky i nákladními auty.

Vlastnosti a složení jednotlivých trhavin jsou uvedeny v tab. 66.

Tabulka 66

## Charakteristiky průmyslových trhavin

Č.	Název trhaviny	Složení trhaviny		Hodnoty vypočtené								Hodnoty stanovené experimentálně						
		Složka	Obsah, %	Kyslíková bilance, %	Spec. objem plynu při 20 °C a 760 mm Hg, l/kg	Výbuchové teplo, kcal/kg	Výbuchové teplota, °C	Síla f	Detonační rychlost, m/s	Hustota trhaviny v náložce, g/cm <sup>3</sup>	Brisanční hodnota podle Kasta	Výduf v oloveném bloku, cm <sup>3</sup>	Wagnerov a zkouška, °W	Přenos detonace, cm	Detonační schopnost rozbušky č. 8, cm	Teplota vzbuchu trhaviny, °C	Teplota mrznutí trhaviny, °C	Citlivost k nárazu závažím 2 kg, cm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	Gelatine Donarit I Želatinový Astralit I	nitroestery nitrocelulosa nitrolátky ledky dřevná moučka barvivo	22,00 1,00 10,85 64,71 1,34 0,10	+ 3,3	872	1042	2984	10010	5300 až 5700	1,50	82600	340 až 370	-	7 až 11	3	320	- 18	40
2	Gelatine Donarit 15	nitroestery nitrocelulosa ostřící přísady ledek amonný barvivo	22,00 0,80 15,00 61,90 0,30	+ 6,8	949	964	2784	10226	6200 až 6500	1,52	98700	370 až 390	-	15 až 20	3	205	-18	27
3	Dynamon I	ledek amonný nitrolátky dřevná moučka barvivo	82,92 14,15 2,70 0,23	+ 1,1	977	947	2655	9774	3900 až 4200	0,97	37900	325 až 355	-	5 až 10	3	rozklad bez vzbuchu	ne- mrzne	70
4	Astralit I	ledek amonný nitroestery nitrolátky dřevná moučka barvivo	82 3,00 12,00 2,50 0,50	+ 4,3	985	866	2513	9675	3700 až 4000	1,04	38700	280 až 310	-	7 až 12	3	-	- 18	-
5	Tritol	trinitrotoluen	-	- 74	740	950	2800	8100	6100 4100	1,60 0,63	79100 27600	270 290	-	-	počin. nálož.	280	ne- mrzne	90
6	Černý prach trhaví TN	ledek draselný dřevné uhlí síra	75,0 15,0 10,0	- 15	300	665	2380	2810	400	-	-	-	50 až 80	-	-	290	ne- mrzne	70
7	Methanit N	nitroestery nitrocelulosa ledek amonný zvláčňovač sůl	25,00 0,80 25,00	+ 5,4	490	502	1928	3800	3500 až 3800	1,6	22200	150 až 160	-	2 až 5	3	rozklad bez vzbuchu	- 7	30
8	Plášťový Methanit N	nitroestery nitrocelulosa ledek amonný zvláčňovač sůl bikarbonát sodný	19,08 0,42 13,17 1,74 46,44 19,15	+ 3,0	358	315	1274	1952	1900 až 2100	1,4	5400	65 až 75	-	25 až 35	3	rozklad bez vzbuchu	letní + 8 zimní - 15	45 5 kg
9	Plynoastralit C	ledek amonný nitroestery nitrolátky dřevná moučka sůl	64,50 4,00 7,00 2,50 22,00	+ 5,9	762	599	2163	6543	2600 až 2800	1,07	18900	150 až 160	-	2 až 5	3	-	- 18	-
10	Uhloenergit C	ledek amonný nitrolátky dřevná moučka sůl	74,00 11,46 1,46 12,08	+ 1,2	864	820	2472	8360	3550 až 3850	0,97	30000	270 až 300	-	4 až 8	3	rozklad bez vzbuchu	ne- mrzne	80

Poznámky: Plášťový methanit N je složen ze dvou částí: Jádrem je náložka methanitu N průměru 23 mm a váhy 65 g, plášť je ze sypké trhaviny, tzv. bikarbitu, který obaluje jádro po stranách i v čelech náložky ve vrstvě 4 mm tlusté. Výsledný průřez je 32 mm a váha náložky 125 g. Nitroestery jsou směsi nitroglycerinu s nitroglykolem.

Nitrolátky: dinitrotoluen a trinitrotoluen. Hodnoty uvedené v tabulce jsou průměrnými hodnotami, zjištěnými u čerstvé trhaviny. Při uložení dochází, jak již bylo řečeno, u většiny průmyslových trhavin ke stárnutí, jež způsobuje pokles hodnot stanovených na volném vzduchu.

## Použitá literatura

Krauz C., Seifert J.: Technologie výbušin, Praha 1950

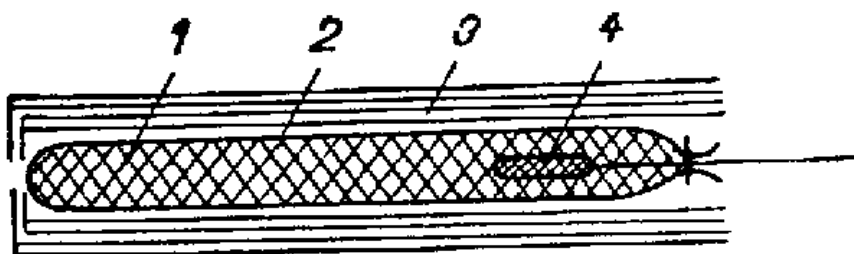
Ing. Pešata, V., MCHP, soukromé sdělení

## Trhaviny s kapalným kyslíkem (oxylikvity)

Oxylikvity se skládají z paliva, které je nasyceno kapalným kyslíkem. Objevil je Linde (1899). Z počátku se připravovaly nasycováním hořlavin, na př. drtin, sazí atd., kapalným vzduchem. Tyto směsi detonovaly obtížně, protože adsorbují nedostatečné množství vzduchu a mají málo kyslíku. Začalo se tedy používat silně pohlcujících látek, na př. aktivního uhlí, nebo dokonce nehořlavých látek, jako je infusoriová hlinka.

Použití kapalného vzduchu má tu nevýhodu, že obsah kyslíku v něm obvykle nepřesahuje 33 %, a proto množství kyslíku, které převezme směs, nestačí na její úplné spálení. Kromě toho se složení kapalného vzduchu během skladování neustále mění. Proto byl v oxylikvitech kapalný vzduch nahrazen kapalným kyslíkem (asi 98 %ním).

Na obr. 59 je znázorněn řez oxylikvitovou náloží. Adsorpční hořlavá směs 1 je uložena v bavlněném nebo papírovém pytlíku 2 o průměru 30-50 mm (použití menších průměrů není vhodné, poněvadž nálož potom obtížně detonuje). Pytlík s hořlavinou se uloží do lepenkového obalu 3 o několika (obvykle dvou) vrstvách buď vlnitých, nebo rovných. Obal zpevňuje náložku a zároveň ji tepelně izoluje. Vnější průměr náložky i s obalem je 35 - 60 mm a délka 300 mm. Do náložky, která má být iniciována, se do vnitřního pytlíku zasunuje rozbuška s elektrickým palníkem 4.



Obr. 59. Náložka oxylikvitu v průřezu

Je nepřípustné používat zápalnice, poněvadž by při jiskření nebo při vznícení roztavené isolační smoly u obalu zápalnice mohlo dojít k předčasnému výbuchu.

Takto připravené náložky se před použitím ponoří do Dewarovy nádoby s kapalným kyslíkem. Náložka se postupně potápí a pohlcuje kyslík. Po úplném ponoření je trhací náložka připravena k použití (sycení trvá asi 20 minut). Hotové náložky se zakládají do vývrtu (každá náložka musí mít rozbušku s elektrickým palníkem) a dále se postupuje obvyklým způsobem. Odstřel se nemá opozdit o více než 10-15 minut (podle složení náložky) po vynětí náložek z kyslíku.

Vlastní účinek oxylikvitu závisí na těchto faktorech:

1. na složení adsorpční (hořlavé) hmoty,
2. na množství hmotou adsorbovaného kyslíku,
3. na době, která uplynula od nasycení kyslíkem do odpálení a tedy na ztrátách kyslíku, které vznikly odpařováním.

**Složení hořlaviny.** Na složení pohlcující (hořlavé) hmoty závisí výkon oxylikvitů. *Oxylikvity D* patří k velmi silným trhavinám a účinkem se blíží dynamitům. *Oxylikvity A* se řádově rovnají amonoledkovým trhavinám. *Oxylikvity P* působí mírně, podobně jako černý prach.

Kast a Haid (1924) uvádějí hodnoty charakterisující vliv adsorbentu na výbušinářské vlastnosti oxylikvitu (tab. 67):

Trhaviny uvedené v tab. 67 patří do kategorie velmi silných - typ *oxylikvitů D*. Jejich výkon lze zmenšit přísadou inertních chladících látek, na př. chloridu sodného nebo infusoriové hlínky. Vznikají tak trhaviny, jejichž účinek se podobá účinku trhavin určených pro trhání v uhlí. K nim patří na př. trhavina s adsorbentem tohoto složení:

12 % benzínu

63 % sazí

25 % infusoriové hlínky

Detonační rychlost tohoto oxylikvitu je 3430 m/s.

**Oxylikvity D**

Vlastnosti	Adsorbent				
	Kupren *)	Saze	Korková moučka	Dřevná moučka	Rašelina
Hustota hotové trhaviny g/cm <sup>3</sup>	1,04	0,72	0,63	0,82	0,53
Výbuchové teplo, kcal/kg	2180	1995	1660	1535	1670
Specifický objem plynů V <sub>0</sub> , l/kg	615	535	700	700	700
Výbuchová teplota(vypočtená) t, °C	5750	6500	4195	4095	4385
Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>	535	530	510	450	485
Detonační rychlost(bez uzávěru, m/s)	4760	4680	3300	3610	3275

\*) Adsorbent připravený polymerací acetyleny na mědi při 200-280 °C.

Má-li se při přípravě "skalních" trhavin zvětšit výkon oxylikvitu, lze toho dosáhnout přísadou hliníku do adsorbentu.

Nedostatkem směsí kapalného kyslíku s hořlavými látkami je jejich velká citlivost ke tření a nárazu. Tato vlastnost závisí do značné míry na složení adsorbentu. Nejméně citlivé jsou oxylikvity s dřevnými pilinami jako palivem, kdežto směsi s uhlovodíky, na př. naftalenem, smolou a benzinem, jsou citlivější.

V Polsku se používalo trhavin s kapalným kyslíkem v meziválečném období v několika hornoslezských dolech. Pro zvýšení bezpečnosti se používalo náložek podle návrhu Badowského, obsahujících 35 % dřevné moučky a 65 % kuchyňské soli. Mimo to byl na dno vývrtu uložen tzv. ledový zhášec - kousek ledu ve tvaru válce. Stejný ledový zhášec byl umístěn z výfukové strany vývrtu. Tento způsob opravdu znamenal určité zajištění před výbuchem uhelného prachu.

**Množství adsorbovaného kyslíku.** Vliv obsahu adsorbovaného kyslíku na sílu trhaviny je uveden v tab. 68.

Tabulka 68

Obsah kyslíku v kapalně fázi, %	Výduť v olověném bloku, cm <sup>3</sup>
35	nevybuchuje
40	9
50	30
55	147
98	384

Množství kyslíku adsorbovaného různými hořlavými látkami a (pro porovnání) množství potřebné k dokonalé oxydaci hořlaviny je uvedeno v tab. 69.

**Ztráty kyslíku vypařováním.** Doba, která uplyne od vynětí z Dewarovy nádoby do odpálení, má velký vliv na vlastnosti trhaviny, poněvadž postupující ztrátou kyslíku trhavina slábne. Kromě toho může při explozi vzniknout mnoho jedovatého kysličníku uhelnatého. Proto se musí zajistit, aby vypařování kyslíku bylo co nejmenší.

Tabulka 69

Hořlavina	Množství adsorbovaného kyslíku, g	Množství kyslíku potřebné ke spálení na CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O, g
Dřevné piliny	2,4	1,37
Bavlna	3,0	1,18
Saze	2,3	2,7
Dřevné uhlí	2,67	2,67
Infusoriová hlinka	3,0	-

Vypařování začíná ihned po vynětí náložek z kapaliny a jeho rychlost závisí na druhu adsorbentu a isolačních vrstev. Čím větší je specifický povrch adsorbentu, tím se kyslík vypařuje pomaleji. Na př. dřevné uhlí a saze s velkým povrchem poskytují trhavinu, která velmi pomalu ztrácí kyslík a tím i

účinek. Piliny ztrácejí kyslík daleko rychleji, poněvadž se v nich kyslík špatně zadržuje a částečně vytéká již při vynětí náložky z lázně. Rychlost tékání kyslíku závisí také na průměru náložky a na druhu utěsnění.

V SSSR se používá adsorbentu z rozemletého rákosu, který má velmi dobré adsorpční vlastnosti. Závislost doby vytékání kyslíku z rákosových náložek na průměru a uzavření náložek je uvedena v tab. 70.

Tabulka 70

Průměr a uzavěr náložky	Doba vypařování až na bilanci dostačující ke spálení na	
	CO <sub>2</sub>	CO
32 mm na vzduchu	10 minut	18 minut
180 mm na vzduchu	42 minut	70 minut
180 mm ve vývrtu	4 hodiny	7 hodin

Oxylikvitové náložky ze sazí, mající průměr 33 mm (hustota asi 0,3 g/cm<sup>3</sup>), se spálí 5 minut po vynětí z kapalného kyslíku úplně na CO<sub>2</sub> a mají větší účinek než srovnávací náložka dynamitu. Po 25 minutách je jejich účinek o 35 % menší než účinek dynamitu.

Adsorbent z infusoriové hlínky a benzínu v poměru 60 : 40 má při detonační rychlosti asi 3000 m/s o 10 % menší účinek než dynamit. Po 45 minutách klesá účinek na 45 % síly dynamitu.

Ztráta kyslíku vypařováním nemá vliv na detonační rychlost trhaviny. Na příklad u oxylikvitu z dřevného uhlí byly naměřeny (Kast a Haid, 1924) tyto hodnoty:

Po uplynutí	Detonační rychlost
3 minut	4930 m/s
6 minut	4670 - 4750 m/s
10 minut	4780 m/s

Zmenšení detonační rychlosti je tedy nepatrné.

Ztráta kyslíku vypařováním má vedle nepříznivé nutnosti dosti rychlé práce také velké výhody. Při selhání ztrácí náložka rychle (po uplynutí několika hodin) schopnost detonovat a lze ji potom bez většího rizika z vývrtnu delaborovat.

Jinou výhodou oxylikvitu je jeho bezpečnost, při transportu, ježto trhavina se připravuje až na místě, těsně před použitím. Nevýhodou je to, že trhavina, která ztratila velké množství kyslíku, může při detonaci vytvořit hodně jedovatého kysličníku uhelnatého.

## Výroba průmyslových trhavin

### Výroba amonoledkových trhavin

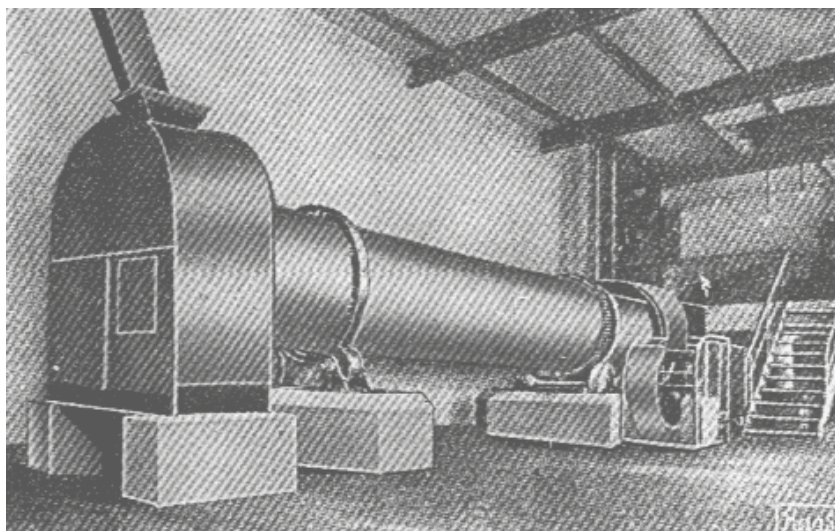
#### Suroviny

O vlastnostech a normách čistoty hlavní složky těchto trhavin, dusičnanu amonného, bylo pojednáno již ve II. díle na str. 251. Na str. 287 jsou též uvedeny normy čistoty dusičnanu draselného. Jiné složky musí vyhovovat požadavkům kladeným na maximální čistotu technických výrobků.

Jakost trhaviny závisí ve značné míře na homogenitě směsi a tedy na jakosti rozemletí a promíšení součástí. Proto je také řádná příprava složek základním požadavkem.

Výchozí látky, jako je dusičnan amonný a dusičnany kovů, chloristan draselný a chlorid sodný nebo draselný, musí být především důkladně rozemlety. K mletí se nejlépe hodí desintegrátorové mlýnky, (Excelsior, Perplex atd.). Rozemleté složky se suší. Sušení nevýbušných součástí, jako jsou všechny soli s výjimkou dusičnanu amonného, je poměrně jednoduché. Nejčastěji se používá obvyklých lískových sušáren zahříváných zdola kalorifery s přirozenou cirkulací teplého vzduchu.





**Obr. 60. Rotační bubnová sušárna**

Sušný materiál se nasypává v tenké vrstvě na lísky. Při sušení se soli částečně zhrudkují, a proto se potom přesévají nebo ještě dodatečně melou na válcích a prosévají se. Aby přitom hygroskopické látky (dusičnan sodný, kuchyňská sůl) nepohlcovaly vlhkost, udržuje se na pracovišti teplota 25-30 °C.

Dusičnan amonný se může sušit ve stejných sušárnách. Poněvadž se však při výrobě zpracovává dusičnan amonný v poměrně největším množství, je zapotřebí výkonnějších sušáren. Velmi malá citlivost dusičnanu amonného ke tření i nárazu dovoluje použít mechanisovaného zařízení.

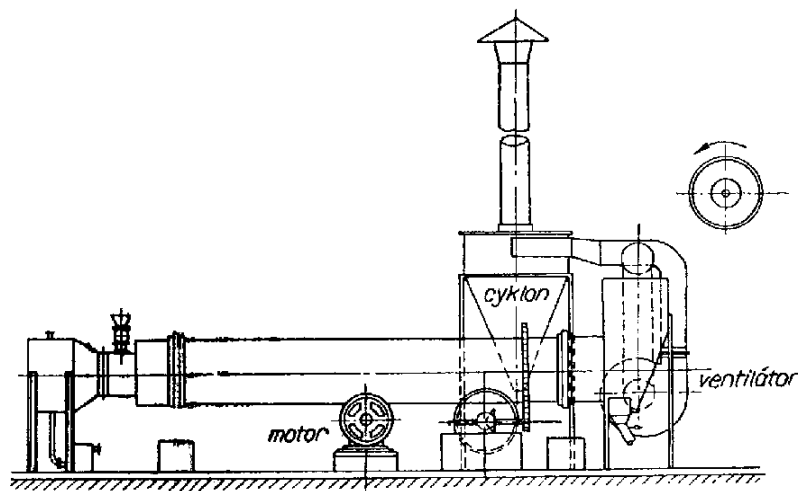
Velmi rozšířeny jsou různé druhy bubnových sušáren. Mohou mít nepohyblivý buben, v němž látka přichází přes mlýnek do kapsového výtahu, který ji dopravuje na začátek sušárny. V bubnu se otáčí hřídel se spirálovitě usazenými lopatkami, které posunují materiál na druhou stranu sušárny. Horký vzduch (60-80 °C) se prohání sušárnou ventilátorem umístěným na horní části bubnového pláště. Vysušený materiál přepadá do prosévacího bubnu. Zhrudkovaný produkt se vrací na mlýnek a recykluje. Používá se také rotujících sušáren (obr. 60 a 61).

### **Míšení složek**

Způsoby míšení jsou různé a závisí na tovární tradici v jednotlivých zemích a na druhu složek přidávaných do směsi. Největší rozdíl je mezi míšením trhavin na bázi nitroglycerinu a trhavin bez nitroglycerinu. Směsi s nitroglycerinem se připravují ve dvou operacích. Nejprve se smísí všechny složky bez nitroglycerinu a potom se na dalších hnětácích promísí s nitroglycerinem.

**Míšení složek bez nitroglycerinu.** Složky bez nitroglycerinu lze mísit buď za studena, nebo za tepla.

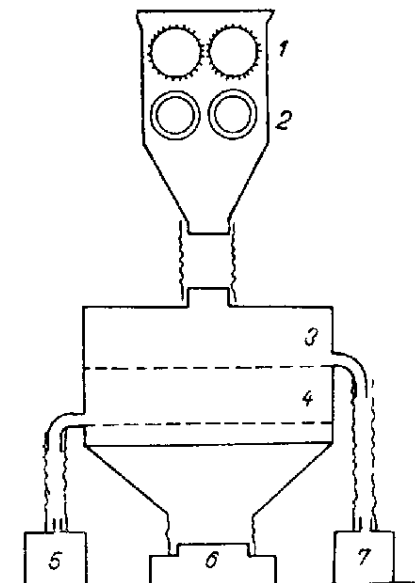
Za studena se mísí už vysušené a rozemleté složky. Mísí se buď v ocelových bubnech s dřevěnými kuličkami, nebo v hnětácích typu Werner-Pfleiderer (obr.113-115). Míšení trvá asi hodinu.



**Obr. 61. Schema rotační bubnové sušárny**

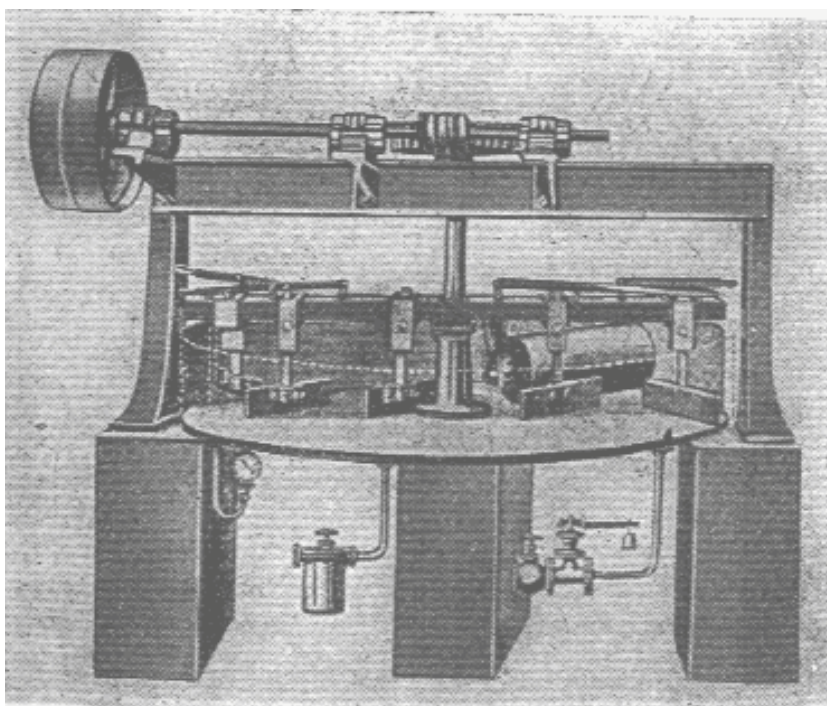
Ve Francii se k míšení složek používá koloběhů stejného typu jako při výrobě černého prachu. V koloběhu se materiál nejen rozmělní a promísí, ale také zhutní, takže se dosáhne větší hustoty, což je zvláště důležité v případech, kdy se má trhaviny používat k vojenským účelům (laborace střel). Míšení v koloběhu má příznivý vliv na zvýšení detonační rychlosti což je velmi důležité pro skalní a amonoledkové vojenské trhaviny.

Na příklad schneiderit z dusičnanu amonného a dinitronaftalenu se mísí v koloběhu v šaržích o váze 60 kg. Míšení trvá 40 minut. Protože dusičnan amonný nesmí absorbovat nadměrné množství atmosférické vlhkosti, udržuje se v místnosti teplota 30 °C. Za těchto podmínek se materiál dodatečně suší na obsah asi 0,4 % vlhkosti. Za 24 hodin lze ve dvou koloběžích vyrobit 1500 kg schneideritu. Je-li materiál určen k laboraci střel, záleží mnoho na dosažení co největší hustoty. Náplň koloběhu se proto přesévá sítem s otvory 5 mm, hrubší zrna se lisují na hydraulickém lisu (60 kg/cm<sup>2</sup>) a jemnější se společně s prachem vracejí zpět do koloběhu. K lisování se bere taková vrstva materiálu, aby na konci lisování měla tloušťku 6,5 mm.



**Obr. 62. Schema zrnidla pro amonoledkové trhavyiny**

Slisované desky se rozmělnují na zrnidle, jehož konstrukce je znázorněna na obr. 62. Po průchodu drtíciými válci 1 a 2 přichází materiál koženým límcem na síta 3 (oka 13 mm) a 4 (6 mm). Materiálu vhodné zrnitosti je asi 50 % z celého množství a shromažďuje se v zásobníku 5.

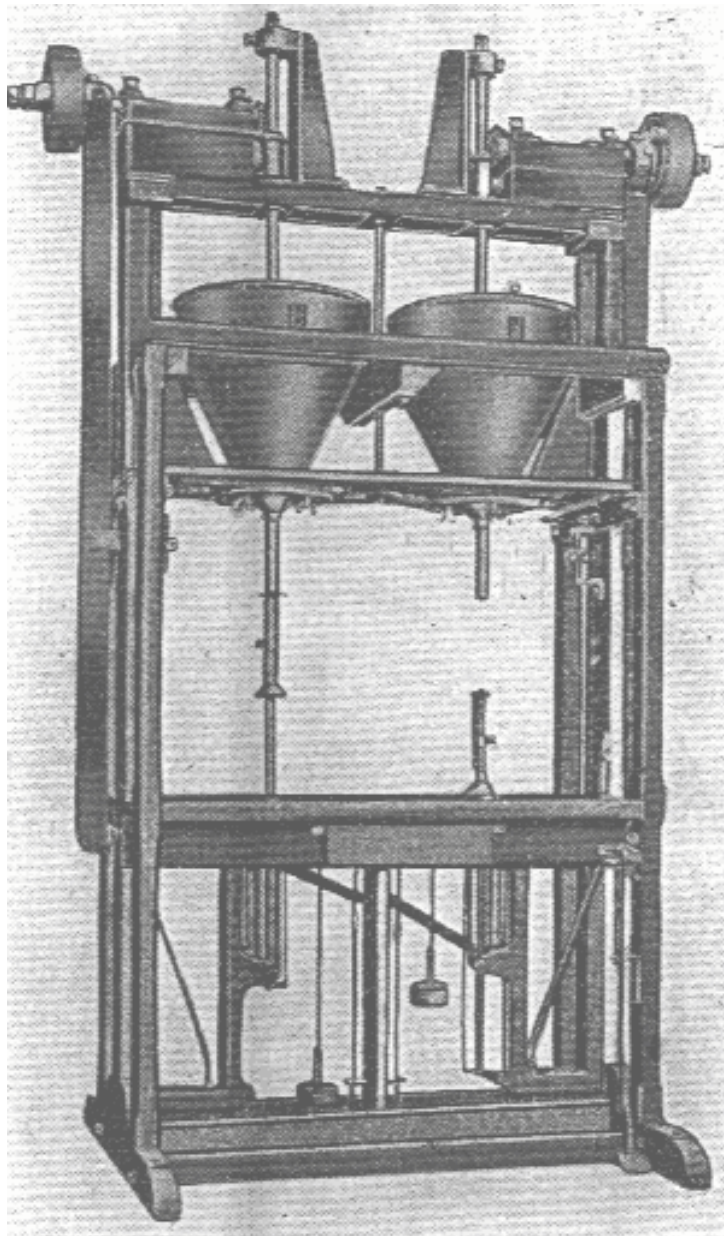


**Obr. 63. Talířový mísič**

Prach (ze zásobníku 6) a hrubá zrna (z nádoby 7) se vracejí do koloběhu.

Schneiderit připravený tímto způsobem má hustotu 1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup>; počet zrn na 1 kg je 1500-2000 a detonační rychlost asi 5400 m/s.

Za horka lze mísit buď v hnětácích Werner-Pfleiderer, opatřených topným pláštěm, nebo v talířových mísičích (obr. 63). Ty jsou konstruovány jako kruhové měděné, mosazné nebo bronzové desky průměru 2 m, se zdviženými okraji, které jsou otápěny teplou vodou (80-90 °C). Bronzové lopatky materiál mísí a bronzový válec jej hněte.



**Obr. 64. Náložkový stroj pro sypké důlní trhaviny**

Mísit se (ať již v hnětácích nebo talířových mísičích) začínají nejednou všechny složky s výjimkou těch, které zvětšují citlivost k nárazu a ke tření, jako je chloristan draselný nebo amonný. Potom se přidává roztavený tritol a jiné nitrosloučeniny (dinitrotoluen). Po důkladném rozmíchání za horka se bez přerušení míchání materiál ochladí. Teprve, když teplota klesne na 40-50 °C, přidají se chloristany. Jakmile materiál zchladne na 25-30 °C, mísí se

určitou dobu, vybírá se a ukládá do polohermetických plechových nebo dřevěných beden. Bedny se dopravují do meziskladu.

Poněvadž chlazení směsi, zvláště v hnětáku, trvá dosti dlouho (3-4 hodiny), používají některé závody velmi ekonomického způsobu odděleného míšení, tzv. "triamonu". Je to za horka připravená směs dvou dílů dusičnanu amonného a jednoho dílu tritolu. Vytváří se určitá zásoba, která se skladuje při 25-30 °C, a podle potřeby se odebírá potřebné množství, z kterého se z a studena (podle některé z uvedených method) připraví konečná směs.

Míšení za horka nebo zprvu za horka a potom za studena má před míšením pouze za studena tu přednost, že se krystaly dusičnanu amonného povlékají tenkou vrstvičkou roztaveného tritolu nebo dinitrotoluenu, čímž se poněkud zmenšuje jejich hygroskopičnost. Při míšení za horka se musí pozorně kontrolovat teplota trhaviny, která opouští hněták nebo mísič. Teplota nesmí dosáhnout teploty změny krystalové modifikace dusičnanu amonného, tj. +32,1 °C. Je-li teplota materiálu v hnětáku vyšší než 32,1 °C, může dojít ke krystalografickým změnám v dalších výrobních etapách, na př. v meziskladu nebo (v nejhorším případě) až v hotových náložkách. V takových případech hrozí nebezpečí, že se krystaly dusičnanu amonného budou slepovat. Zhrudkování trhaviny v bednách v meziskladu nemá vážnější následky, vyžaduje pouze dodatečnou operaci - přesévání. Daleko nepříjemnější je zhrudkování hotových náložek, poněvadž jich potom nelze použít vzhledem k obtížnosti uložení rozbušky a horší detonační schopnosti.

**Míšení složek s nitroglycerinem.** Amonoledkové trhaviny, obsahující 4-6 % nitroglycerinu, se mísí ve dvou operacích. Nejprve se jedním z prve uvedených způsobů (za studena nebo za tepla nebo za tepla i za studena) smísí všechny komponenty bez nitroglycerinu. Pak se při 40 °C přidává nitroglycerin a důkladně se mísí. S nitroglycerinem se mísí bez zahřívání buď v hnětácích systému Werner-Pfleiderer, nebo i talířových mísičích.

### **Náložkování**

Sypká amonoledková trhavina se plní do dutinek z parafinovaného papíru průměru 32 mm. Přípravují se 100 gramové a 50 gramové náložky. K náložkování se nejčastěji používá stroje (obr. 64), do kterého se materiál nasypává nálevkou se šnekovým podavačem, který stlačuje materiál dolů k válcovitému výsypnému otvoru. V něm se otáčí jiný šnek, který pěchuje materiál do dutiny. Po naplnění se otevřený konec dutinky uzavírá.

### **Parafinování a balení**

Dříve se náložky vyráběly z neparafinovaného papíru. Parafinovaly se teprve po zalaborování namáčením v roztaveném parafinu, montánním vosku nebo jejich směsi. Zjistilo se však, že parafin může proniknout příliš hluboko do nitra náložky a flegmatizovat trhavinu. Kromě toho může horký parafin způsobit změny krystalické formy dusičnanu amonného a časem tvrdnutí náložky. Proto byla tato metoda opuštěna a dutinky se parafinují před



naplněním. Hotové náložky se ukládají do lepenkové krabice, která se balí do papíru a celá parafinuje. Do krabice se obvykle balí 2-2,5 kg trhaviny.

Pro rozlišení trhavin různých bezpečnostních skupin a pro zabránění omylům se náložky balí do různobarevných obalů. V Polsku jsou závazné tyto barvy:

"skalní" trhaviny	červené
"uhelné" trhaviny	modré
bezpečnostní trhaviny	světle žluté
speciální důlně bezpečné trhaviny	světle žluté, se dvěma černými proužky a černým rámováním

## **Výroba dynamitů**

### **Suroviny**

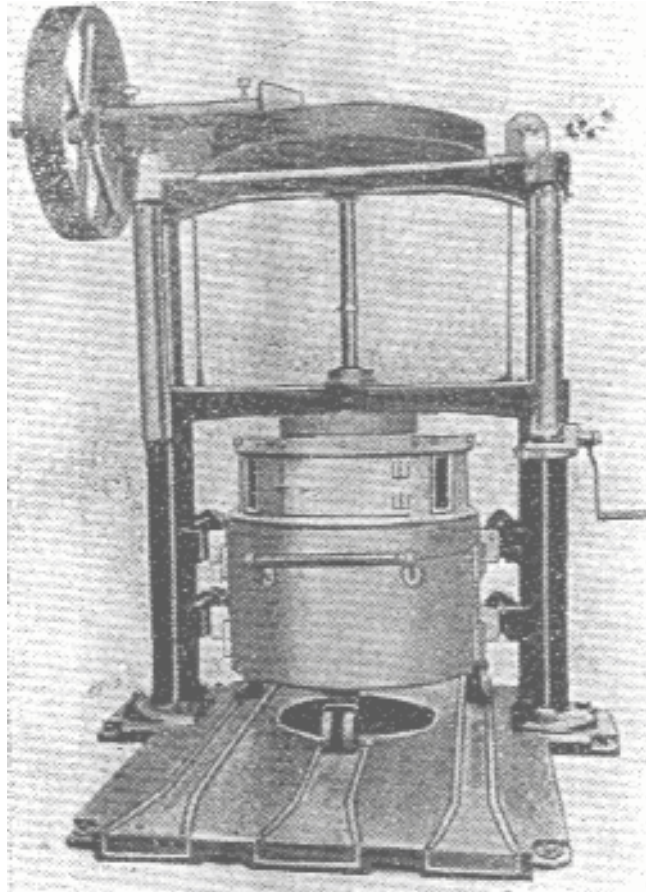
Způsoby přípravy výchozích látek a normy čistoty nitroglycerinu, nitroglykolu a nitrodiethylenglykolu byly probrány již dříve (díl II), stejně jako normy pro dynamitovou nitrocelulosu (str. 228, díl II).

Okysličovadla jako dusičnan sodný nebo draselný jsou popsána ve stati o černém prachu (str. 287) a dusičnan amonný na str. 251, díl II.

Ostatní komponenty musí odpovídat podmínkám pro velmi čisté průmyslové produkty. Soli musí být vysušeny a rozemlety.

Dynamitová nitrocelulosa je velmi důležitou složkou dynamitů. Každá vyrobená šarže se musí před použitím zkontrolovat na vhodnost použití pro dynamity. K tomu účelu se připravuje menší vzorek trhací želatiny s nitroglycerinem nebo jeho směsí s nitroglykolem tak, jak se jí k výrobě používá.

Podle vlastností vzniklého gelu, zvláště jeho konzistence se odhaduje použitelnost nitrocelulosy k výrobě.



**Obr. 65. Vertikální hněták s míchadly spuštěnými do kádě**

Dynamitová nitrocelulosa se dodává do továrny na dynamit zvlhčená 30 až 35 % vody. Některé závody ji používají přímo, bez úpravy. Většina továren však nitrocelulosu nejprve suší, protože přítomnost vody má nepříznivý vliv na připravený gel.

Jak bude uvedeno dále (str. 332), je sušení nitrocelulosity nebezpečná operace, poněvadž suchá nitrocelulosa se snadno zapaluje jiskrou, třením a nárazem, a musí se proto zachovávat velká opatrnost. Sušárna bývá obvykle v oddělené, zvenčí zavalované budově. Nikdy se nesmí sušit příliš velké množství nitrocelulosity najednou (maximálně 100 kg). V místnosti se udržuje teplota 45-50 °C kaloriferem zahřívaným horkou vodou (teplota 45-50 °C). Teplota se musí dát kontrolovat zvenčí. Vlhká nitrocelulosa se nasypává v tenké vrstvě (4-5 mm) na lísky z drátěného pletiva, nataženého do kovových rámců a dobře uzemněného. Lze také použít mušelinového pletiva, napjatého na dřevěných rámech. V tom případě se však musí zvolit nižší teplota sušení (např. 40 °C) a je třeba vyhnout se příliš rychlé cirkulaci vzduchu (tedy na př. i mechanické ventilaci), ježto potom dochází k příliš silné elektrisaci nitrocelulosity. Sušení trvá dosti dlouho - až 24 hodin. Po vysušení se zastaví kalorifery, otevřou se dveře sušárny a teprve *po vychladnutí se nitrocelulosa vybírá.*

Podlaha v sušárně má být potažena linoleem. Po vyprázdnění sušárny i před sušením nové šarže se vždy celá místnost musí důkladně vytrít vlhkým kartáčem a hadrem.

### **Míšení složek**

Složky dynamitu se mísí s odděleně připraveným roztokem dynamitové nitrocelulosity v nitroglycerinu nebo ve směsi nitroglycerinu s nitroglykolem. Sušení a mletí komponent patří k přípravným pracím.

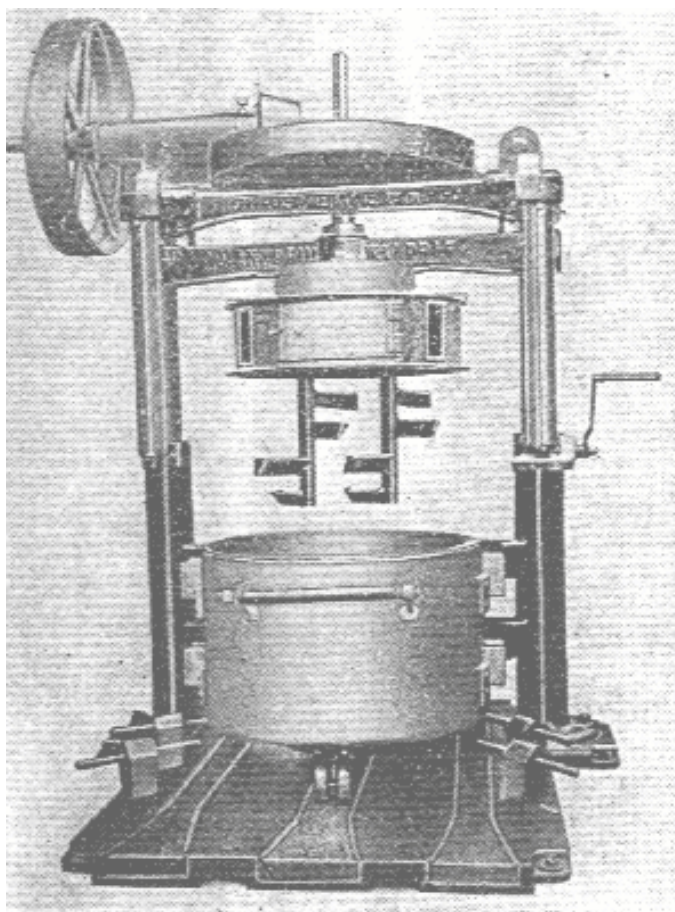
**Rozpouštění dynamitové nitrocelulosity.** Tato nitrocelulosa poskytuje velmi viskosní roztoky, a proto se pomalu rozpouští. Aby pomalé rozpouštění nebrzdilo výrobu, rozděluje se obvykle na dvě etapy: částečné rozpouštění (položelatinování) a míšení.

Při položelatinování se obvykle postupuje tak, že se nitroglycerin (přivezený v ebonitových nebo mosazných konvicích) nalévá do dřevěné vany, vyložené uvnitř ebonitem nebo olověným plechem, která pojme 25 kg nitroglycerinu. Potom se vsype dynamitová nitrocelulosa a ručně (s pryžovými ochrannými rukavicemi) se obsah promísí na pokud možno homogenní masu. Obsah vany se nechá několik hodin v klidu (poslední denní šarže přes noc). Nitrocelulosa se přitom rozpustí v nitroglycerinu a hmota se stane průzračnou. V tomto stavu však není dosud homogenní. Homogenní roztok se připraví teprve promísením v mísičích nebo v hnětácích.

Položelatinování se může také provádět v měděných vanách s topným vodním pláštěm při 45 až 50 °C. Tyto vany mají kapacitu 100 kg směsi nitroglycerinu s nitrocelulosou. Obsah se promíchá dřevěnými kopistmi a potom se nechá 20 - 30 minut v klidu stát. Tato doba za uvedených tepelných podmínek stačí k úplnému rozpuštění nitrocelulosity.

**Míšení.** K míšení nitrocelulosového gelu s ostatními komponentami dynamitu se obvykle používá vertikálního hnětáku (obr. 65 a 66). Hnětáky tohoto typu mají vertikální míchadla a několik stojatých válcových kádí, izolovaných linoleem. Míchadla jsou opatřena zvedacím a spouštěcím zařízením. Ozubené převody jsou před prachem chráněny hermetickým plechovým obalem.





**Obr. 66. Vertikální hněták se zvednutými míchadly**

Kádě mají obsah asi 300 l - najednou se zpracovává přibližně 200 kg dynamitu. Lze v nich dokončit proces začatý položelatinací (v jiné místnosti). Po skončení položelatinace se kád' převeze k míchacímu zařízení a tam se homogenisace dokončí. Do kádě se potom po částech přidávají ostatní složky dynamitu a stejnými míchadly se mísí. Jelikož na jedno mísící zařízení připadá několik kádí, lze pracovat nepřetržitě, aniž dlouhodobá položelatinace práci přeruší.

Ve vertikálních hnětácích se dosáhlo větší bezpečnosti tímto opatřením:

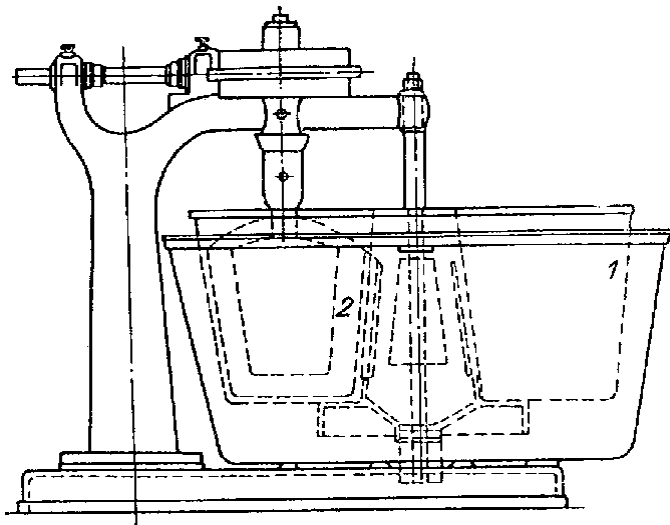
1. ložiska míchadel se nestýkají s trhavinou,
2. vzdálenost mezi lopatkami a vnitřkem kádě, ve které míšení probíhá, je poměrně velká.

V hnětácích typu Werner-Pfleiderer je tato vzdálenost velmi malá a dostane-li se do nich tvrdý předmět (kovové součásti, šrouby, matice atd.), může tření vyvolat výbuch. Hnětáky Werner-Pfleiderer pojmu 50 až 200 kg dynamitu.

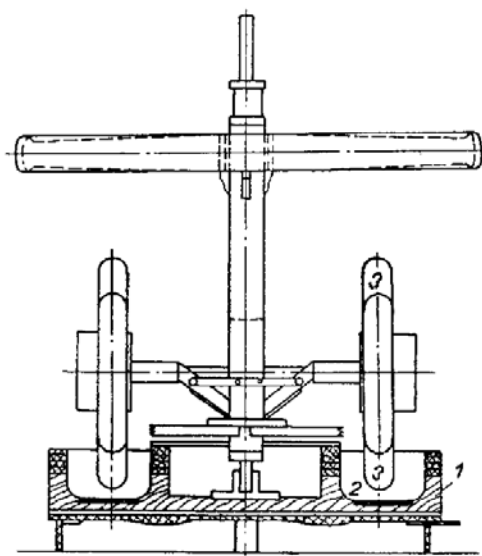
V některých zemích se používá ještě jiných zařízení. Na příklad ve Francii je k výrobě trhacích želatin, bohatých na nitroglycerin, zaveden hněták,

jehož konstrukce je znázorněna na obr. 67. Zde rotuje měděná kád' 1 (vyložená olověným plechem) kolem svislé osy. Měděná kád' je uložena v topném plášti z ocelového plechu. Bronzové mísidlo 2 rotuje na vertikálním hřídeli. Hněták se plní 166 kg nitroglycerinu a 11-12 kg dynamitové nitrocelulosity. Z počátku se udržuje teplota 15-20 °C a potom 45 - 50 °C. Asi po 15 minutách - když se nitrocelulosa rozpustí - přidají se ostatní složky (např. 24 kg dusičnanu draselného). Po vymíšení se obsah kádě ochladí na 20 až 25 °C

K míšení dynamitů, zvláště s menším obsahem nitroglycerinu, se používá speciálně konstruovaných koloběhů (obr. 68). Vana 1 je dřevěná. Na dně jsou uloženy ebonitové desky 2. Kola koloběhu mají ebonitové obruče 3.



**Obr. 67. Hněták používaný ve Francii při výrobě trhací želatiny a dynamitů**

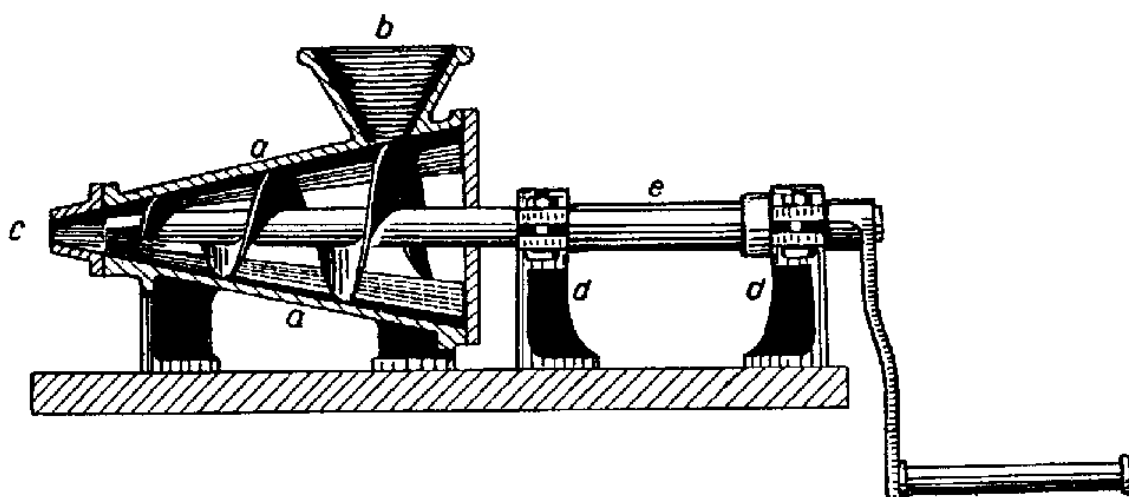


**Obr. 68. Hněták - koloběh na výrobě dynamitu**

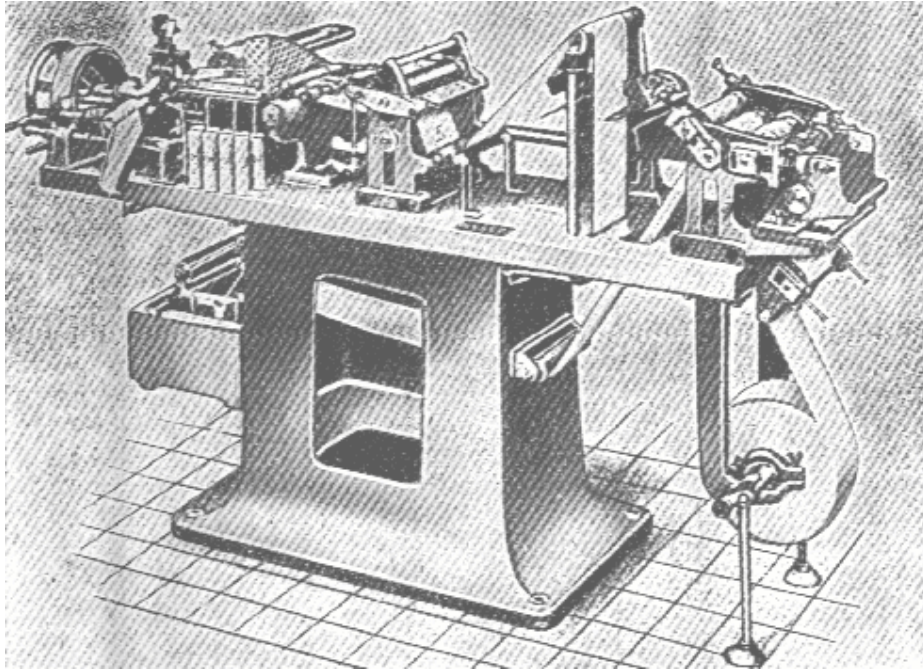
## Náložkování

Od hnětáků se dynamit dopravuje na vozících do oddělené místnosti, ve které se náložkuje. Na obr. 69 je znázorněno schema nejjednoduššího ručního náložkovacího stroje. Plastický dynamit se nasype nálevkou *b* do kuželovitého tělesa *a*. Otáčením klikou, pohánějí hřídel *e* se šnekem *f*, je hmota vytlačována otvorem *c*. V kuželovitém tělese *a* jsou žebra *g*, která mají zabránit rotaci hmoty. Hmota v nálevce *b* se musí stlačovat dřevěným kolíkem, aby se usnadnilo její vytékání otvorem *c*. Na výtokový otvor je připevněna měděná trubka, na kterou se nasazuje papírová dutinka. Dynamit vystupující ze strojku v stupuje do mosazné trubky a tlačí před sebou dno papírové dutinky a zároveň ji vyplňuje. Jakmile se papírová dutinka vysune na délku úměrnou požadované délce náložky, tok materiálu se přeruší a náložka se uzavře. Na mosaznou trubku se nasune nová dutinka a proces se opakuje.

Lze také vytlačovat dlouhé válečky a na stole pokrytém bronzovým nebo měděným plechem je rozřezávat na kousky potřebné délky. Ty se potom balí do papírových dutinek.



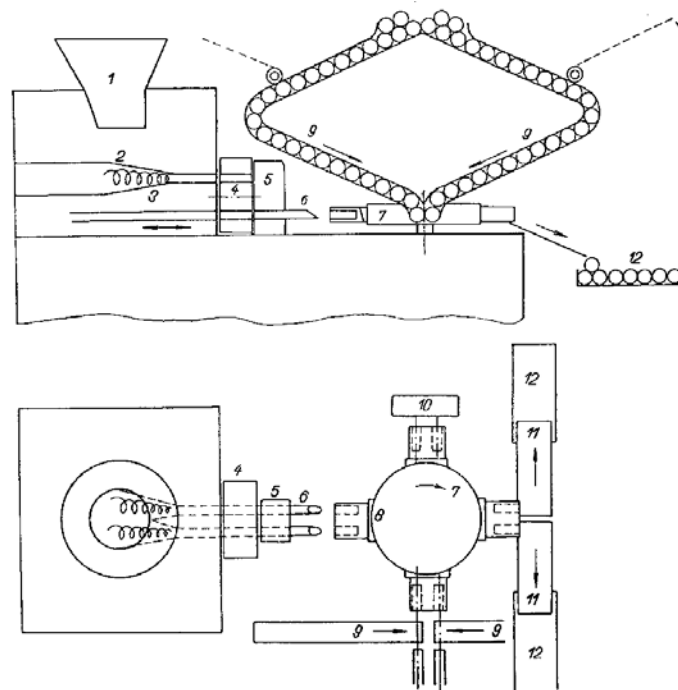
Obr. 69. Náložkovací stroj na dynamit



**Obr. 70. Automatický přístroj na výrobu, potiskování a voskování papírových dutinek pro náložky**

Dutinky musí být z parafinovaného papíru. Automatický přístroj na balení, potiskování a voskování dutinek je znázorněn na obr. 70.

V popsaném zařízení je příčinou určitého nebezpečí tlak vznikající uvnitř konické nádoby při pohybu hmoty zmenšujícím se průřezem. Růst tlaku je spojen se vzrůstem tření, které může vést k zapálení dynamitu.



**Obr. 71. Funkční schema Nippmannova stroje na náložkování dynamitu**

Velkým zdokonalením náložkovacího stroje je konstrukce, ve které šnek rotuje ve válcovitém prostoru. Výtokový otvor může být zakončen několika mosaznými trubkami, takže se najednou plní několik náložek. Protože zařízení je bezpečnější, lze je opatřit mechanickým pohonem. Ručně se plní pouze násypka a přetíná materiál vycházející z otvorů.

Existují také velmi produktivní stroje (mechanicky poháněné); např. v Americe se používá strojů, které zpracují 6800 kg dynamitu za 8 hodin a jsou obsluhovány dvěma lidmi. V mnoha případech není mechanizace doporučována, poněvadž může mít nepříznivý vliv na bezpečnost.

V Německu se k náložkování používá Nippmannova stroje, jehož funkční schéma je uvedeno na obr. 71. Materiál přiváděný nálevkou 1 je vytlačován šnekem 2 do kanálů 4 a 5, ze kterých je pak vytlačen pístem 3. Prázdné dutinky podávané dopravníkem 9 přicházejí do lože na otočném talíři 7. Jakmile dutinka zaujme polohu 8, vsune se do ní plastická náplň, vytlačená z otvorů 6. Další obrat talíře způsobí přetnutí válečku dynamitu a naplněné dutinky padají po skluzu do připravených nádob 11 a 12. Protože v celém zařízení je malé množství pohyblivých součástí, je tento systém dosti bezpečný. Stroj vyrábí 2400 náložek po 100 g za hodinu.

## **Výroba chlorečnanových a chloristanových trhavin**

Chlorečnanové směsi se obvykle připravují primitivními ručními metodami, aby se odstranilo nebezpečí, které vzniká při zmechanizování mísících aparátů. Lze také použít mechanismů, ve kterých je hlavním konstrukčním materiálem dřevo.

Chlorečnanové trhavinu typu chedditů (str. 202, tab. 42) se připravují v emailované kádi s dvojitým dnem, která se vytápí parou. Napřed se při 80 °C taví a mísí organické složky (na př. nitrosloučeniny s ricinovým olejem, parafin s vaselinou) a potom se za míchání dřevěnou kopistí přidává jemně rozemletý chlorečnan. Po dokonalé homogenizaci se horká hmota vyklopí na stůl pobitý plechem a rozválí se dřevěným válkem. Jak hmota tuhne, stává se křehkou a rozpadá se na kousky. Tyto kousky se protírají mosazným sítem a prošlá hmota se třídí na sítích; tím se odstraní prach a vrací se zpět do výroby.

Obsahuje-li trhavinu kapalnou organickou látku, naplní se, jak už bylo uvedeno, papírové dutinky chlorečnanem a namáčejí se v kapalině.

Tímto způsobem se vyrábí *miedziankit*. Rozemletý suchý chlorečnan draselný se plní do papírových dutinek náložkovacím strojem (obr. 64). Papírové dutinky se vyrábějí z neklíženého, mírně nasákavého nebo perforovaného papíru. Náložky (průměru 30 mm a váhy 90 g) naplněné chlorečnanem se přepraví do jiné místnosti a tam se nasycují naftou. Na stolech jsou drážky plněné naftou z mechanizovaného pohyblivého zásobníku. Do drážek se vkládají chlorečnanové náložky a vždy po několika minutách se obracejí o 90 ° tak, aby se rovnoměrně se všech stran nasýtily.

Asi po půlhodině nasáknou náložky dostatečně kapalinou a mohou se z drážek vyjmout. Po vynětí se balí do pergamenové dutinky.

Velmi důležitým faktorem při výrobě chlorečnanových trhavin je důkladné a jemné rozemletí chlorečnanu draselného. Z bezpečnostních důvodů jsou budovy pro mletí chlorečnanu oddělené. V Německu se chlorečnan mele obdobně jako dusičnan amonný v běžných desintegrátorových mlýnech. Nezbytnou podmínkou pro tento postup je velká čistota chlorečnanu (bez stop hořlavých látek, zejména organických), poněvadž mletí znečištěného materiálu je opravdu nebezpečné. Ve Francii se pro mletí chlorečnanu používá dřevěných koloběhů.

Při výrobě chlorečnanových trhavin je velmi důležité, aby se zachovávaly bezpečnostní předpisy, hlavně pokud jde o čistotu a pozorné odstraňování chlorečnanového prachu, usazujícího se na náradí, oděvu atd. Dělníci musí nosit obuv s dřevěnou podešví (hřebíky v podešvích byly nejednou příčinou neštěstí). Podlaha v místnostech musí být pokryta linoleem nebo xylolitem.

Výroba chloristanových trhavin je podobná, ale vzhledem k menší citlivosti těchto látek k nárazu mohou se některé operace, na př. míšení, provádět ve vertikálních hnětácích (obr. 65 a 66) nebo v hnětácích Werner-Pfleiderer (obr. 113 -115).

### **Náložky systému Kardox, Hydrox a Erdox**

Nebezpečí spojené s použitím trhavin při těžbě uhlí vedlo k hledání jiných method trhání uhlí, které by zajišťovaly větší bezpečnost. K trhacím náložkám tohoto druhu patří také náložky systému *Kardox*, *Hydrox* a *Erdox*. Náložky Kardox a Hydrox mají prvky, jejichž funkce je podobná působení trhavin.

**Kardox.** Jsou to ocelové nábojky, naplněné kapalným nebo tuhým plynem a pyrotechnickou složí. Při hoření slože se uvolní velké množství tepla, které zplyní kapalnou nebo tuhoun náplň. Vznikne plyn o vysokém tlaku, který stačí roztrhat stěny vývrtnu.

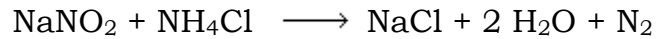
V náložkách Kardox je kapalnou zplyňující se součástí kysličník uhličitý. Pyrotechnickou složí bývá vysokokalorická chlorečnanová směs, na př. 90 % chlorečnanu draselného a 10 % naftalenu. Slož se zahřeje rozžhaveným odporovým drátem. Reakce probíhá podle rovnice



Reakčním teplem se kysličník uhličitý prudce vypaří. Vznikne vysoký tlak (700 - 2000 at), který vyrazí ocelové víčko, uzavírající komoru. Theoreticky může tlak dostoupit 4000 - 5000 at. Tímto tlakem se roztrhá materiál v okolí

vývrtu. Ocelové nábojky se může znovu použít, poněvadž zůstane při trhání celá.

**Hydrox.** Náložky Hydrox se plní hmotou podobnou trhavinám. Směs se obvykle skládá z 56 % dusitanu sodného a 44 % chloridu amonného. Kromě ní se zalaboruje zažehovací slož, podobná pyrotechnickým směsím, která se elektricky zažehne. Teplo vyvinuté při hoření slože iniciuje směs dusitanu sodného a chloridu amonného. Reakce probíhá podle rovnice



Vznikající dusík a vodní pára mají dostatečný tlak, aby vyrazily uzávěrku náložky a roztrhaly stěny vývrtu.

Protože se směs dusitanu sodného s chloridem amonným může časem rozkládat (vzniká nestálý dusitan amonný), přidává se do směsi uhličitan sodný nebo kysličník hořečnatý jako stabilisátor.

**Erdox.** Na úplně jiném principu je založena exploze náložky Erdox. Do vývrtu se zasune ocelová nábojka. S jedné strany je uzavřena a s druhé strany je připojena ke kompresoru, který do ní vhání stlačený vzduch. Tlakem 700 atm se roztrhne nábojnice a stěny vývrtu. Je to způsob naprosto bezpečný v přítomnosti methanu i uhelného prachu.

## B. Střeliviny

### B. S T Ř E L I V I N Y

#### 1. ČERNÝ PRACH

Černý prach je směsí dusičnanu draselného (draselného ledku), síry a dřevného uhlí. Je to nejstarší známá výbušina, jejíž počátky nejsou přesně známy a sahají daleko do minulosti. Podle historických výzkumů řady autorů, hlavně Romockého (1895), byl černý prach vynalezen v Číně mnoho století před naší dobou. Tajemství výroby černého prachu proniklo z Číny do Indie, odtamtud do střední Asie a kolem poloviny XIII. stol. přes Arábii do Evropy.

V této době byly již poměrně dobře známy hořlavé směsi obsahující ledek, jako byl např. proslulý "řecký oheň", kterým Řekové roku 668 zničili arabské loďstvo, obléhající Konstantinopol. Tajemství výroby řeckého ohně prý přinesl do hlavního města byzantské říše řecký architekt Kallinikos, pocházející z Heliopole v Syrii. Arabské loďstvo bylo ještě dvakrát poraženo touto zbraní - v letech 716 a 718. Tajemství řeckého ohně nebylo přesně vysvětleno, avšak z některých středověkých spisů vyplývá, že je to směs obsahující složky černého prachu, na př. ledek a síru, smíšené s dehtem. Nebyl to ovšem černý prach, ale směs jemu podobná. Nebylo tedy ještě možné mluvit o palné zbraní v našem smyslu slova. K vystřelování řeckého ohně se tehdy nepochybně používalo katapultů. Podobně nacházíme v popisech obležení Niebla ve Španělsku z roku 1257 zprávy, že Maurové vrhali střely způsobující hluk a oheň, které byly pravděpodobně plněny směsí podobnou prachu. V bitvě u Lehnice (1241) použila tatarská vojska jiné zbraně - tzv. čínského draka sršícího oheň - pravděpodobně jakéhosi samostřelu vrhajícího hořící střely.

Poměrně přesný popis složení hořlavé směsi uvedl Marcus Graecus v *Liber Ignium*, překladu z arabských pramenů, které se objevily kolem roku 1300. Podle autora spisu měl "létající oheň" (*ignis volatilis*) toto složení:

1 díl pryskyřice

1 díl síry

2 díly ledku



Směs se hnětla s lněným olejem a plnila se do vydlabaného dřeva, čímž vznikla zápalná střela.

Popis složení a principy výroby černého prachu nacházíme již kolem roku 1249 ve spisech Rogera Bacona, *De Secretis a Opus Tertium*. Roger Bacon uvádí toto složení prachu:

41 dílů ledku

29,5 dílů uhlí

29,5 dílů síry

Vlastní rozvoj výroby a použití střelného prachu začíná teprve od doby, kdy byla vynalezena palná zbraň. Jméno vynálezce není známo. Podle novějších historických výzkumů není odůvodněné tvrzení, že jejím vynálezcem je Berthold Schwarz. Již v arabských rukopisech z roku 1320 (na příklad v rukopisu uloženém v leningradském museu - autor Shems ed Din Mohammed) je uveden nákres trubky k metání kulí pomocí černého prachu. Je také známo, že roku 1326 používali Benátčané palné zbraně a roku 1331 použili Maurové při obléhání Alicanta ve Španělsku děl. Děla se ve větším měřítku uplatnila v bitvě u Kresčaku (1346); používali jich Angličané i Francouzi. První zmínky o použití prachu a palných zbraní v Polsku nacházíme ve wišlickém statutu který vydal Kazimír Veliký roku 1347, a dále v popisu bitvy u Grunwaldu (1410), kde Poláci použili přes 60 děl. V Rusku se objevil prach a palná zbraň ve II. polovině XIV. století, za dob knížete Dimitrije Donského. První zmínky o tom nalézáme v kronikách z roku 1382 a 1389.

První "mlýny" na černý prach byly pravděpodobně dány do provozu v Augsburgu (1340), ve Špandavě (1344) a v Lehnici (1348).

Prach používaný ve XIV. století měl toto složení:

67 dílů ledku

16,5 dílů uhlí

16,5 dílů síry

Dnes se nejčastěji používá černého prachu tohoto složení:

75 %  $\text{KNO}_3$

15 % dřevného  
uhlí

10 % síry

Složkou proměnlivých vlastností, která není chemickým individuem, je dřevné uhlí. Podle způsobu přípravy dřevného uhlí lze připravit prach různých vlastností.

Upozornil na to již Violette roku 1848, když připravil různé druhy dřevného uhlí zuhelněním dřeva v retortě při různých teplotách (tab. 71).

Tabulka 71

### Vliv teploty zuhelněvání na chemické složení dřevného uhlí

Teplota zuhelněvání, °C	Barva uhlí	Výtěžek	Složení uhlí, %		
			C	H	O + N
280 - 300	hnědá	34	73,2	4,3	21,9
350 - 400	černá	28 - 31	77 - 81		
1000	černá	18	82,0	2,3	14,1
1250	černá	18	88,1	1,4	9,3

Violette zjistil, že čím vyšší je teplota zuhelněvání dřeva, tím vyšší je zápalná teplota připraveného dřevného uhlí (tab. 72). Zápalná teplota uhlí má ovšem vliv na zápalnou teplotu černého prachu. Nejsnadněji se zapaluje černý prach, obsahující uhlí hnědého zbarvení. Spalné teplo černého dřevného uhlí, které je silně vypáleno, je větší než u hnědého dřevného uhlí. Proto je prach, který obsahuje černé uhlí, výkonnější.

Silně vypálené uhlí (černé) je méně hygroskopické, takže i prach obsahující tento druh uhlí je méně hygroskopický.

Tabulka 72

### Závislost zápalné teploty dřevného uhlí na teplotě zuhelněvání dřeva

Teplota zuhelněvání, °C	Zápalná teplota uhlí, °C
260 - 280	340 - 360
290 - 350	360 - 370
432	kolem 400
1000 - 1500	600 - 800

Na teplotu a vznětlivost uhlí má vliv nejen způsob vypalování, ale i druh dřeva. Měkké pórovité dřevo dává uhlí snadněji zápalné.

V poslední době zkoumali vliv druhu dřeva na hoření prachu Urbański a Tesiorowski (1931) a Blackwood a Bowden (práce je citována na str. 283).

Černého prachu se z počátku používalo jako střeliviny, později též jako trhaviny. Podle Koczmierzewského (1898) bylo černého prachu po prvé použito v civilní praxi v letech 1548 -1572 k čištění a hloubení koryta Němenu. Kasper Weindl použil v Maďarsku roku 1627 černého prachu v dolech k odstřelování černého uhlí.

Od té doby se rozšířilo používání výbušin k různým stavebním pracím, hlavně v lomech, při stavbě zemních a vodních cest, při melioraci a pod.

Černého prachu se podle Gorsta (1949) používá všeobecně k těmto účelům:

1. k plnění kroužků časovacích zapalovačů (časovací prach),
2. k výrobě tělísek do šrapnelů, které slouží k přenášení plamene k výmetné náplni,
3. jako výmetné náplně pro zápalné a osvětlovací střelivo,
4. k výrobě zpožďovacích složí a zesílení šlehu plamene v zapalovačích,
5. k výrobě prachových tělísek do rozněcovačů,
6. k zážehu bezdýmného prachu a pyrotechnických složí,
7. k výrobě zápalnic, jejichž duši tvoří černý prach.

Kromě toho se černého prachu používá též jako prachu loveckého a k trhacím pracím v lomech i v dolech s nevýbušným prostředím bez methanu.

D. A. Davies (1951) konečně navrhl používání trhacích náloží k vyvolání dešťových srážek. Nálože 15 g černého prachu, obsahující 1,5 % jodidu stříbrného, se vypouštějí balonem do mraku. Výbuchem nálože, způsobeným časovacím zapalovačem, se rozptýlí jodid stříbrný a vyvolá koagulaci aerosolu, kterým je dešťový mrak.

Černý prach s jodidem stříbrným se připravuje nasycením prachu acetonovým roztokem jodidu stříbrného a vysušením. Acetonový roztok se připraví rozpuštěním 15 g jodidu draselného a 50 g jodidu stříbrného v 200 g acetonu.

## Druhy černého prachu

Černý prach se uplatňuje

1. jako střelivina
2. jako "mírná" trhavina.

Chemické složení prachu pro oba účely se téměř shoduje. Rozdíly jsou hlavně v různé rychlosti hoření.

Pro prachy druhé skupiny musí být rychlost hoření co nejvyšší a zrna nebo tělíška prachu musí mít proto co nejmenší hustotu.

Tabulka 73

### Složení průmyslových černých prachů (trhacích)

Název	Složení, %			
	KNO <sub>3</sub>	Síra	Dřevné uhlí	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a CuSO <sub>4</sub>
Průmyslový "živý" (francouzský Poudre forte tvaru kuliček nebo zrn)	75	10	15	-
Průmyslový "pomalý" (Poudre lente tvaru kuliček nebo zrn)	40	30	30	-
Průmyslový prach č. 1 (Německo 1924, Polsko)	73 - 77	8 - 15	10 - 15	-
Bobbinite č. 1 s parafinem 2,5-3,5 % (Anglie)	62 - 65	1,5 - 2,5	17 - 19,5	13 - 17
Bobbinite č. 2 se škrobem 7-9 % (Anglie)	63 - 66	1,5 - 2,5	18,5 - 20,5	-

**Složení průmyslových černých prachů (trhacích) s ledkem sodným**

Název	Složení, %			
	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> (místo KNO <sub>3</sub> )	Síra	Dřevné uhlí
Trhací prach č.1 (Německo 1924, Polsko)	70 - 75	do 25	9 - 15	10 - 16
Americký průmyslový prach	71 - 72	-	10 - 11	16
Petroklastit nebo Haloklastit (trhací prach č.3)	71 - 76	do 5	9 - 11	15 - 19 uhelného dehtu
Trhací prach č.2	70 - 75	do 5	9 - 15	10 - 16 hnědého uhlí

Jednotlivé druhy prachu se od sebe liší velikostí zrn. Prach do ručních zbraní se připravuje ve formě jemnozrné, dělostřelecký prach má zrnitost mnohem hrubší. **Lovecký prach** (tab. 75) se vyráběl ve Francii v několika druzích, lišících se velikostí zrn. Prach č. 0 měl největší zrna a prach č. 4 zrna nejmenší. Rozdíly charakterisuje počet zrn v 1 g:

č. 0	650 - 950 zrn na 1 g
č. 1	2 000 - 3 000
č. 2	4 000 - 6 000
č. 3	8 000 - 10 000
č. 4	20 000 - 30 000

Černý prach jako trhavina (trhací prach) pro kamenolomy musí mít velkou rychlost hoření, aby se jeho účinek blížil účinku detonace. Zapaluje se zápalnicí nebo rozbuškou. Iniciace rozbuškou dává silnější výbuch. Ještě účinnější je způsob "Herco-Blasting", jehož používá, Hercules Powder Co.: Středním válcovitým kanálem černého prachu je totiž protažena bleskovice, která působí iniciačně po celé délce nálože.

Složení prachu pro průmyslové účely je uvedeno v tab. 73 a 74.

Směsi s přidavkem ledku sodného (tab. 74) jsou poněkud výkonnější (dávají více tepla a větší objem plynů) než směsi s ledkem draselným. Zažehují se obtížněji a hoří pomaleji než směsi s draselným ledkem.

Raschig (1911) navrhl směs ledku sodného se sodnou solí kyseliny kresolsulfonové, obsahující 65 - 70 %  $\text{NaNO}_3$  a 30 - 35 % kresolsulfonátu sodného. Směsi tohoto typu byly určitou dobu v průmyslu zavedeny pod názvem *raschit* nebo *bílý prach*. Vynálezce tvrdil, že jejich předností je bezpečnost přípravy. Podobná směs byla připravována v Pniovci (Horní Slezsko, 1912). Obsahovala ledek sodný nebo draselný (kolem 70 %) a odparek siřičitanových louhů (kolem 30 %).

Složení vojenských černých prachů je uvedeno v tab. 75.

Tabulka 75

### Složení vojenských černých prachů

Název	Složení, %			
	$\text{KNO}_3$	Síra	Dřevné uhlí	Tvar a rozměry zrn
Dělostřelecký	73	12,5	12,5	7 - 21
Lovecký	78	10	12	0,1 - 1
Normální	75	10	15	různé
Zlepšený dělostřelecký	78	3	19	prismatický
Prach do zápalnic, časovací prach	75	10 - 12	13 - 15	zrna 0,3 - 0,6 mm, 4000 - 7000 na 1g

V mnoha případech se zachovaly tradiční názvy, přestože prach má jiné použití.

Vojenské černé prachy v SSSR mají klasické složení: 75 %  $\text{KNO}_3$ , 15 % uhlí a 10 % síry. Jednotlivé druhy prachu se od sebe liší zrněním. Dělostřelecký a

puškový prach č. 1 má hrubé zrno; jemnější je šrapnelový a puškový prach č. 2 a nejjemnější je puškový prach č. 3. V SSSR se do zažehovačů používá prachu bez síry, obsahujícího 80 %  $\text{KNO}_3$  a 20 % dřevného uhlí.

Černý prach pro signální náboje (převážně námořní a poplachové) se vyznačuje velkým obsahem dřevného uhlí.

Např. černý prach do signálních nábojů měl toto složení:

	Německý	Americký
Ledek draselný	60 %	59 %
Uhlí	25 %	31 %
Síra	15 %	10 %

### **Modifikovaný černý prach**

Před vynalezením bezdýmného prachu byla zkoušena různá zdokonalení černého prachu. Pokusně se připravoval prach bez síry a prach s dusičnanem amonným (amonný prach) místo dusičnanu draselného a zkoušelo se nahradit dusičnan draselný chlorečnanem draselným. Nakonec se začalo používat prachu, v němž byl hořlavou (a současně i výbušnou) složkou místo uhlí a síry pikrát draselný nebo amonný.

Podle Langhanse (1919) nemají směsi, ve kterých byla síra nahrazena selenem ("černý prach se selenem"), vlastnosti černého prachu. Jsou špatně hořlavé a nemohou proto mít praktické použití.

**Prach bez síry.** Andrew Noble (1906) doporučil vynechání síry v prachových směsích. Zjistil, že směs 80 %  $\text{KNO}_3$  a 20 % uhlí je poněkud účinnější než černý prach normálního složení, tj. s obsahem 10 % síry. Podle návrhu A. Nobla se v Anglii používalo prachu bez síry. Dnes se tento druh prachu (složení 80 %  $\text{KNO}_3$  a 20 % uhlí) uplatňuje jako zažehovací směs k zažehování pyrotechnických složí (v SSSR a v Anglii).

**Amonný prach** (dříve nazývaný amidový) byl výsledkem pokusů o zvýšení účinku černého prachu. Jednou z příčin menšího účinku černého prachu je velký obsah tuhých látek ve výbušných zplodinách a menší množství plynu. Již v XIX. stol. se zkoušelo zvyšovat objem plynných produktů nahrazením draselného ledku ledkem amonným. Východiskem pro tyto práce bylo pozorování (Reiset a Millon, 1843), že směs dusičnanu amonného a uhlí má výbušné vlastnosti a vybuchuje při zahřátí na teplotu 170 °C.

Gaens (1885) připravil *amidový* prach tohoto složení:

40 - 45 %  $\text{KNO}_3$

35 - 38 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

14 - 22 % dřevného uhlí

Tento prach byl účinnější než černý prach a dával též méně dýmu. Brzy se ho začalo používat v námořních dělech menších ráží. Pak byl podobný prach se zdarem upotřeben do námořních děl větších ráží (15 cm). Střela měla větší počáteční rychlost při menší náplni prachu. Prachu tohoto typu se používalo v Anglii pod názvem *Chilworth Special Powder*.

Amonný prach připravovaný z ledku amonného a uhlí se osvědčoval též do námořních děl; používalo ho rakouské námořnictvo v letech 1890 -1896. Četné závady, na příklad obtížný zážeh a nepravidelné hoření a hygroskopičnost prachu, později omezily jeho použití, až konečně byl úplně vytlačen.

Pro nedostatek celulosy a kyseliny k nitraci se za prvé světové války používalo do náplní děl ruského a německého polního dělostřelectva amonného prachu tohoto složení :

85 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

15 % dřevného uhlí

V Rusku byl nazýván SUD (selitrougolnyj dobavok) a v Německu *AmmonPulver*. Prachové zrno mělo tvar prstence, který měl vnější průměr stejný, jako byl vnitřní průměr nábojnice.

Zásadní novinkou bylo použití kombinovaných náplní nitrocelulosového a amonného prachu, při čemž amonný prach tvořil 1/3 (výjimečně 1/2) celé náplně. Nitrocelulosový prach měl nejen funkci výmetné náplně, ale sloužil též jako sekundární zažehovač, který reguloval hoření amonného prachu. Tímto způsobem byla odstraněna největší závada amonného prachu - jeho obtížný zážeh a hoření. Současně se zjistilo, že amonný prach má některé přednosti, zejména malou erodivnost a krátký ústový plamen. Vlhnutí amonného prachu se zabraňuje dobrým utěsněním nábojnice.

Poměrně značnou nevýhodou amonného prachu je to, že dusičnan amonný může existovat v různých krystalografických formách různé specifické váhy. V jednom případě nastává změna modifikace při teplotě asi + 32 °C, tedy poněkud nad normální teplotou nebo při letní teplotě (viz II. díl). Zahřátí prachového zrna na tuto teplotu zmenšuje hustotu a tím i nežádoucím způsobem zvětšuje rychlost hoření.



V Německu se za první světové války vyrábělo měsíčně 3000 tun amonného prachu.

Konečně jsou také směsi s dusičnanem amonným navrženy jako pohonné hmoty pro **raketové motory**.

Podle A. J. Robertsona (1948) je dvojchroman draselný jedním z nejúčinnějších katalysátorů rozkladu dusičnanu amonného. Podle Taylora a Sillita (1948) musí raketové pohonné hmoty s dusičnanem amonným obsahovat dvojchroman amonný jako hlavní složku, která usnadňuje zahájení rozkladu dusičnanu amonného a přispívá k udržení rozkladné reakce.

Autoři navrhují použití licích směsí s dusičnanem amonným (typu popsaného v dílu III, str.186), ze kterých lze lít válce s centrálním otvorem, které mají velkou hustotu a jsou vhodné jako náplň pro rakety menších ráží.

Složení dvou takových směsí je uvedeno v tabulce.

	Oxydující směs	Detonující směs
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	72	58
NaNO <sub>3</sub>	16	-
NH <sub>4</sub> Cl	4	-
Nitroguanidin	-	11,6
Dikyandiamid	-	7,2
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	8	8
Bod tání	115 - 120 °C	105 °C

Tyto směsi mají hustotu přibližně 1,7 g/cm<sup>3</sup> a při rozkladu uvolňují 1150 až 1350 l plynů na 1 kg.

Jiné směsi obsahují aktivovaný dusičnan amonný, na př. dvojchroman amonný, po případě palivo, které je zároveň pojivem.

Bližší údaje o složení těchto směsí neznáme.

**Chlorečnanový prach.** První pokusy o nahrazení dusičnanu draselného chlorečnanem draselným konal vynálezce chlorečnanu draselného, Bethollet (1818); skončily neúspěchem. Velmi rychle se zjistilo, že směs chlorečnanu draselného, síry a uhlí je velmi citlivá k nárazu a tření, takže výroba tohoto

prachu je příliš nebezpečná. Vynechání síry ve směsi bezpečnost výroby nezlepšilo, a proto se tento prach nikdy v praxi neuplatnil.

**Pikrátový prach.** Brugére (1869) a nezávisle na něm F. Abel navrhli použít pikrátu amonného ve směsi s ledkem draselným místo černého prachu.

Pracovní postup byl v principu stejný jako při výrobě černého prachu, při čemž se vyráběla zrna, která se snadno leštila. Ve Francii byl roku 1881 tento prach podrobně prostudován. Dával dobré výsledky při použití v pušce i v dělech. Byl mnohem účinnější než černý prach a měl podle Brugéra toto složení :

43 % pikrátu  
amonného

57 %  
dusičnanu  
draselného

Tato nová střelivina slibovala velké možnosti, avšak krátce po ní vynalezený bezdýmný nitrocelulosový prach vyřadil z použití veškeré směsi s dusičnanem draselným a podobnými solemi, které dávají při výbuchu mnoho tuhých zplodin. Jedině v Americe se určitou dobu používalo místo černého prachu různých směsí, hlavně pro lovecké prachy; na př. *Gold Dust Powder* (Stark, 1894) obsahoval 50 % pikrátu amonného, 25 % pikrátu draselného a 20 % dvojchromanu amonného. Začátkem XX. století však bylo upuštěno i od používání těchto směsí.

Za druhé světové války byl vyráběn ve Velké Británii a v USA druh pikrátového prachu, složený z pikrátu amonného, ledku draselného nebo sodného a pojiva pro hnací náplně malorážových raket.

Na př. směsi typu EJA měly toto složení :

pikrát amonný	46,4 - 46,6 %
dusičnan sodný	46,4 - 46,6 %
pryskyřice jako pojivo	7,2 - 6,8 %

Pojivem byla močovinná pryskyřice s přísadou změkčovadla v poměru 3-4:1. Někdy se také používalo ethylcelulosity rozpuštěné ve směsi chlorderivátů difenylu (podle Zaehringera, 1965).

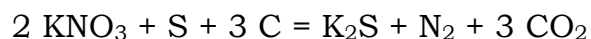
## Theorie hoření černého prachu

Již v dávné minulosti se lidé pokoušeli vysvětlit, proč tři nevybušné látky - ledek draselný, uhlí a síra - tvoří smíšením výbušnou směs. Nedovedli si též vysvětlit, proč dvousložkové směsi dusičnanu draselného s dřevným uhlím nebo se sírou nevybuchují nebo vybuchují jen slabě. Vysvětlení problému bylo tím nesnadnější, že zde dochází k reakci v tuhé fázi.

Mechanismus reakce hoření černého prachu se snažili vysvětlit, vynikající učenici, jako Descartes (*Les Principes de la Philosophie*, 1644), Newton (1705) a Lomonosov (1700). Tito vědci, jakož i pozdější výzkumníci se snažili analyzovat výbuchové zplodiny černého prachu a stanovit rovnici rozkladu.

Gay-Lussac (1823) zjistil, že plyny obsahují 52,6 % CO<sub>2</sub>, 5 % CO a 42,4 % N<sub>2</sub>, při čemž jejich objem při hustotě prachu 0,9 g/cm<sup>3</sup> je 450 krát větší než objem výbušiny. Piobert o těchto výsledcích pochyboval, protože zjistil mnohem menší hodnotu objemu plynů, která byla podle něho asi 250 krát větší než objem nálože.

Chevreuil (1825) uvádí rovnici, podle níž se rozkládá prach v hlavní děla:



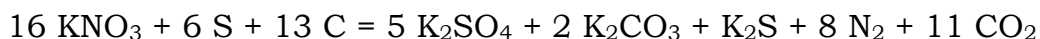
Hoří-li prach na vzduchu, oxyduje se sirič draselný na síran. V produktech pomalého hoření černého prachu jsou vedle uhlíku i takové složky jako sirič, síran, uhličitan, kyanid, dusičnan a dusitan draselný.

Klasické práce na thema složení povýbuchových zplodin černého prachu a reakčního tepla publikovali Bunsen a Šiškov (1857). Dokázali, že plyny tvoří 31 % původní váhy prachu a obsahují 50 % CO<sub>2</sub>, 40 % N<sub>2</sub> a 4 % CO a menší množství (0,5 - 1,5 %) H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S. Tuhé produkty se skládají z uhličitanu, síranu, siričanu, siričiku a dusičnanu draselného vedle stop rhodanidu draselného, síry a uhlíku. Uvedení autoři potvrdili též přítomnost uhličitanu amonného.

Jejich výzkumy opakovali Linck (1859), Karolyi (1863) a Fedorov (1869). Fedorovovy práce mají originální charakter. Autor zkoumal složení tuhých povýbuchových produktů černého prachu v pistolové a dělové hlavni. Došel k závěru, že složení těchto produktů závisí na podmínkách střelby, tedy na ráži zbraně. Dokázal též, že primárně vznikají produkty obsahující hlavně síran a uhličitan draselný, které pak s přebytkem uhlíku podléhají redukci.

Podrobně zkoumali výbuchové zplodiny černého prachu při rozkladu v uzavřeném prostoru Andrew Noble a F. Abel (1875 -1880). Dokázali, že složení produktů je značně proměnlivé a závisí na podmínkách, za nichž dochází k výbuchu prachu.

Berthelot (1876) navrhl na základě výzkumů Bunsenových a Šiškovových tuto rovnici rozkladu černého prachu :

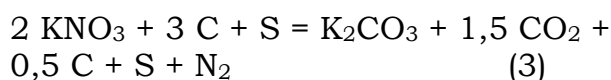
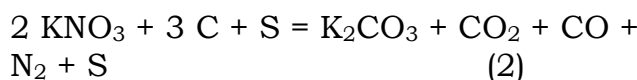
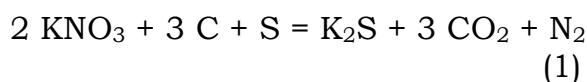


Berthelot zpracoval podle uvedených experimentálních prací první teorii výbuchu černého prachu. Předpokládá dvě mezní možnosti rozkladu prachu :

1. Za vzniku  $\text{K}_2\text{CO}_3$  jako hlavního produktu rozkladu a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  jako vedlejšího produktu.

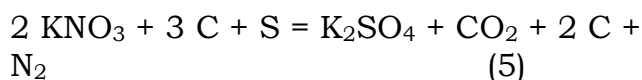
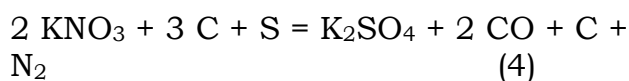
2. Za vzniku  $\text{K}_2\text{SO}_4$  jako hlavního produktu a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  jako vedlejšího produktu.

Rozklad prachu probíhá v 1. případě podle těchto tří rovnic :

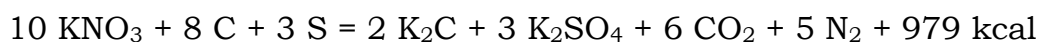


Jedna třetina prachu se přitom rozkládá podle rovnice (1), polovina podle rovnice (2) a zbytek podle rovnice (3).

Ve druhém případě probíhá rozklad podle čtyř rovnic - (1), (3), (4) a (5) - při čemž třetina prachu se rozkládá podle rovnice (1), polovina podle rovnice (3), osmina, podle rovnice (4) a zbytek (1/24) podle rovnice (5).



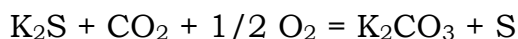
Debus (1882) došel k závěru, že hoření černého prachu probíhá ve dvou stupních. První je oxydace exothermní reakcí



Potom nastává redukce primárně vzniklých produktů podle těchto endothermních reakcí:



Vznikající siričnan draselný může reagovat dále:



Část nezreagovalého siričnanu draselného dává se sírou  $\text{K}_2\text{S}_2$ .

K. A. Hoffmann (1929 -1930) obnovil studium mechanismu výbušné přeměny černého prachu. Podle chování směsí uhlí se sírou za různých teplot došel k závěru, že reakce v černém prachu začíná nad bodem tání síry (asi při 150 °C) reakcí mezi vodíkem, obsaženým v uhlí, a sírou. V této fázi vzniká sirovodík, který reaguje při teplotě 285 - 290 °C s dusičnanem draselným za vzniku  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Při tom se uvolňuje větší množství tepla a  $\text{KNO}_3$  taje. To je důležitý moment, protože roztavený ledek reaguje s roztavenou sírou a s uhlíkem. Reakce probíhá tím snadněji, čím nižší je bod tání ledu. Prach s přídavkem  $\text{NaNO}_3$  (bod tání 313 °C) se tedy vznítí a hoří snadněji než směs obsahující pouze  $\text{KNO}_3$  (bod tání 340 °C). Ještě snadněji se zapaluje černý prach, ve kterém se používá směs dusičnanu draselného s dusičnanem sodným protože eutektická směs  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  taje již při teplotě asi 220 °C.

Hoffmann uvádí k důkazu své teorie skutečnost, že černý prach se zapaluje poměrně těžko (na př. ve srovnání s nitrocelulosou). Nevzplane ani silnou elektrickou jiskrou, nýbrž teprve po zahřátí směsi na teplotu, při které začínají uvedené reakce.

Hoffmann studoval též úlohu síry v prachových směsích (na tento problém předtím upozornil Andrew Noble, 1907). Tvrdil, že je možno používat černého prachu, skládajícího se pouze z dusičnanu draselného a uhlí, tedy bez síry nebo s menším obsahem síry (na př. 2 %). Svými experimenty dokázal toto:

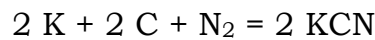
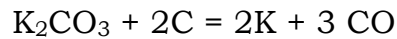
1. Síra zvětšuje množství plynů uvolňujících se při výbuchu. Je-li síry nedostatek, dává, dusičnan draselný s uhlím pouze  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , kdežto za přítomnosti síry se tvoří  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a  $\text{K}_2\text{S}$ ; část  $\text{CO}_2$  není vázána draslíkem.

2. Síra snižuje počáteční teplotu rozkladu prachu. Směs dvou molů  $\text{KNO}_3$  a 3 gramů uhlíku (v podobě 71 %ního dřevního uhlí) se začíná rozkládat při teplotě 320 °C a vybuchuje při 357 °C, kdežto směs dvou molů  $\text{KNO}_3$  a jednoho gramu síry se začíná rozkládat při 310 °C a vybuchuje při 450 °C. Směs dvou molů  $\text{KNO}_3$  s jedním atomem síry a třemi atomy uhlíku se začíná rozkládat při teplotě 290 °C a vybuchuje při teplotě 311 °C.

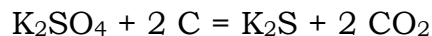
3. Síra zvětšuje citlivost směsí k nárazu. Nárazem kladiva padajícího z výšky 45 - 50 cm směs  $\text{KNO}_3$  a uhlí nevybuchuje a směs  $\text{KNO}_3$  se sírou se

rozkládá. Směs KNO<sub>3</sub>, uhlí a síry však vybuchuje nárazem kladiva padajícího z výšky 70 - 85 cm.

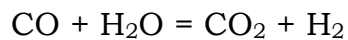
4. Síra zabraňuje přítomnosti kysličníku uhelnatého v povýbuchových produktech. V povýbuchových zplodinách směsi KNO<sub>3</sub> s uhlím se reakcí K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tvoří CO a KCN:



Za přítomnosti síry však probíhá reakce s K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



V produktech reakce není přítomen CO a nevzniká tedy ani vodík, protože nemůže nastat reakce



Vzhledem k vzniku jedovatého CO při malém obsahu síry v prachu je důležité, aby černý prach, používaný v průmyslu, neobsahoval méně než 10 % síry.

Reakce mezi dusičnanem draselným a dřevným uhlím studovali též Oza a Shah (1943).

Blackwood a Bowden (1952) ohlásili podrobné výzkumy v oboru mechanismu iniciace a hoření černého prachu a reakcí binárních směsí KNO<sub>3</sub> + síra, síra + uhlí a KNO<sub>3</sub> + uhlí.

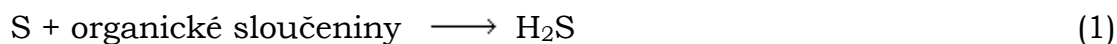
Z těchto experimentů plyne závěr, že hoření začíná v místě zahřátém na teplotu 130 °C nebo vyšší. Zahřátí může být způsobeno přímým plamenem, horkým kovovým povrchem (na př. rozžhaveným drátem), nárazem, adiabatickým stlačením vzduchu mezi zrny prachu nebo vzájemným třením zrn o sebe. Teplota 130 °C je mnohem nižší než obvyklé teploty vzbuchu, může však přesto stačit k zahájení výbuchu, jsou-li zrna pod tlakem. Při iniciaci nárazem mohou být prachová zrna krátkou dobu pod tlakem asi 150 at. Za tohoto tlaku může výbušná přeměna začít již při mnohem nižší teplotě.

Šíření plamene z jednoho zrna na druhé probíhá tak, že při hoření prachu tají draselné soli, jejichž vysoká teplota způsobuje zapálení dalších zrn prachu.

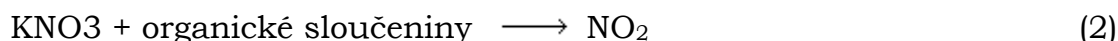
Na vznětlivost černého prachu a rychlost hoření má vliv druh dřevného uhlí. Rozhodujícím činitelem jsou podle Blackwooda a Bowdena ty složky dřevného uhlí, které lze extrahovat organickými rozpouštědly. Podle obsahu těchto složek v dřevném uhlí se dá připravit černý prach rozdílných

vlastností. Čím méně rozpustných složek dřevné uhlí obsahuje, tím je prach vznětlivější a tím rychleji hoří.

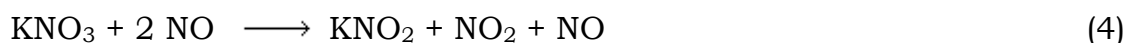
Blackwood a Bowden uvádějí mechanismus iniciační reakce a hoření černého prachu. V první fázi reaguje síra s organickými látkami obsaženými v uhlí:



Téměř současně reaguje s těmito sloučeninami ledek:



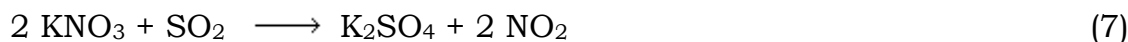
Mohou též probíhat tyto reakce :



Reakce (5) probíhá tak dlouho, dokud nezreaguje všechno sirovodík, načež začne  $\text{NO}_2$  reagovat s ještě nezreagovalou sírou podle rovnice (6)



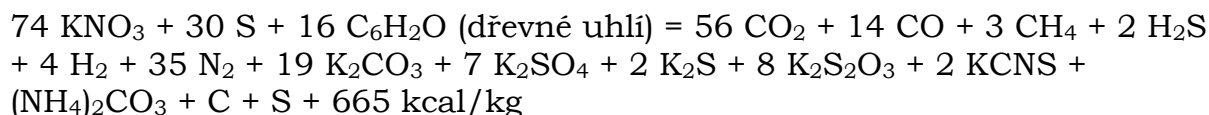
Vznikající  $\text{SO}_2$  okamžitě reaguje s ledkem:



Reakce (5) a (6) jsou endothermní, ale reakce (7) je silně exothermní. Reakce (1)-(7) probíhají při iniciaci černého prachu do doby, kdy začíná prach hořet. Jakmile prach hoří, je podle názoru Blackwoodova a Bowdenova hlavní reakcí oxydace uhlí dusičnanem draselným.

### **Výbušinářské vlastnosti černého prachu**

Kast (1921) navrhl na základě nejpřesnější analýsy povýbuchových produktů černého prachu tuto rovnici:



Výbuchové teplo a specifický objem plynů závisí zřejmě na složení prachu. Noble a Abel uvádějí ve své práci (str. 281) tyto hodnoty (tab. 76):

**Závislost charakteristik černého prachu na jeho složení**

Prach	Složení			Výbuchové teplo, kcal/kg	Specifický objem plynů $V_0$ , cm <sup>3</sup> /g
	KNO <sub>3</sub> , %	síra, %	uhlí, %		
Hrubozrnný	75	10	15	726	274
Jemnozrnný (lovecký)	75	10	15	764	241
Průmyslový (trhací)	62	16	22	516	360
"Čokoládový"	80	2	18	837	198

Podle Kasta je specifický objem plynů  $V_0$  280 l/kg, síla  $f$  2800 a výbuchová teplota  $t$  2380 °C (podle Nobla a Abela 2100 - 2200 °C. Will. uvedl roku 1906 hodnotu 2770 °C).

Specifická váha prachu kolísá od 1,50 g/cm<sup>3</sup> do 1,85 g/cm<sup>3</sup> (podle určení). Sypná váha je 0,900 - 0,980 g/cm<sup>3</sup>.

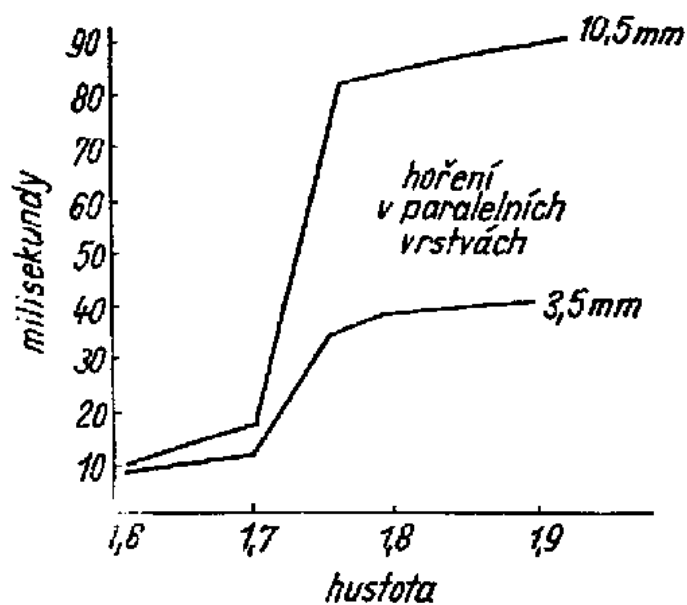
**Citlivost černého prachu k nárazu a tření** je velká. Černý prach vybuchuje nárazem kladiva 2 kg těžkého, dopadajícího z výšky 70 - 100 cm. Teplota vzbuchu je 300 °C. Prostřelením pytle s černým prachem puškovou střelou se prach zapálí.

**Rychlost hoření** černého prachu za atmosférického tlaku je značná, větší než u bezdýmného prachu. Rychlost a způsob hoření za zvýšeného tlaku však závisí na stupni slisování zrn prachu. Zrna černého prachu nehoří v paralelních vrstvách, nýbrž v celé mase, mají-li menší hustotu než 1,75 g/cm<sup>3</sup>. Prach větší hustoty uhořívá v pravidelných vrstvách a doba hoření závisí na tvaru a velikosti zrn (Vieille, 1890). Např. černý prach hustoty 1,8 g/cm<sup>3</sup> má lineární rychlost hoření asi 10 cm/s za tlaku 1660 kg/cm<sup>2</sup>, kdežto nitrocelulosoový nebo nitroglycerinový bezdýmný prach má rychlost hoření 15 - 30 cm/s.

Černý trhací prach má menší hustotu (asi 1,67 g/cm<sup>3</sup>), takže hoří velmi rychle. Prach, jehož se používá jako střeliviny, má poněkud větší hustotu (asi 1,87 g/cm<sup>3</sup>) a hoří zvolna v paralelních vrstvách (obr. 72). Lisování černého prachu na správnou hustotu je důležité, protože tak lze regulovat rychlost hoření prachu. Tabulka uvádí lisovací tlaky nutné k dosažení zrn černého prachu příslušné hustoty:



Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	Hustota, g/cm <sup>3</sup>
200	1,32
330	1,41
660	1,55
1330	1,695
2000	1,775
3330	1,84
5000	1,88
6660	1,88



Obr. 72. Závislost doby hoření černého prachu na jeho hustotě (pro prachová zrna 3, 5 mm a 10,5 mm)

Černý prach může energicky "detonovat", je-li v hermeticky uzavřeném prostoru iniciován silnou rozbuškou. Výduť v oloveném bloku při "nehermetickém" utěsnění pískem je sotva 30 cm<sup>3</sup>. V ocelové trubce v průměru 35 - 41 mm dává "detonační" rychlost 400 m/s, což je dosud nejnižší nalezená hodnota. Podle ní je možno soudit, že v tomto případě nejde o detonaci, ale spíše o explozi, která je přechodným stupněm mezi hořením a detonací.

Rozsáhlé výzkumy v oblasti explozivního hoření černého prachu provedl Andrejev (1940 - 46). Při měření používal hermeticky uzavřené ocelové trubky vnitřního průměru 40 mm, dlouhé 200 mm, obsahující náplň 50 g černého prachu. Náplň zažehoval roznětnou složí. Došlo-li k deflagraci, vyrazil tlak pouze dno trubice. Přejde-li deflagrace ve výbuch, roztrhne se trubka na několik kousků.

Podle Andrejeva může černý prach hořet za tlaku, který je nižší než atmosférický. Hoření je však s klesajícím tlakem stále obtížnější. Mezním tlakem, při kterém ještě černý prach hoří, je 0,1 kg/cm<sup>2</sup>. V rozmezí tlaků 2 až 30 atm lze vyjádřit závislost postupné rychlosti hoření prachu vztahem

$$u = 73 p^{0,24}$$

kde  $u$  je lineární rychlost hoření prachu v cm/min,

$p$  - tlak v atmosférách.

## Výroba černého prachu

### Suroviny

**Ledek draselný.** Dusičnan draselný se v přírodě vyskytuje v zemích teplého klimatu (některé oblasti SSSR, Indie, Ceylon, Iran, Egypt, Španělsko, Mexiko). Vznikl oxydační fermentací dusíkatých organických sloučenin a reakcí výsledných produktů s alkalickými složkami půdy. Přírodního ledku se po příslušné rafinaci používalo (a částečně ještě používá) k výrobě černého prachu. Na př. v Anglii byl do nedávna jediným zdrojem dusičnanu draselného indický ledek.

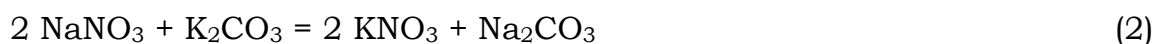
Dříve se také ledek připravoval z hnoje a z dřevného popela, v nichž dusičnan draselný vznikal fermentativními pochody a reakcí s uhličitanem draselným. Z různých historických období nacházíme také popisy sběru ledku se stěn sklepů umístěných poblíže kanálů. Tímto způsobem se na př. v Polsku získával ledek pro výrobu prachu za povstání v letech 1830 a 1863.

Od poloviny XIX. století se začal vyrábět dusičnan draselný z chilského ledku, obsahujícího 20 - 35 % NaNO<sub>3</sub>. Chilský ledek se nejprve rafinoval, až bylo dosaženo 95 %ního obsahu NaNO<sub>3</sub>, a potom se podrobil konverzi:



Reakce (1) probíhá ve vodném roztoku při teplotě 100 °C. Vzhledem k malé rozpustnosti NaCl za této teploty proběhne podle požadavků. Vylučuje se chlorid sodný, a proto se reakční rovnováha přesunuje doprava. Takto připravený dusičnan draselný se nazývá "konversní ledek".

Jiná metoda výroby KNO<sub>3</sub> byla založena na konversi s uhličitanem draselným připraveným z dřevného popela nebo pražením melasových výpalků po alkoholickém kvašení :

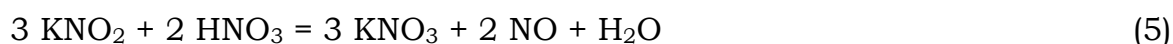


Obvykle se postupuje podle reakce (1), s tím rozdílem, že potřebný dusičnan sodný je sythetického původu.

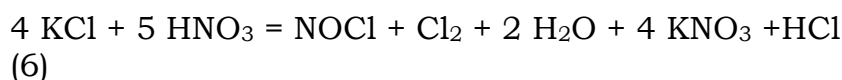
Jiná obecně používaná metoda je založena na působení kysličníku dusičitého na uhličitan nebo hydroxyd draselný. Reakce probíhá takto :



Na směs dusitanu a dusičnanu draselného se působí kyselinou dusičnou, která oxyduje dusitan na dusičnan:



Konečně se použilo ještě jednoho způsobu přípravy KNO<sub>3</sub>, a to přímo z KCl a kyseliny dusičné. Reakce probíhá při 75 - 85 °C přibližně podle rovnice



Ledek draselný, připravený kteroukoliv z těchto method, se rafinuje. Rafinace je založena na překrystalisaci z vody za podmínek nepříznivých pro současnou krystalisaci nečistot, daných methodou přípravy KNO<sub>3</sub>.

Rekrystalisace je usnadněna velkým rozdílem v rozpustnosti dusičnanu draselného při nízké a vysoké teplotě (více než 10 násobná rozpustnost při 100 °C ve srovnání s rozpustností při 10 °C).

Ledek draselný, určený k výrobě černého prachu, musí být velmi čistý. Technické podmínky pro syntetický produkt podle sovětských norem (GOST 1939-43) jsou uvedeny v tab. 77.

**Technické podmínky pro syntetický KNO<sub>3</sub>, určený k výrobě černého prachu**

Požadavky	Druh	
	I	II
Vnější vzhled	bílé krystaly	bílé krystaly
Minimální obsah KNO <sub>3</sub> , %	99,8	99,0
Maximální obsah vlhkosti,%	0,1	0,2
Maximální obsah chloridů - přepočteno na NaCl, %	0,03	0,1
Maximální obsah uhličitanů - přepočteno na K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %	0,03	0,5
Maximální obsah podílů nerozpustných ve vodě, %	0,04	0,04
Maximální obsah podílu nerozpustného v kyselině solné, %	0,005	0,02

Ledek draselný, připravený z chilského ledku, může obsahovat také chloristan a jodičnan draselný, jejichž přítomnost je nežádoucí. Zvětšují totiž citlivost černého prachu ke tření a nárazu. Mnoho explozí, ke kterým došlo při výrobě černého prachu, je připisováno přítomnosti těchto solí. Experimentálně však nebylo prokázáno, že by přítomnost malého množství KClO<sub>4</sub> nadměrně zvětšovala citlivost černého prachu ke tření a nárazu. Přesto nemá prach z bezpečnostních důvodů obsahovat analyticky dokazatelná množství chloristanů a jodičnanů.

**Ledek sodný.** Některé druhy černého prachu, jichž se používá jako trhavy, obsahují místo draselného ledku ledek sodný. Tato směs se někdy nazývá "výbušný ledek" a je levnější náhražkou černého prachu. Výhodou sodného ledku jako donátoru kyslíku proti ledku draselnému je větší váhový obsah kyslíku. Nedostatkem je poměrně velká hygroskopičnost, způsobená přítomností vápenatých solí, poněvadž chemicky čistý dusičnan sodný je jen slabě hygroskopický.

Podle normy GOST 828-41 má sodný ledek, určený k výrobě prachoviny, obsahovat 98,0 % NaNO<sub>3</sub> a max. 2 % vlhkosti.

**Síra.** Síra pro výrobu prachu má být co nejčistší, rafinovaná destilací. Vytěžená surová síra (která obvykle obsahuje 2 - 5 % nečistot) se destiluje při 400 °C v retortách. Jímač destilátu se má udržovat na teplotě nad 110 °C (120 - 130 °C), tj. nad bodem tání síry (114 - 115 °C). Za těchto podmínek kondensuje destilát jako kapalina, která se potom odlévá do bloků nebo tyčí.

To jsou také jediné formy, ve kterých se síry používá k výrobě černého prachu.

Má-li jímač nízkou teplotu, kondensují sirné páry na tzv. sirný květ. Sirný květ obsahuje malé množství  $\text{SO}_2$  a dokonce stopy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (v tomto stavu se síra snadno oxyduje, poněvadž má velký povrch) a v důsledku toho je hygroskopický a kyselý, a proto jej nelze pro výrobu černého prachu upotřebit.

**Dřevné uhlí.** Velmi důležitý je výběr vhodného dřeva k výrobě uhlí pro černý prach. Dřevo nesmí být pryskyřičnaté a musí být měkké. Nejvhodnější je dřevovina z olše, topolu, vrby, lísky a krušiny. Před pálením se má dřevo očistit od kůry a naštípat na polénka tloušťky 10 - 30 mm. V zemích, kde se pěstuje hodně konopí, se k výrobě uhlí používá konopných lodyh.

Materiál určený k zuhelnění se uloží do ocelových retort průměru 1 m dlouhých 1,5 - 3 m, uzavřených z jedné strany hermeticky přiléhajícím víkem. Z druhé strany jsou opatřeny odtahem pro plynné produkty suché destilace. Plynné produkty se obvykle spalují, poněvadž se nevyplácí stavět zařízení na jejich zpracování. Zvlášť důležité je spálit CO, aby neotravoval okolní atmosféru. Retorty se vyhřívají buď topnými plyny, nebo přehřátou parou. Zuhelňování trvá 3 - 8 hodin. Po skončení destilace se retorta vyjme z pece a nechá se vychladnout (s uzavřeným odtahovým potrubím). Uhlí se z retorty vybírá až po vychladnutí, poněvadž při vyprazdňování horkého materiálu by mohlo dojít k jeho samovznícení. Také mlít se nemá dříve, než např. čtvrtý den po vyjmutí z retorty, poněvadž příliš čerstvé uhlí by se při mletí mohlo zapálit.

Podle teploty zuhelnění lze získat trojí druh dřevného uhlí.

Tabulka 78

### Druhy dřevného uhlí

Druh	Teplota zuhelnění, °C	Obsah C, %
Červené	140 - 175	52 - 54
Hnědé	280 - 350	70 - 75
Černé	350 - 450	80 - 85

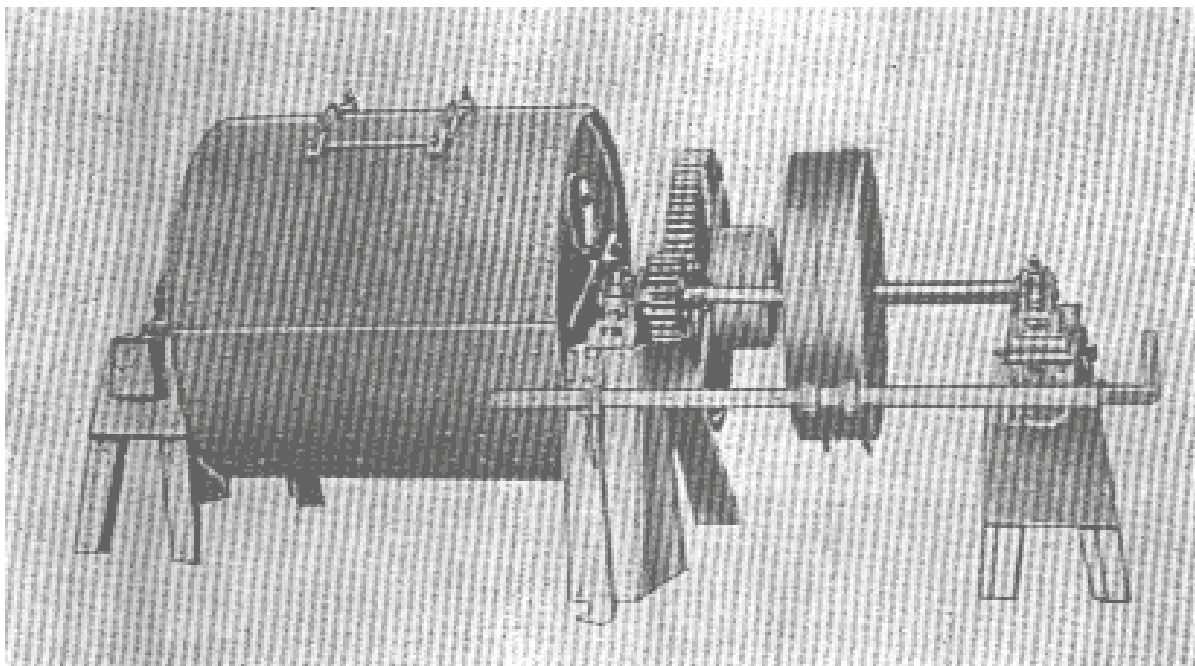
V některých zemích se pro některé typy černého prachu (zvláště pro důlní účely) používá buď místo dřevného uhlí, nebo společně s ním sazí, hnědé uhlí, smoly z uhelného dehtu, uhelného dehtu, naftalenu, parafinu, stromové kůry, celulosy, resp. dřevné moučky, škrobu, pryskyřice atd. Vznikají tak směsi podobné prachům, ale pomaleji hořící a obtížněji zápalné.

## Mletí surovin

Výroba černého prachu je v podstatě založena na důkladném promíchání dobře rozemletých komponent a na úpravě vzniklé směsi na požadovanou hustotu a tvar (živý prach má jemnější zrno než prach pomalý, který má zase větší hustotu). Proto se suroviny podrobují těmto operacím:

1. mletí komponent,
2. míšení komponent(a jejich zhutňování),
3. lisování
4. drcení a konečná úprava (sušení, leštění, a prosévání).

Podle tradice se v závodech i v jednotlivých zemích liší používané metody a zařízení. Částečně vyplývá rozmanitost pracovních postupů také z toho, že výroba černého prachu je velmi nebezpečná a některé země mají vyvinuty vlastní specifické metody, jak toto nebezpečí zmenšit. Jsou však určité zásady obecně platné a závazné.



**Obr. 73. Ocelový kulový mlýn**

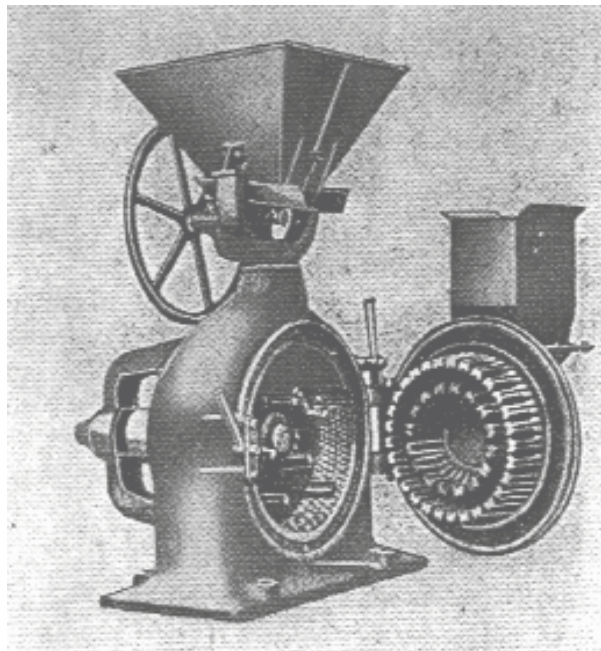
Používá se dvojího způsobu mletí jednotlivých komponent černého prachu :

1. každá složka se mele samostatně,
2. společně se melou vždy dvě složky: uhlí se sírou a uhlí s ledkem.

Ledek (podle potřeby vysušený při teplotě 100 - 110 °C) se mele v ocelových kulových mlýnech ocelolitinovými koulemi (obr. 73), v talířových mlýnech nebo v desintegrátorech (obr. 74).

Uhlí se většinou mele v kulových mlýnech nebo v desintegrátorech. Z počátku lze uhlí mlít v koloběhu.

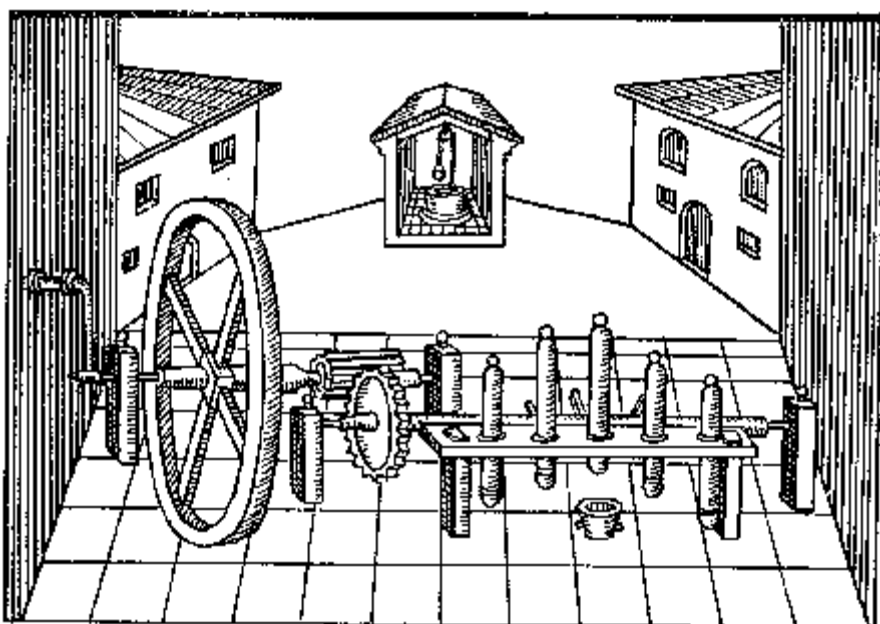
Síra se mele na podobných zařízeních a v některých zemích se používá hlavně mletí v koloběžích nebo mezi válci. Protože se síra při mletí silně elektrisuje, přidává se k ní malé množství ledku, aby se zvětšila její elektrická vodivost.



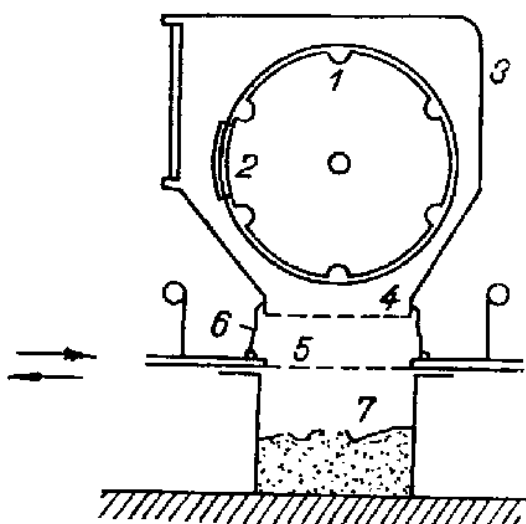
**Obr 74. Desintegrátor**

Tím se značně zmenší nebezpečí exploze směsi vzduchu s rozprášenou sírou. Než bylo toto opatření uskutečněno (do roku 1881), byly výbuchy sirného prachu velmi časté. Ze stejných důvodů se musí všechna mlecí zařízení - zvláště na dřevné uhlí - dobře uzemnit.

V dřívějších dobách - do konce XVIII. století - se složky drtily v kamenných nebo dřevěných moždířích dřevěnými, mechanicky poháněnými stoupami (obr. 75). Produktivita takových zařízení byla pochopitelně velmi malá.



**Obr. 75. Zařízení na zhutňování prachové hmoty ze XVI. století (nakresleny jsou stoupy a jeden moždíř)**



**Obr. 76. Ocelový buben na počáteční dvousložkové mletí složek černého prachu**

V některých zemích (Francie, Švýcarsko) panuje názor, že samostatné mletí uhlí a síry je nebezpečnější než mletí jejich směsi v patřičném poměru. Také ledek se mele s dřevným uhlím, poněvadž přidávání této směsi ke směsi uhlí a síry, bezpečnější než přidávání samotného ledku. Poměr uhlí k ledku ve směsi nemá být větší než 1 : 15.

Vznikají tak tzv. *bináry* (dvojsložkové směsi), a to

1. binár síry (síra s uhlím),
2. binár ledku (ledek s uhlím).

Protože tyto směsi nejsou citlivé ke tření ani k nárazu, dají se připravovat v ocelových bubnech (průměru 1,2 m, délky 1,5 m) s bronzovými koulemi. Bubny (obr. 76) jsou uvnitř opatřeny příčnými lištami 1, které usnadňují míšení i mletí.

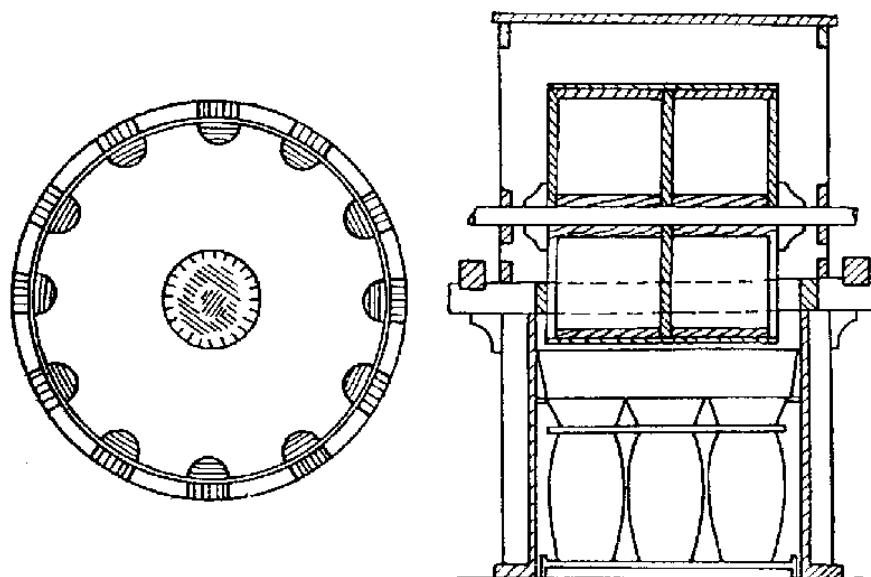
Lišty umožňují, aby bronzové koule dobře hmotu promísily a umlely. Buben je opatřen dvířky 2. Pro ochranu místnosti před prachem je celé zařízení zabudováno v plechové skříni 3, která je z dolní části ukončena nálevkou pro vyprazdňování. Otvor nálevky je uzavřen řídkou, nepohyblivou mosaznou sítkou 4, pod kterou je umístěna hustá síťka (otvory 0,65 mm) 5, která je pohyblivá. Síťka 5 je spojena s výsypným otvorem koženým límcem 6.

Obsah bubnu bývá 80 až 180 kg.



Binár ledku:	ledek	155 kg
	dřevné uhlí	10 kg
Binár síry:	síra	50 kg
	dřevné uhlí	35 kg

Kromě toho je v bubnu 100 - 150 kg bronzových kuliček průměru 8-15 mm. Mele se při 18 - 20 ot/min.



**Obr. 77. Dřevěný mísicí buben na míšení tří složek prachové masy**

Míšení a mletí trvá 4 - 6 hodin. Potom se buben zastaví, otevřou se dvířka a pomalým otáčením se obsah vysype. Kuličky se zadrží na síti 4 a materiál prosetý sítkou 5 padá do hermeticky uzavřeného plechového zásobníku 7.

Pro přípravu bináru ledku a bináru síry musíme mít dva oddělené mlýny. Zvláště nutné je dbát o hermetické uzavření zásobníku na binár síry, poněvadž jemně rozemletá a mletím zahřátá síra se při styku se vzduchem může oxydovat a dokonce i vznítit.

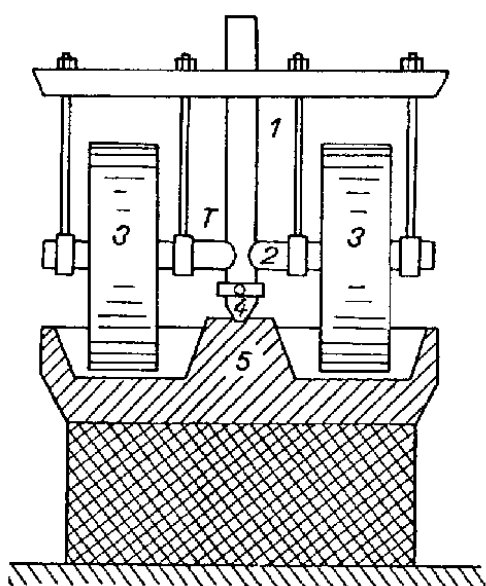
V Německu (továrny ve Spandau, Hanau, Ingoldstadtu a Gnaschwitz) se používalo odděleného mletí ledku a dřevného uhlí a odděleného míšení stejných dílů ledku se sírou.

# Míšení a zhutňování

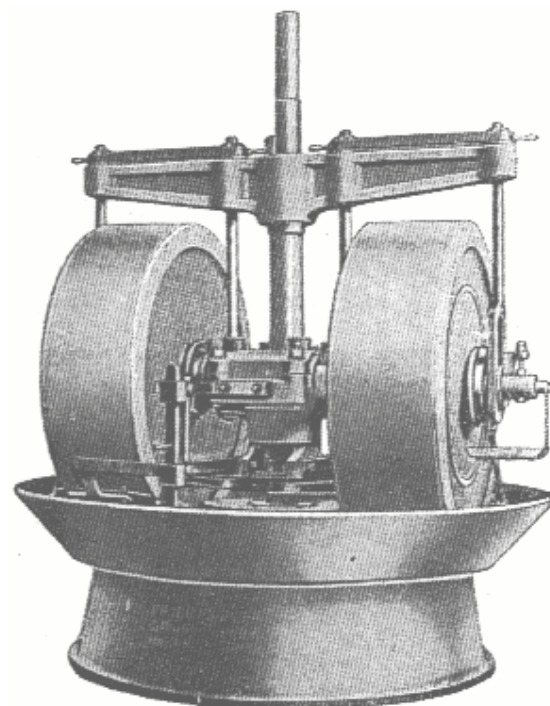
Zhutňování a míšení všech tří komponent je jednou z nejnebezpečnějších operací při výrobě černého prachu. Má-li se připravit pouze tzv. prachová moučka pro pyrotechnické účely (na př. do signálních nábojů nebo jako zažehovací náplň), stačí pro tento účel míšení v bubnu. Má-li sloužit k výrobě zrnkového nebo tvarovaného prachu, je nutné použít koloběhu. V určitých případech se místo koloběhu volí bubnové mlýny s dřevěnými koulemi.

**Míšení v bubnovém mlýnu.** Ke smíšení tří komponent na prachovou moučku se používá dřevěných bubnů průměru 1,5 - 1,7 m, opatřených z vnitřní strany dřevěnými prahy. Při použití prahů dostačuje rychlost 17 až 19 ot/min (bez nich se rychlost musí zvýšit na 25 - 26 ot/min). Po ukončení míchání se sejme víko výsypného otvoru, pokryje se sítkou a při malém počtu otáček se obsah vysype a zároveň prosévá. Tím je pro pyrotechnické účely směs hotova. V některých továrnách se tato operace zařazuje před koloběhování jako vstupní úprava.

Někdy se také mísí zvlhčené komponenty (8 - 10 % vody) v dřevěných bubnech s dřevěnými koulemi (obr. 77). Koule materiál také zhutňují a mohou do určité míry nahradit koloběhování. Potřebné množství vody se do válce zavádí zvláštní trubičkou. Vlhká hmota se po vyjmutí z bubnu lisuje do desek podobně jako po vyjmutí z koloběhu.



Obr. 78. Schéma koloběhu

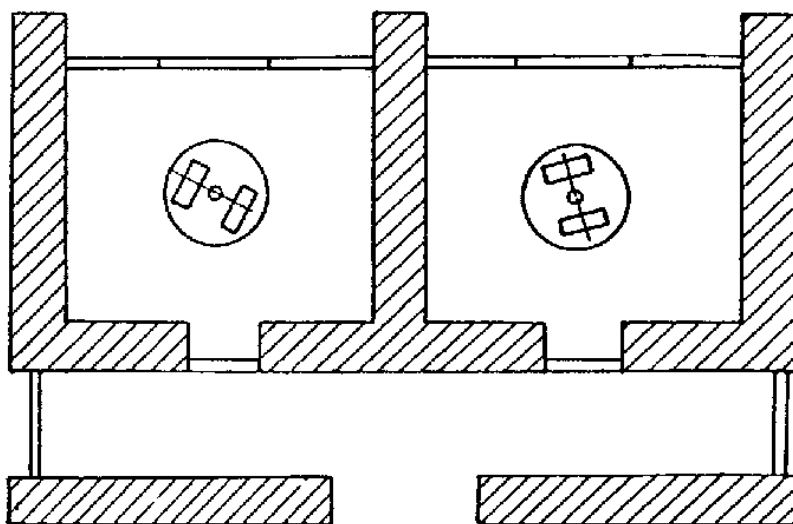


Obr. 79. Koloběh

**Zhutňování a míšení v koloběhu.** Koloběh (obr. 78 a 79) se skládá ze dvou těžkých (500 - 600 kg) ocelových kol ("kamenů") průměru přibližně 1,5 m a šířky 0,5 m. Kola jsou usazena na neotáčejícím se podélném hřídeli 2, který je ramenem spojen se svislým hřídelem 1 tak, že lze hřídel 2 se zavěšenými koly 3 zvedat a spouštět. Svislý hřídel se opírá o patní ložisko 4, umístěné ve středu ocelové pánve 5. Před koly (kameny) jsou upevněny bronzové škrabáky, které se při otáčení pohybují společně s koly a nahrnují pod ně materiál. Jedny škrabáky jsou upevněny u kol tak, že nahrnují materiál od krajů pánve do středu a druhé u otočného hřídele 1 tak, že vyhrnují materiál od středu pánve směrem pod kola. Tímto způsobem se materiál neustále dostává pod otáčející se kola. Výšku škrabáku lze regulovat. Kameny mohou rotovat okolo hřídele 1 dvojí rychlostí : normální (10 - 15 ot/min) a malou (1/4-1/2 ot/min). Z bezpečnostních důvodů musí být všechny šroubové matice a ostatní součásti upevněny měděným drátem, aby se při neustálém provozu nemohly uvolnit, spadnout do pánve a vyvolat explozi. Aby se obsah pánve nenabil statickou elektřinou, musí se koloběh dobře uzemnit.

U svislého hřídele je umístěna trubka pro přívod potřebného množství vody do pánve. Zásobník a regulační ventil na vodu je v novějších závodech v sousední místnosti, odkud je aparát obsluhován.

Při hnětení nesmí být vzdálenost mezi koly a pánví menší než 4 mm, aby se zmenšilo nebezpečí tření. Tato vzdálenost se reguluje podle množství náplně a požadované hustoty směsi. Čím větší má být konečná hustota, tím menší musí být mezera. Tlak kol na hmotu je potom větší.



**Obr. 80. Schema budovy pro koloběhy**

Zavěšených kol se začalo používat až koncem XIX. století. Předtím bylo zhutňování v koloběžích nejnebezpečnější operací v celé výrobě černého prachu. V některých továrnách se z bezpečnostních důvodů používalo dřevěných pánví, které se však rychle opotřebovávaly. V mnoha závodech byly koloběhy úplně zavrženy, poněvadž na nich velmi často docházelo k

výbuchům, a koloběhování bylo nahrazováno míšením v bubnech. V některých továrnách už nebylo používání koloběhů znovu zavedeno.

Konstrukce budovy, ve které pracují koloběhy, je znázorněna na obr. 80. Je zde použito tzv. "výfukové" koncepce, tj. tři stěny jsou masivní, čtvrtá a střecha jsou lehké. V lehké stěně jsou dveře. V každé místnosti je umístěn jeden koloběh. Vedle místností s koloběhy jsou strojovny, ve kterých jsou instalovány motory a převodové skříně (koloběh má obvykle horní pohon s kuželovými ozubenými koly). Ve stěně je okénko s tlustými skly, kterými může obsluha sledovat práci koloběhu. K řízení slouží spínač motoru a ventil v přívodu vody do koloběhu. Do místnosti s koloběhy obsluha vstupuje pouze při vybírání a plnění pánve. Používá přitom speciální obuvi s plstěnou (nebo gumovou) podešví, která je umístěna u vchodu do místnosti, aby se dovnitř nenanosil písek. Při normálním chodu koloběhu se do místnosti nesmí vstupovat.

Při zhutňování se postupuje tak, že se semleté součásti bud samotné, nebo jako bináry navažují do dřevěných beden nebo soudků s držadly. Do odváženého materiálu se přidá asi 8 % vody (v létě za horkých a suchých dnů 10 %) a ručně se lopatkou promísí. Zvlhčený materiál se rovnoměrně nasype na pánev koloběhu. Vrstva materiálu nesmí být tenčí než 1 cm. Spuštěním motoru se uvedou kola do pohybu a odporem se reguluje rychlost otáček svislého hřídele tak, aby kola vykonávala zároveň postupný a rotační pohyb.

Kola potom zhutňují, roztírají a mísí materiál. Současně jej i svou vahou lisují. Teplota koloběhované prachové hmoty vlivem tření stoupá až na 30 °C a je proto nutné nahrazovat vypařenou vodu. Voda se přidává vždy, když začne materiál prášit, což znamená, že obsah vody poklesl na 2 - 4 %.

Přestanou-li z nějaké příčiny rotovat kola okolo své osy, dochází k velikému tření mezi povrchem kol a směsí. Táto neúplná funkce zařízení může vést k zapálení směsi (na př. po vyschnutí povrchu). Této nesnázi se čelí tak, že se koloběh pustí jen na malý počet otáček (při tomto chodu je bezpečnost dostatečně veliká) a pod kola se na zhnětenou hmotu podkládá kůže. Zvýší se tím tlak kol na podloží a také tření. Kola začnou opět rotovat. Potom se kůže opět může odstranit a otáčení zrychlit na normální chod.

Práce na koloběhu je dosti drahá, poněvadž zařízení má značnou spotřebu energie. Proto se zpracování musí co nejvíce zkrátit. Maximální hustoty se dosahuje po 1-1,5 hodině. Dalším koloběhováním se hustota směsi zmenší až na určitou, dále neměnnou hodnotu.

Escales (1914) uvádí hodnoty charakterisující závislost hustoty prachoviny na době zhutňování :

Doba zhutňování	Hustota
1 hodina 48 minut	1,63 g/cm <sup>3</sup>
2 hodiny 40 minut	1,42 g/cm <sup>3</sup>
5 hodin 24 minuty	1,36 g/cm <sup>3</sup>
7 hodin 12 minut	1,36 g/cm <sup>3</sup>

Francouzské údaje se poněkud liší (Pascal, 1925):

Druh prachu	Doba zhutňování	Hustota
Důlní prach trhací	30 minut	1,57 g/cm <sup>3</sup>
Vojenský prach F <sub>3</sub>	2 - 2,5 hodiny	1,47 g/cm <sup>3</sup>
Lovecký prach (78 % ledku)	1,5 hodiny	1,725 g/cm <sup>3</sup>
Lovecký prach (78 % ledku)	5 hodin	1,80 g/cm <sup>3</sup>

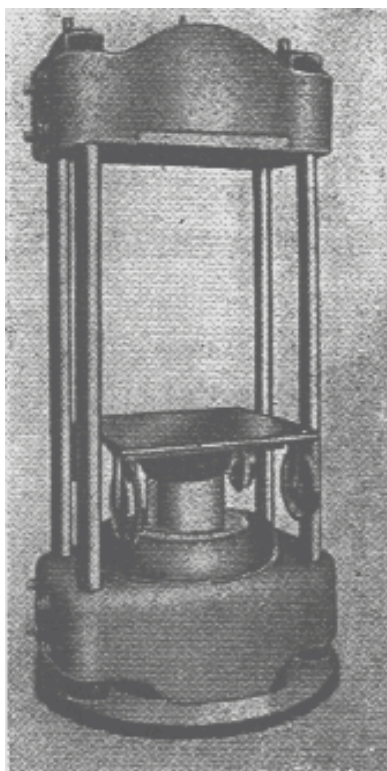
Zpracovává-li se prach, který byl vrácen z následujících operací, lze potom, poněvadž je to materiál již poněkud zhutněný, zkrátit dobu koloběhování.

## Lisování

Po zhutnění na koloběhu se prachovina lisuje do desek, které se potom suší. Slisované a vyschlé desky jsou tvrdé a mají lasturový lom. Prachovina se lisuje dvojím způsobem: buď přímo v koloběžích, nebo v hydraulických lisech.

Lisování v koloběžích. Tohoto způsobu lisování se používá ve Francii. Po zhutňování se rychlost otáčení koloběhu zpomalí a zvednou se škrabáky. Vytvoří se tvrdá placka, která se potom suší na vzduchu v suché místnosti při teplotě 20-30 °C.

**Lisování v hydraulických lisech.** Vlhká prachovina se rovnoměrně nasype do výšky 9 cm na bronzovou nebo měděnou desku. Do lisu (obr. 81) se potom uloží několik vrstev nad sebe a lisují se tlakem 25-35 kg/cm<sup>2</sup> po 30-40 min. Tímto tlakem se dosáhne hustoty 1,7 g/cm<sup>3</sup>. Použitím 100-110 kg/cm<sup>2</sup> po 1,5-2 hodiny lze dosáhnout hustoty 1,8 g/cm<sup>3</sup>. Lis se ovládá na dálku z krytu za tlustou zdí, poněvadž lisování není úplně bezpečný proces. Na příklad již malé posunutí materiálu pod velkým tlakem může vést k výbuchu. Po slisování se prachové desky suší v suché místnosti, jak již bylo dříve uvedeno.



**Obr. 81. Hydraulický lis na lisování prachové hmoty**

## Zrnění

Zrněním se rozumí rozmělnování prachových desek na zrna. K tomuto účelu se nejčastěji používá válcového zrnícího stroje. Pro některé druhy živých prachů se také volí kombinované zrnění za použití zrn ze zrnícího stroje a prachové moučky (granulace).

**Válcové zrnidlo.** Suché desky se rozbijí dřevěnou paličkou na menší kousky a házejí se do zrnícího stroje (obr. 82 a 83), který se skládá z několika dvojic bronzových válců, uložených nad sebou. Po průchodu nejvyšší dvojicí válců padá materiál na síto, kterým se odsévá prach, a větší kousky padají na nižší válce, jež mají menší rozteč. Vzniklá zrna, zbavená jemného prachu, se dostávají na další dvojici válců s ještě menší roztečí. Z posledního páru válců přichází materiál do soustavy sít, která oddělují zrno požadované velikosti od velkých zrn a prachu. Hrubší materiál se vrací zpět k opětnému mletí.

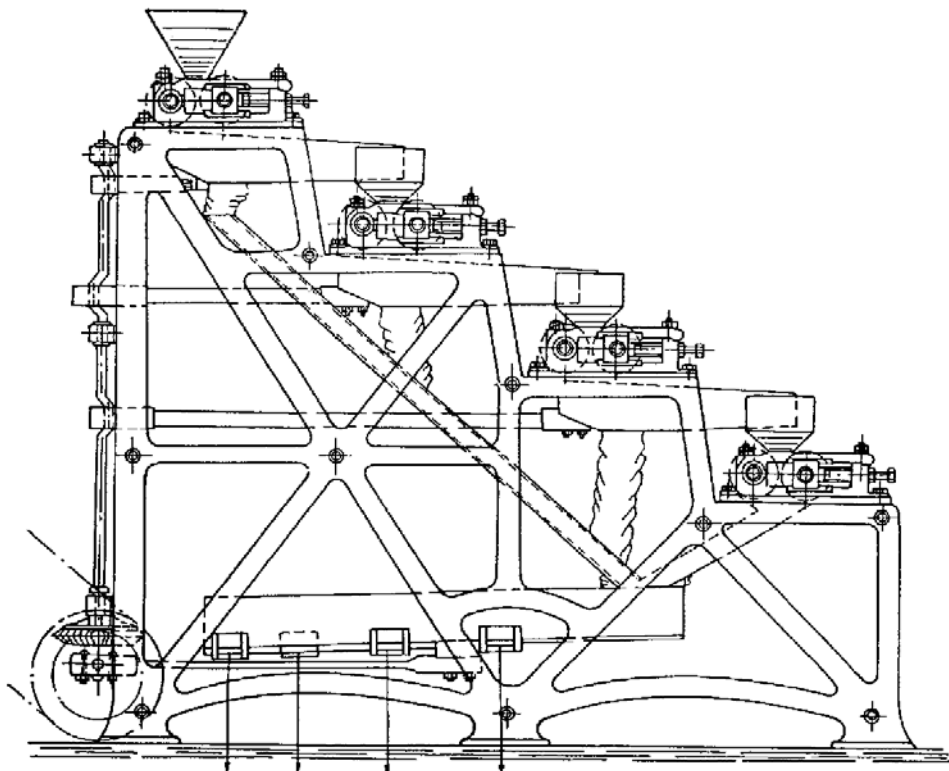
Mosazná síta jsou umístěna pod válci na rámech a dají se snadno vyměňovat. Síta i válce jsou umístěny v dřevěné, pokud možno utěsněné skříni, což zabraňuje prášení do místnosti. Někdy bývá skříň připojena na potrubí odsávající prach (obr. 83).

Protože práce zrnidla je nebezpečná, nesmí být nikdo za jeho chodu v místnosti. V novějších závodech je násypka do zrnidla umístěna za železobetonovou zdí v samostatné kabině. Zrnidla musí být (podobně jako

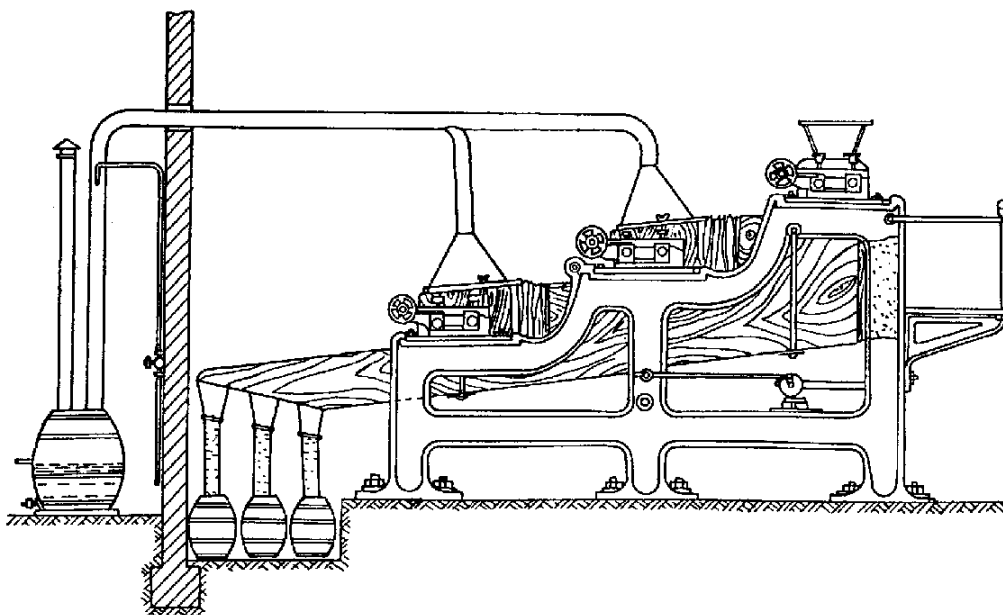
ostatní zařízení) dobře uzemněna. Zvláště nebezpečné je, dostane-li se mezi válce tvrdý předmět, např. hřebík. To již bylo příčinou četných výbuchů.

**Bubnové zrnidlo.** Bubnové zrnidlo (obr. 84) se skládá ze dvou koncentrických válců 1, 2 průměru 1,15 a 1,25 m. Vyrobeny jsou z mosazné síťoviny, natažené na dřevěném rámu. V meziprostoru jsou na válci 2 umístěny dřevěné přepážky. Vnitřní válec 1 je vyroben ze síťoviny s průměrem ok 7,5 mm a vnější válec 2 má oka menší, o rozměrech odpovídajících požadované velikosti prachového zrna. Celé zařízení je umístěno v překližkové skříni 3, která je připojena koženým límcem 4 na vibrační síta 5. Rozměry ok odpovídají rozměrům zrn (vyjádřeným množstvím zrn na 1 gram):

Rozměr ok v sítích, mm		Počet zrn, g
I	II	
1,6	1,2	650 - 950
1,2	0,8	2000 - 3000
hedvábný mušelin		20000 - 30000



**Obr. 82. Válcový mlýn na zrnění černého prachu (zrnidlo)**



**Obr. 83. Válcový mlýn s dřevěným bedněním a odsáváním prachu**

Prachové desky roztlučené dřevěnou palicí se nepřetržitě přidávají do bubnu otvorem vedle hřídele.

**Granulace v bubnech.** Pro výrobu velmi živého důlního prachu malé hustoty se v některých zemích (na př. ve Francii) prachová moučka za vlhka granuluje. Ke granulaci se používá dřevěného bubnu průměru 1,6, dlouhého 0,6 m. Do bubnu se nasypává určité množství prachových zrn z mlýna, ovlhčených 10 % vody. K nim se přidává prachová moučka z mísícího bubnu pro tři komponenty. Při otáčení bubnu se prachová moučka nalepí na povrch zrn a vznikají kuličky. Aby se hmota nepřilepila na vnitřní stranu bubnu, poklepávají na něj dřevěné paličky. Hmota se sama zahřívá a část vody se vypaří, čímž zrna tvrdnou. Granulovaný prach se prosévá a berou se zrna o rozměrech 3 až 6 mm. Menší zrna se vracejí zpět na granulaci a větší (nad 6 mm) se melou ve mlýně a znovu se granulují.

### **Konečná úprava prachu**

Konečná úprava prachu spočívá většinou v jeho hlazení, sušení a třídění. Má-li mít prach tvar lisovaných kostek (důlní prach německého typu), je konečnou úpravou lisování na tělíska.

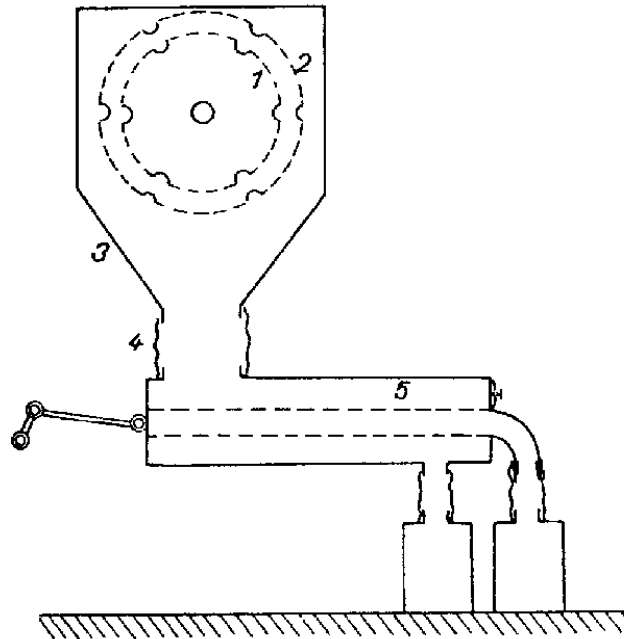
**Hlazení, sušení a třídění.** Prachová zrna mají po drcení nerovný, drsný povrch, jsou špatně sypná, špatně vyplňují prostor a mají proto malou sypnou váhu. Tento nedostatek se odstraní hlazením, tj. vytvořením hladkého, kluzkého povrchu.

Na hlazení jde prach po drcení, když obsahuje ještě 1,5-3 % vlhkosti (podle německých údajů) nebo 4% (podle francouzských údajů). Hladicí buben má podobnou konstrukci jako buben na obr. 77. Může být také vyroben z kůže



napjaté v dřevěném rámu (obr. 85). Počet otáček závisí na rozměrech zařízení a bývá 7 až 16 ot/min (menší bubny mají větší počet otáček, aby se dosáhlo potřebné obvodové rychlosti). Obsah bubnu je 100-240 kg prachu.

Z počátku se pracuje se zavřenými bočními dvířky, aby si prach zachoval vlhkost, která hlazení usnadňuje. Po několika hodinách se k obsahu přidá 0,1-0,5 % grafitu a hladí se dalších několik hodin.

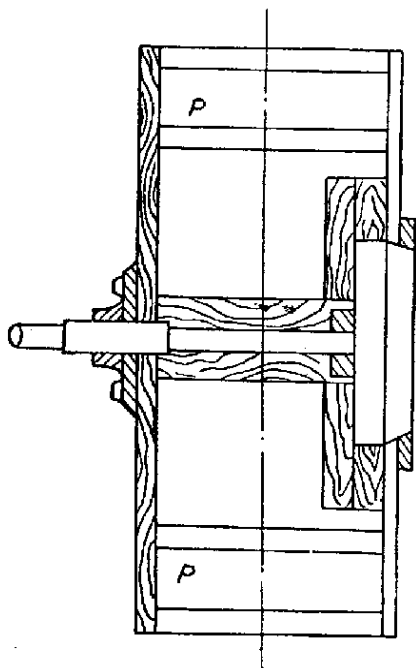


**Obr. 84. Schema bubnového mlýnu**

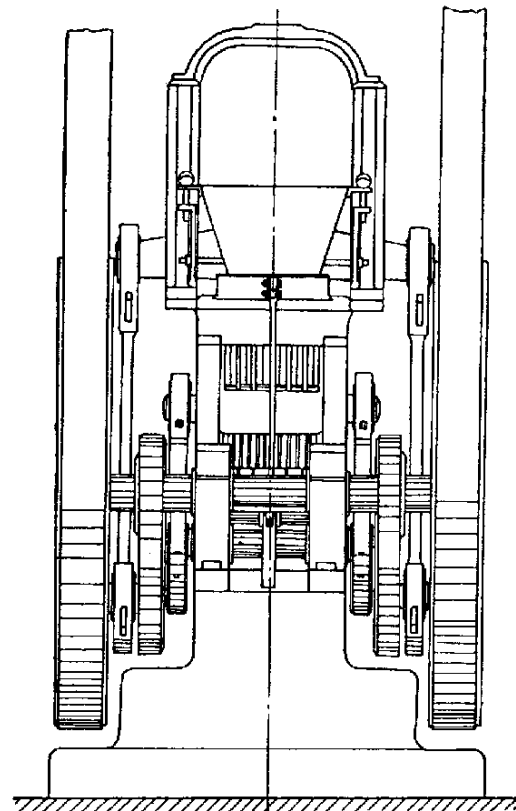
Grafit vyplní povrchové póry a potáhne zrna tenkou vrstvou s charakteristickým leskem.

Během posledních hodin hlazení se v bubnu otevírají boční dvířka aby mohl uniknout určitý podíl vlhkosti. Hlazení trvá podle druhu prachu celkem 4-24 hodiny. Po hlazení jsou zrna velmi hladká, dobře sypná a velmi dobře vyplňují prostor.

Jemnozrnny prach do časovacích zapalovačů (tzv. "časovací") se někdy leští vytvářením povrchové vrstvičky ze šelaku. K tomu se v hladícím bubnu rozprašuje alkoholický roztok šelaku (1-2% šelaku na váhu prachu).



**Obr. 85. Kožený buben na hlazení (kůže je napjata na dřevěném rámu; P - dřevěné prahy)**



**Obr. 86. Vícečinný lis systému Vyšněgradskij**

Prachová zrna povlečená šelakem hoří pomaleji. Použitím různých množství šelaku lze regulovat rychlost hoření.

Hlazený prach se suší při 50 °C na obsah 0,5-1,0 % vlhkosti (v zemích s vlhkým klimatem je vlhkost větší a v zemích se sušším klimatem např. v Polsku, menší). K sušení prachu se obvykle používá lískových sušáren s přirozenou cirkulací ohřátého vzduchu. Nucené cirkulace lze použít jen za podmínky, že bude teplý vzduch do sušárny tlačěn. Sací ventilátory na odtahovém komíně nejsou vhodné, poněvadž by se do nich mohl dostat prach který by se mohl vznítit.

Hlazený, vysušený prach se nakonec ještě třídí odséváním prachové moučky. K tomu účelu slouží různá pohyblivá síta, mající často z bezpečnostních důvodů ruční pohon (obr. 84) nebo bubnové prosévačky.

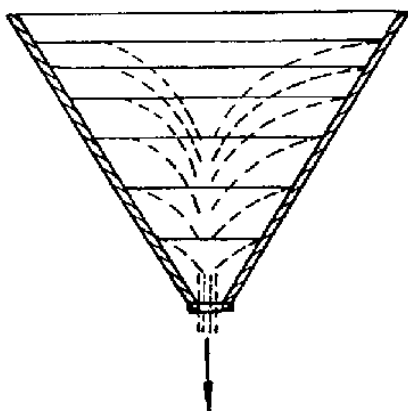
Rámy třídících sít musí být z bezpečnostních důvodů (možnost tření a nárazu) dřevěné. Mosazná (dříve z perforovaného pergamenu) nebo mušelínová síta se na rámy upevňují tak, aby se dala snadno vyměňovat podle požadovaných rozměrů zrna. Odpadající jemná moučka se vrací na koloběh. Ze 100 kg směsi v koloběhu se po drcení, hlazení, sušení a třídění získá 50 kg hotového prachu. Veškerý odpad, vzniklý při zpracování (převážně prachová moučka), se vrací na koloběh. Při výrobě hrubozrnného prachu je výtěžek větší než u prachu jemnozrnného.

**Lisování tělísek.** Lisování tělísek se používá u důlního prachu (německého typu). Upravuje se tak na tvar válečků průměru 30 mm a délky 40 mm, s podélným kanálkem průměru 10 mm. Do kanálku se umísťuje zápalnice nebo bleskovice (str. 277}. K lisování se bere nehlazené nebo jen krátkou dobu (na př. 30 minut) hlazené zrno, obsahující malé množství vlhkosti (do 4 %). Lisuje se v mechanickém lisu tlakem shora i zdola, čímž se dosáhne značné rovnoměrnosti. Po prvé navrhl tento způsob a současně i konstrukci lisu Vyšněgradskij (1872). Zařízení je obvykle několikanásobné a umožňuje lisování 6-12 tělísek najednou (obr. 86).

Slisované válečky se suší při 50 °C, čímž se zvětšuje jejich mechanická pevnost. Obsah vlhkosti klesá při sušení pod 1 %. Válečky jsou nejvýhodnějším tvarem černého prachu pro trhací účely. Jiným druhem, dnes již nepoužívaným, byl prismaticky dělový prach (bude o něm pojednáno dále ve stati o černém dělovém prachu}.

### Sériování prachu

Aby se získala homogenní série zrnitého prachu, mísí se jednotlivé partie (šarže) v dřevěné nálevce. Navrství se do nálevky a potom se otevře dolní výsypaný otvor. Obsah se vysypává podobně jako vytéká kapalina (obr. 87), a tím se promíchá. Tento způsob míšení materiálu je podmíněn dobrou klouzavostí leštěných a grafitovaných zrn.



Obr. 87. Funkční schéma nálevky na míšení prachu

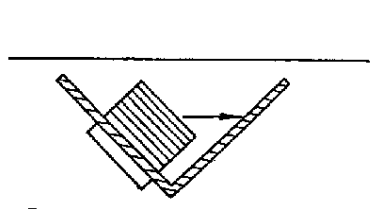
### Černý dělový prach

Přes to, že se černého prachu již dávno neužívá jako střeliviny, vyrábějí se některé druhy dělového prachu dále, ovšem pro jiné účely. Na př. francouzského dělového "kostkového" prachu, tzv. *poudre C* nebo *poudre SP*, se obecně používá do zažehovačů na sáčcích s bezdýmým prachem.

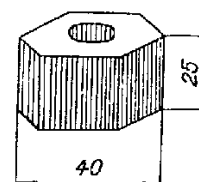
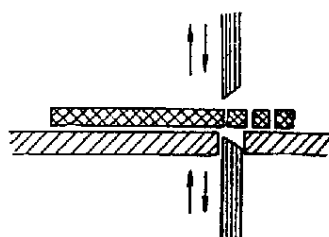
Dělový prach se vyrábí tak, že po koloběhování a vylisování do desek se desky rozdrtí, drť se navlhčí vodou (do 3-3,5 %) a opět se slisuje na desky tlakem 100 kg/cm<sup>2</sup>. Desky, se nasekají na sekačce (nejprve na pásy a potom na kostky) pravouhle zahnutým nožem (obr. 88).

Prachové kostky se krátce leští, aby se vyrovnaly a zaoblily ostré hrany, potom se zbavují moučky a suší se na obsah pod 1 % vody.

Velký význam (dnes již pouze historický) měl prismatický prach velmi značné hustoty, ohořující v přibližně paralelních vrstvách. Byl objeven a zdokonalen v letech 1868-1882 a měl tvar pramat (obr. 89) s vnitřním kanálkem. Vyráběl se obvyklým způsobem z drti lisováním na prismatický tvar v hydraulickém lisu Vyšněgradského (str. 298).



Obr. 88. Sekání prachových desek na kostky



Obr. 89. Černý prismatický prach

Měl vhodné vlastnosti ke střelbě z dalekonosných děl s dlouhou hlavní. Poněvadž tento prach má hořet pomalu, používalo se této metody snižování rychlosti hoření :

1. Do základní směsi se bralo hnědé dřevné uhlí.
2. Zmenšil se obsah síry ve směsi a používalo se tohoto složení:

	v Německu a ve Francii	v Rusku	v Belgii
KNO <sub>3</sub>	78 %	75,5 %	52 %
síra	3 %	8,5 %	9 %
dřevné uhlí	19 %	16,0 %	39 %

3. Desky (před drcením) byly lisovány na hydraulickém lisu na hustotu 1,80 g/cm<sup>3</sup> a po odstranění zrn do 2,5 mm se pramata lisovala na hustotu 1,86 g/cm<sup>3</sup>.

4. Sušilo se pokud možno pomalu (3-7 dní) při nízké teplotě (35-40 °C), aby při příliš rychlém sušení nevznikaly v materiálu praskliny.

Z jiných způsobů zmenšování rychlosti hoření prachu je třeba uvést přidávání parafinu. V některých francouzských kostkových praších bylo 5 % dřevného uhlí nahrazeno parafinem.

## **Bezpečnost práce při výrobě černého prachu**

Výroba černého prachu patří podobně jako výroba nitroglycerinu k nejnebezpečnějším v oblasti výroby výbušin. Jednotlivé operace se provádějí v budovách oddělených od sebe bezpečnostním prostorem. Aby se zmenšily nutné bezpečnostní vzdálenosti, lze budovy chránit valy. Nejsou-li budovy ovalovány, je nutná průměrná vzdálenost 50 m. Většinou se používá výfukové koncepce, tj. tři stěny masivní a čtvrtá se střechou lehké - dřevěné nebo eternitové. Lze také konstruovat celou budovu z lehkých desek.

Poblíž výroby musí být také postaveny kryty pro obsluhu. Mají-li výroby tři masivní stěny, lze kryty umístit za nimi.

Dveře a okna mají mít velké rozměry, aby dovnitř vnikalo hodně světla. Uzavírají se zvenčí dřevěnými závorami. Jsou-li okna obrácena na sluneční stranu, doporučuje se zasklení mléčným nebo modrým sklem. Nad dveřmi a okny se umísťují přístřešky chránící před deštěm. Podlaha v místnosti má být dřevěná, se spárami utěsněnými smolou nebo asfaltem, nebo betonová, pokrytá, přiléhajícím linoleem. Požaduje se, aby část podlahy u vstupních dveří byla ohrazena a byla tam ukládána bezpečnostní obuv, kterou je povinen každý vstupující obout přes normální obuv.

## **2. BEZDÝMNÝ PRACH**

Za několik let po objevu, že lze působením kyseliny dusičné na celulosu připravit hořlavou látku, se zrodila myšlenka použít nitrocelulosy jako střeliviny místo černého prachu. Pokusy Schönbeinovy (1846), opakované Pelouzem (1846-1847), ukázaly značnou sílu nitrocelulosy. Zjistilo se, že střela vystřelená náplní nitrocelulosy dává takový průraz jako při trojnásobné náplni černého prachu.

První překážkou pro zavedení nitrocelulosy jako střeliviny byly obtíže s její výrobou. Teprve výroba zavedena Lenkem umožnila použít ve větším měřítku v rakouském dělostřelectvu nitrocelulosy jako střeliviny (1855-1862). Brzy se však ukázalo, že se touto cestou dosáhne velmi rozdílných výsledků. V mnoha případech byla střelba nitrocelulosovými náplněmi nebezpečná, poněvadž vedla k poškození a dokonce i k roztržení dělové hlavně nadměrným tlakem.

Potvrdila se tím dřívější pozorování, že uzavřená nitrocelulosa hoří velmi rychle, daleko rychleji než černý prach, a že je velmi obtížné zmenšit tuto rychlost fyzikálním způsobem, např. zvětšováním hustoty nitrocelulosity lisováním. Proto se zkoušelo zpomalit hoření nitrocelulosity přísadou flegmatisujících látek, na př. kličku, vosků nebo tuků.

V tomto směru se částečně zdařily pokusy E. Schultzeho (1864). Schultze připravoval svůj prach tímto způsobem: Dřevo nasekané na zrno rozměru 1-2 mm očistil vyvařením v roztoku sody. Po vyvaření je vybělil chlornanem vápenatým a znitroval směsí kyseliny dusičné a sírové. Znitrovaná zrna stabilisoval varem v roztoku sody, vysušil je a nasýtil roztokem dusičnanu draselného nebo barnatého. Po vysušení leštil zrno v bubnu parafinem a získal prach přibližně tohoto složení:

50 % nitrocelulosity a nitrovaných hemicelulos

13 % neznitrované dřevné hmoty

33 % draselného a barnatého ledku

4 % parafinu

Byl to velmi živý prach a nehodil se proto do vojenských zbraní, nýbrž jen do loveckých pušek. Je to pravzor prachu typu "Schultze", používaného v některých zemích (hlavně v Anglii) do loveckých zbraní.

O několik let později se zjistilo, že se nitrocelulosa rozpouští v organických rozpouštědlech, jako je na př. aceton, ethylacetát, směs etheru a alkoholu atd. Po odpaření rozpouštědla zůstane průsvitná blána velké hustoty, která hoří pomaleji než samotná nitrocelulosa (Hartig, 1874).

Řada badatelů se pokoušela využít této vlastnosti nitrocelulosity. Tak na př. Volkmann (1875) zdokonalil Schultzeho prach namáčením znitrovaného dřevného zrna do etheralkoholové směsi. Lepká zrna buď mísil s černým prachem, takže se mezi sebou neslepila nýbrž obalila se vrstvou černého prachu, nebo se přímo lisoval na větší tělíska. I když výsledky při použití tohoto prachu byly povzbuzující (používalo se poloviční náplně než u černého prachu), byla výroba zahájena v Rakousku z formálních důvodů vládou zastavena, poněvadž výrobní závod neměl příslušnou licenci.

V dalších letech nacházíme větší množství patentů na použití rozpouštědel k přípravě zrnitého prachu z nitrocelulosity (Spill, 1875; Reid, 1882; Wolf a Förster, 1883). Žádný z těchto způsobů se v praxi neuplatnil. Pouze práce Duttenhofera z Rottweilu (1883-1884) měly určitý přechodný úspěch. Duttenhofer nitroval mírně zvlhčenou celulosu a po stabilisaci ji nasýtil ethylacetátem až do vzniku želatinované hmoty. Po vysušení se rohovitá hmota na zrnidle lámala a vzniklá zrna se třídila. V podstatě zvolil Duttenhofer stejný technologický proces, jakým se vyrábí černý prach.

Duttenhoferova prachu se jednu dobu používalo v Německu pod názvem RCP (*Rottweil Cellulose Pulver*). Nedostatkem tohoto prachu byla nestejnorodost zrn, jež způsobovala, že ohořování nebylo rovnoměrné jako u bezdýmného prachu, který v té době objevil Vieille.

Vieille došel ke svému objevu systematickým výzkumem. Roku 1876 začal studovat hoření výbušin v manometrické bombě, kterou zkonstruoval společně se Sarrauem.

Když zkoumal hoření černého prachu, Vieille zjistil, že tento prach může uhořovat v rovnoběžných vrstvičkách, je-li jeho hustota větší než  $1,80 \text{ g/cm}^3$  (str. 284). Svě pokusy rozšířil i na nitrocelulosu a zkoumal její chování při různé hustotě. Poněvadž se ukázalo, že nelze samotným lisováním připravit nitrocelulosu velké hustoty, použil Vieille již známého principu zvyšování hustoty působení různých rozpouštědel. Získal těsto, které formoval do destiček. Destičky měly velkou (na nitrocelulosu) hustotu (asi  $1,65 \text{ g/cm}^3$ ). Vieille zjistil svými pokusy v manometrické bombě, že destičky nového prachu uhořují v rovnoběžných vrstvách. Proto závisí doba hoření destičky na jejím nejmenším rozměru (tedy na tloušťce). Lze tedy tloušťkou destičky regulovat dobu jejího hoření a také koeficient živosti prachu  $(dp/dt)_{\max}$ , určený v manometrické bombě. Tímto způsobem lze připravit prachy vhodné živosti pro daný kalibr zbraně.

Vieilleův prach byl zakrátko (roku 1885) zaveden ve Francii pod názvem prach B (*poudre B*). K výrobě tohoto prachu použil Vieille dvojího druhu nízkonitrované nitrocelulosity NC-2, rozpustné ve směsi etheru s alkoholem, která dávala vlastní prachovou hmotu. Dále použil vysokonitrované celulosity NC-1, nerozpustné v etheralkoholové směsi, která byla ve formě vláken vhnětena do prachové hmoty.

V Rusku vypracoval D. I. Mendělejev (1890) metodu výroby bezdýmného prachu. Připravil původní prach z pyrokolodiové bavlny - poměrně vysoce nitrované (12,5 %) celulosity, dokonale rozpustné ve směsi etheru s alkoholem. Roku 1892 byla zahájena výroba tohoto prachu pro lodní děla. Tento druh prachu byl nakonec přijat do výzbroje i v Americe.

Jiný druh bezdýmného prachu - *balistit* - objevil v roce 1888 Alfred Nobel. Využil schopnosti nitroglycerinu rozpouštět nitrocelulosu. Tělavé nevíbušné rozpouštědlo (ether s alkoholem v tehdejších praších) nahradil rozpouštědlem netělavým - **nitroglycerinem** - aktivní výbušinou. Poměr nitrocelulosity k nitroglycerinu, použitý Nobelem, byl 45 : 55. Toto množství nitroglycerinu je poměrně malé a obtížně rozpouští nitrocelulosu. F. Abel a Dewar (1889) proto použili k výrobě nitroglycerinového prachu acetonu, který rozpouští obě aktivní složky, tj. nitrocelulosu i nitroglycerin. Vznikl tak anglický kordit. Mimo Anglii se tohoto prachu nikde nepoužívalo. Přechodně se uplatnily prachy z nitrocelulosity, nitroglycerinu a etheralkoholové směsi jako rozpouštědla. Použití rozpouštědla bylo v obou případech výrobně velmi obtížné. Větší zájem vzbuzoval nitroglycerinový prach bez tělavého rozpouštědla, jehož prvním druhem byl balistit.

Práce na zdokonalení nitroglycerinového prachu bez, těkavých rozpouštědel byly zaměřeny na zmenšování obsahu nitroglycerinu. Výběrem vhodné nitrocelulosity a přísadou netěkavých želatinátorů, tzv. *centralitů* podle patentů Claeszenových (1910-1914), byl roku 1912 vyroben nový typ nitroglycerinového prachu, tzv. *RP-12* nebo *RPC-12* (str. 391). V tomto prachu bylo pouze 30 % nitroglycerinu vedle 7 % tzv. centralitu. Tento prach měl velmi důležitou úlohu za první světové války, poněvadž jeho výroba je rychlejší než výroba, nitrocelulosového prachu. Ve značné míře umožnila výroba tohoto prachu centrálním mocnostem klást tak dlouho odpor.

Obrovská spotřeba bezdýmného prachu za první světové války ukázala obtížnost výroby dostatečného množství nitroglycerinu. V Rusku a v Německu se pokoušeli nahradit část nitroglycerinu aromatickými nitrosloučeninami, na př. dinitrotoluenem nebo "tekutým trinitrotoluenem" (olejovitá směs dinitrotoluenů a trinitrotoluenů). Takový prach má velké výhody. Uvedené nitrosloučeniny dávají ve srovnání s nitroglycerinem prach nižší výbuchové teploty, s menším erosivním účinkem a plamenem. Prachy obsahující vedle nitroglycerinu nitrosloučeniny byly zavedeny v SSSR.

Pokusy nahradit nitroglycerin částečně nebo úplně **nitroglykolem** nepřinesly očekávaný výsledek, poněvadž vysoké napětí par nitroglykolu způsobuje jeho těkání, což zmenšuje balistickou stabilitu prachu (balistické vlastnosti se mění s postupným vytěkáváním nitroglykolu). Při dalších výzkumech se začalo používat diethylenglykoldinitrátu (nitrodiglykolu), který má, jak se ukázalo, v porovnání s nitroglycerinem velké výhody. Při použití nitroglycerinu lze nitrocelulosu dobře želatinovat, je-li poměr nitroglycerinu k nitrocelulose 60 : 40. Pro nitrodiglykol může být tento poměr mnohem menší, asi 20-45 dílů na 80-85 dílů nitrocelulosity. Nitrodiglykol želatinuje nitrocelulosu lépe než nitroglycerin, což usnadňuje výrobu; přitom vzniká mnohem rovnoměrněji zželatinovaná hmota. Ve složení prachu lze potom také učinit různé změny, např. zvětšit obsah nitrocelulosity nebo přidat složky nerozpustné v nitrodiglykolu, které umožňují odstranit záblesk.

Nitrodiglykolový prach bez rozpouštědla má nižší výbuchové teplo, a proto i opotřebování hlavně je daleko menší.

Gallwitz (1944) uvádí tyto údaje o vlivu výbuchového tepla na opotřebení hlavně: Při použití nitroglycerinového prachu bez rozpouštědla s výbuchovým teplem 950 kcal/kg vydrží hlaveň 1700 ran a při použití podobného prachu s teplem 820 kcal/kg vydrží 3500 ran. Snížení kalorické hodnoty prachu o 130 kcal/kg zvětší životnost dělové hlavně na dvojnásobek.

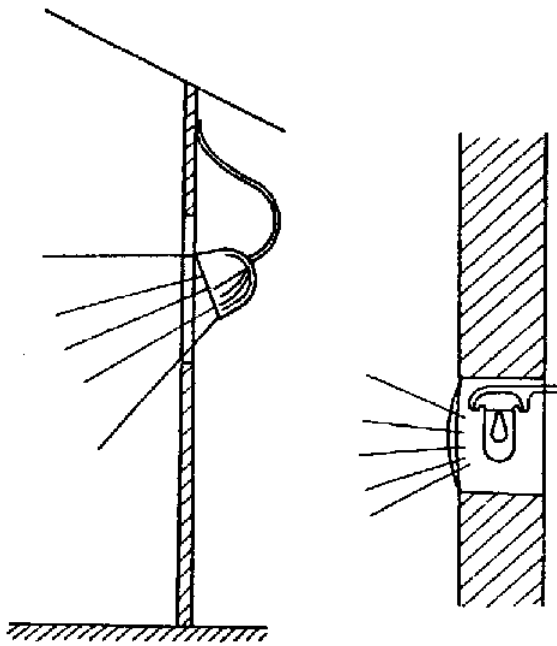
Další snižování kalorické hodnoty prachu nebylo možné. Dosáhlo se ho teprve použitím nitrodiglykolu místo nitroglycerinu. Vznikl tak prach o výbuchovém teple 690 kcal/kg, čímž se životnost hlavně značně prodloužila až na 15000 až 17000 ran, což znamená obrovskou úsporu oceli.

Dalšími výzkumy byly připraveny **bezplamenné prachy**. Pokusy v různých zemích, na př. v SSSR, zahrnovaly přidávání aromatických nitrosloučenin do



nitrocelulosových prachů a draselných solí do prachů nitroglycerinových. Diglykolový prach se 2 %  $K_2SO_4$  dává také malý plamen. Za druhé světové války se v Německu a v Anglii přidávalo do diglykolových prachů značné množství nitroguanidinu. Vznikl tak tzv. *gudolový prach*.

Jiné pokusy o zdokonalení nitrodiglykolového prachu byly založeny na přidávání látek, na př. pentritu (prach *nipolit*) nebo hexogenu. V obou případech vznikly prachy mimořádně velkého kalorického obsahu. Výroba těchto prachů však nepřekročila poloprovozní měřítko.



**Obr. 90. Osvětlování výroben černého prachu**



**Obr. 91. Dálkové spuštění nebezpečného zařízení  
(zrnidla) v továrně černého prachu**

Elektrické vedení musí být vedeno v ocelových trubkách po vnějších stěnách budov. Osvětlovací tělesa musí být umístěna zvenčí a od místnosti oddělena skleněnou tabulí anebo skleněným příklopem. Lze také použít reflektorů umístěných zvenčí (obr. 90). Otop smí být pouze vodou a kalorifery se musí často odprašovat.

Všechna zařízení musí být, dobře uzemněna. Všechny troucí se součásti mají být vyrobeny z bronzu, ze dřeva atd. Je-li nutné použít troucí se ocelových součástí, musí se neustále mazat pokud možno stabilním mazivem (vaselinou). Jednotlivé nebezpečné stroje (na př. zrnidla) se musí spouštět na dálku (obr. 91).

Před výrobnou má být dřevěná rampa. Materiál se na vozících dopravuje pouze ručně. Nejlepší jsou vozíky s pogumovanými koly nebo trakaře s koly bronzovými. Používá-li se úzkokolejky, má být úsek koleji okolo výroby dřevěný. Vozíky musí mít bronzová kola.

Černý prach se obvykle dopravuje v hermeticky uzavíratelných dřevěných bednách, do kterých se vkládají pytlíky s prachem, zhotovené buď z plátna nebo z textilu povlečeného pryží.

## **Vlastnosti bezdýmného prachu**

### **Fysikální vlastnosti**

Specifická váha nitrocelulosového prachu, částečně želatinovaného který byl připraven pomocí směsi alkoholu s etherem, kolísá v rozmezí od 1,54 do 1,63 g/cm<sup>3</sup>, přestože specifická váha nitrocelulosy je 1,66 g/cm<sup>3</sup>. Svědčí to o určité pórovitosti prachu. Póry jsou vyplněny buď vzduchem, nebo stopami zbylého rozpouštědla. Podle Brunswiga (1926) obsahuje 100 g nitrocelulosového destičkového puškového prachu 4-8 cm<sup>3</sup> vzduchu.

Nitroglycerinový prach - úplně nebo téměř úplně želatinovaný - je méně pórovitý. Proto se obtížněji zažehuje a vyžaduje silnější zážeh.

Sypná váha prachu závisí na rozměrech a tvaru zrn. Vhodné sypné váhy prachu lze dosáhnout hlazením a grafitováním zrn. Na sypné váze závisí stupeň vyplnění obalu nebo nábojové komory. Aby se lépe využilo obalů a nábojové komory, je snaha, zajistit co největší sypnou váhu. Na příklad zvětšením sypné váhy z 0,770 na 0,830 g/cm<sup>3</sup> se zvětšila náplň v karabině z 2,65 g na 3,2 g. Je to pochopitelně spojeno se zvětšením počáteční rychlosti střely a dostřelu.

Řidčeji se může stát, že sypná váha prachu je příliš velká. Nábojová komora zůstane z části prázdná a zážeh prachu nemusí být dosti intenzivní (např. zážeh může zasáhnout místa nevyplněná prachem). Hoření není potom dostatečně rovnoměrné. Tak např. (Brunswig, 1926) uvádí toto: Prach

o sypné váze 0,850 g/cm<sup>3</sup> dával při 22 000 ranách 0,07 % selhačů a 1,2 % zpožděných zážehů. Naproti tomu prach sypné váhy 0,820 g/cm<sup>3</sup> tyto nevýhody neměl.

Hygroskopičnost nitrocelulosových prachů (částečně želatinovaných) je poměrně malá. V atmosféře nasycené vodní parou přijímají 2,0-2,5 % vlhkosti. Nitroglycerinové prachy (úplně želatinované) jsou prakticky nehygroskopické. O hygroskopičnosti bylo pojednáno již dříve (str. 161, díl II).

## Výbušinářské vlastnosti

Rozkladná rovnice bezdýmného prachu se málo liší od rozkladné rovnice složek, tj. nitrocelulosity nebo směsi nitrocelulosity s nitroglycerinem či nitrodiglykolem.

U nitrocelulosového prachu jsou hlavními produkty výbuchu hořlavé plyny CO a H<sub>2</sub> a dále CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>. U nitroglycerinového prachu je průměrné složení zplodin podobné, ale vzhledem k lepší kyslíkové bilanci je obsah produktů dokonalé oxydace (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O) větší. Ve zplodinách hoření bezdýmného prachu je v malém množství obsažen methan a někdy i kyanovodík nebo uhlík.

Složení rozkladných produktů není pro daný druh prachu stálé a neměnné. Závisí totiž na mnoha činitelích, z kterých je nejdůležitější tlak v nábojové komoře a v hlavni. Tlak opět závisí na náplňové hustotě. Tak např. pro stejný prach bylo složení rozkladných produktů v manometrické bombě různé podle náplňové hustoty (tab. 79).

Tabulka 79

### Složení rozkladných produktů (%) v závislosti na náplňové hustotě

$\Delta$	Tlak, kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
0,1	730	9,6	44,8	0,7	20,7	10,3	13,9
0,3	3200	16,4	38,4	5,5	13,2	13,3	13,2

Jak je vidět, vzrůstá se zvětšujícím se tlakem obsah CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> v rozkladných produktech a obsah CO a H<sub>2</sub> klesá.

Příčinou je reakce, která probíhá za zmenšování objemu podle rovnice



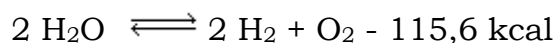
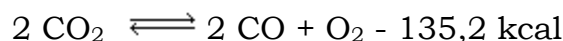
Je to reakce exothermní, takže pokles teploty při ochlazování plynů způsobuje, že se rovnováha této rovnice posouvá doprava.

Bylo také pozorováno, že složení rozkladných produktů je různé v různých vzdálenostech od ústí. Je to způsobeno tím, že při pohybu střely hlavní klesá značně teplota a tlak. Brunswig (1926) uvádí pro německou pušku M/88 hodnoty shrnuté v tab. 80:

Tabulka 80

Dráha uražená střelou, mm	Teplota plynů, °C	Tlak, kg/cm <sup>2</sup>
200	1426	1385
300	1202	834
400	1060	577
500	965	434
600	877	339
693 (ústí)	818	280

Kromě uvedené reakce probíhají ještě tyto disociační reakce:



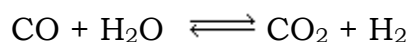
K posunutí rovnováhy doprava přispívá zvýšení teploty, kdežto zvýšení tlaku posouvá rovnováhu doleva.

Poppenberg a Stephan (1909) ukázali, že tlak působí na systém značněji než teplota a tím roste obsah CO<sub>2</sub> a obsah CO klesá při pohybu střely k ústí. Poměr CO<sub>2</sub> : CO se podle polohy střely v hlavni mění podle údajů uvedených v tab. 81.

Tabulka 81

Dráha střely, cm	18	28	50	70
CO <sub>2</sub> : CO	0,298	0,324	0,362	0,393

Z jiných reakcí, které probíhají v hlavni, je třeba zaznamenat tuto :

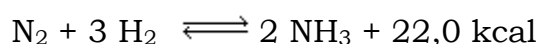


Je to exothermní reakce, a za vyšších teplot se rovnováha přesouvá doleva (tab. 82).

Tabulka 82

Teplota, °C	$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$
1600	3,24
1405	3,48
1086	2,04
886	1,19
686	0,52

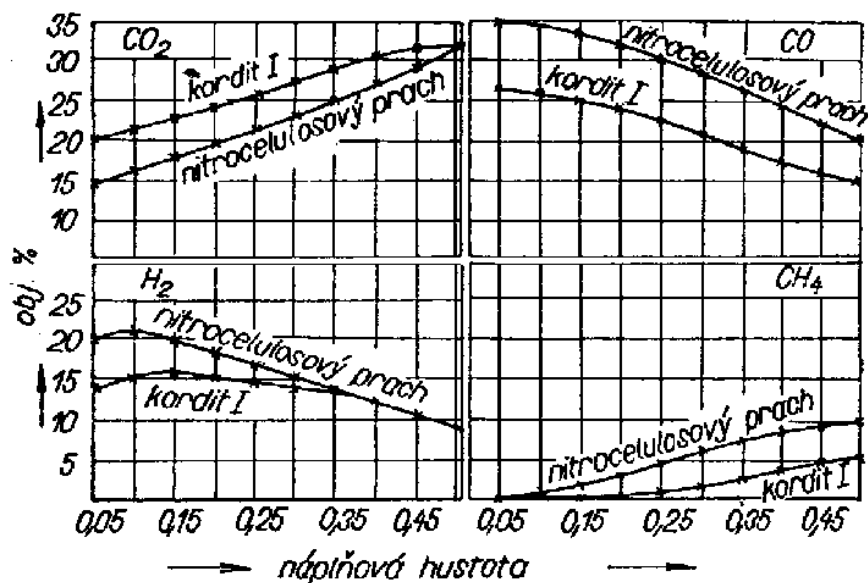
Dusík obsažený ve složkách prachu ve formě dusičnanových skupin má ke konci reakce téměř všechny formu molekul  $\text{N}_2$ . Menší množství dusíku může zůstat sloučeno s kyslíkem ( $\text{NO}_2$ ), zvláště hoří-li prach za nízkého tlaku. V určitých případech obsahují zplodiny amoniak, který se dá snadno zjistit podle zápachu.



Amoniak vzniká reakcí během chladnutí plynů za trvalého, dosti značného tlaku. Tuto reakci podporuje přítomnost částic železa ve výfukových plynech.

V diagramech na obr. 92 je znázorněn vliv náplňové hustoty nitroglycerinového a nitrocelulosového prachu na obsah  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{CH}_4$  ve výbuchové zplodině (podle údajů Andrewa Nobla (1905-1907)). Nitroglycerinový prach - kordit - poskytuje více produktů dokonalé oxydace ( $\text{CO}_2$ ) a méně produktů neúplného spalování.

Část plynů může z hlavně uniknout po otevření závěru a působit nepříznivě na lidi, zvláště je-li závěr v uzavřeném prostoru (lodní dělová věž, betonový kryt, tank atd. ). Je proto nutné zaručit profouknutí, které by jedovaté plyny nahradilo čerstvým vzduchem. Tento problém se také objevuje v souvislosti s možností vzniku zpětného plamene (sekundární hoření plynů).



**Obr. 92. Vliv náplňové hustoty na obsah CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> ve výbušných zplodinách nitroglycerinového prachu (korditu) a nitrocelulosového prachu**

Knight a Walton (1926) analysovali produkty vzniklé hořením prachu za nízkého tlaku v uzavřeném prostoru, imitující lodní dělovou věž. Po 10 vteřinách od zapálení 32 kg prachu měly plyny v zásobníku (objemu asi 25 m<sup>3</sup>) toto přibližné složení:

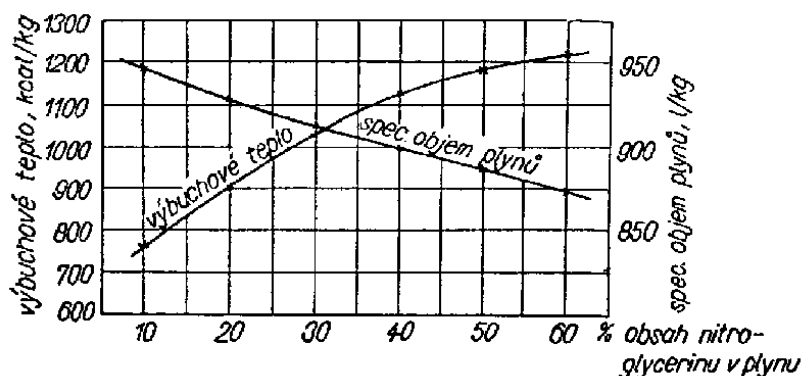
NO	1 %
NO <sub>2</sub>	7 %
CO <sub>2</sub>	17 %
CO	28 %
H <sub>2</sub>	8 %
CH <sub>4</sub>	2 %
N <sub>2</sub>	37 %

Za 20 vteřin shořel prach úplně a do zásobníku byl vpuštěn čerstvý vzduch. Horké zplodiny po smíšení se vzduchem znovu explodovaly. Přibližné složení produktů po druhém výbuchu bylo toto :

NO <sub>2</sub>	1 %
CO <sub>2</sub>	8 %
CO	9 %
O <sub>2</sub>	12 %
N <sub>2</sub>	67 %

Vzhledem k obsahu NO<sub>2</sub> a CO působily plyny na zvířata silně toxicky.

**Výbuchové teplo, specifický objem plynů a teplota výbuchových zplodin.** Výbuchové teplo závisí především na složení prachu, a to u nitrocelulosového prachu na obsahu dusíku v nitrocelulose a v nitroglycerinovém prachu kromě toho ještě na obsahu nitroglycerinu.



**Obr. 93. Vliv obsahu nitroglycerinu na specifický objem zplodin a výbuchové teplo nitroglycerinového prachu**

Vliv složení prachu a zvláště obsahu nitroglycerinu na specifický objem plynů, výbuchové teplo a teplotu ukazují hodnoty (podle Brunswiga), uvedené v tab. 83 a křivky na obr. 93 (podle jiných pramenů).

Tabulka 83

Složení prachu	1	2	3	4	5	6
Nitroglycerin	30	36	40	47	58	-
Nitrocelulosa	65	52	50	53	37	100
Nevýbušné složky (centralit, vaselina atd.)	5	12	10	-	5	-
Spec. objem plynů $V_0$ , l/kg	913	910	900	810	875	934
Výbuchové teplo, kcal/kg	1030	935	1005	1090	1250	924
Teplota $t$ , °C	2470	-	-	2850	2825	2230

Obecně mají nitroglycerinové prachy větší výbuchové teplo, takže i teplota zplodin je vyšší než u prachů nitrocelulosových. Proto jsou nitroglycerinové prachy daleko erosivnější (vypalují hlaveň zbraně, str. 315) a dávají větší plamen (str. 312).

Přísada nevýbušných složek do nitroglycerinových prachů (na př. vaseliny) má zmenšit výbuchové teplo a snížit teplotu plamene. Stejný úkol má i přísada "studených" výbušnin, jako je nitroguanidin.

Teplota výbuchového zplodin prachu (teplota plamene prachu) také závisí na náplňové hustotě. Je tím vyšší, čím vyšší je náplňová hustota. Tuto závislost znázorňuje diagram na obr. 94. Zvlášť silný vzrůst teploty lze pozorovat u nitrocelulosových prachů nebo u prachů nitroglycerinových, chudších na nitroglycerin. Obecně je tedy růst teploty větší u prachů chudších na kyslík.

Zde se opět objevuje vliv změny složení zplodin, která je způsobována změnou náplňové hustoty.

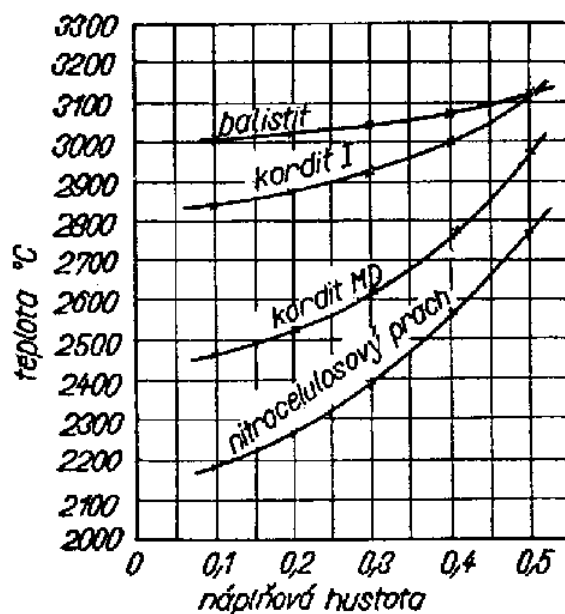
Znalost výbuchového tepla prachu má veliký praktický význam. Závisí na něm ve značné míře počáteční rychlost střely. Proto se musí vždy po určité době kontrolovat výbuchové teplo dané šarže prachu na předepsanou hodnotu, a přepočítat váhu prachové náplně tak, aby zaručovala požadovanou počáteční rychlost střely. K tomu účelu se používá empirického vzorce

$$C \cdot Q = K,$$

kde C je prachová náplň,

Q - výbuchové teplo 1 kg prachu,

K - konstanta pro danou střelu a danou počáteční rychlost, která nezávisí na druhu prachu.



**Obr. 94. Vliv náplňové hustoty na výbuchovou teplotu prachu**

Tímto způsobem se na př. náplní 4,3 kg prachu o výbuchového teple 820 kcal/kg dosáhne stejné počáteční rychlosti jako při 6,0 kg prachu s výbuchového teplem  $Q = 590$  kcal/kg.



**Citlivost k nárazu a tření.** Bezdýmné prachy jsou málo citlivé k nárazu i tření. Ostřelem puškovou strelou se nevzněcují, což znamená, že jsou za války manipulačně značně bezpečné. Přesto jsou však známy případy nenadálého vznícení nitrocelulosového prachu, vyvolaného rychlým třením, např. třením ostré hrany těžké skříně o prach rozsypaný na podlaze.

Horký nitrocelulosový prach je velmi citlivý ke tření. Známé jsou případy vznícení horkého prachu po jeho vyjmutí ze sušárny - pravděpodobně vlivem tření. Značnou úlohu má zde také elektrisace prachu při sušení a možný elektrický výboj při vybírání. Proto je předepsáno, že se prach smí vybírat ze sušárny teprve po vychladnutí.

Nitrocelulosový prach je citlivější ke tření než prach nitroglycerinový. Nitroglycerinový prach je zase citlivější k nárazu (tato vlastnost je způsobena přítomností nitroglycerinu).

**Citlivost k přenosu detonace.** Podle Kasta, (1920) nedetonuje nitrocelulosový prach ani velmi silnou iniciací (na př. 50 g kyseliny pikrové nebo 100 g tetrylu). Může však explodovat rychlostí 1000-1800 m/s.

Naproti tomu Urbaňski a Galas (1939) zjistili, že bezdýmný nitrocelulosový prach může detonovat rychlostí 3800-7000 m/s již iniciací 20 g kyseliny pikrové. Detonační rychlost závisí na náplňové hustotě a u páskových prachů větších rozměrů závisí také na tom, je-li směr detonační vlny kolmý na povrch pásků nebo s ním rovnoběžný. Hodnoty uvedené v tab. 84 charakterisují tento zjev (prach byl zalaborován do ocelových trubek průměru 26/23 mm a k iniciaci bylo použito 20 g kyseliny pikrové).

Tabulka 84

Druh prachu	Způsob laborace	Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s
<i>Nitrocelulosový prach:</i>			
Puškový neleštěný destičkový prach	volně sypaný	0,79	3800
Puškový leštěný destičkový prach	volně sypaný	0,93	5300
Dělový páskový prach, tloušťka 0,55 mm	pásky vloženy		
	kolmo na osu	1,45	7010
<i>Nitroglycerinový prach:</i>			
Balistit, tloušťka 1,3 mm	kotoučky uloženy		
	kolmo na osu		
	trubky	1,53	7445 - 7615
Balistit, tloušťka 3 mm	totéž	1,52	7720 - 7125

Jsou-li prachové pásky nebo trubičky uloženy rovnoběžně s osou trubky, je daleko obtížnější přivést prach k detonaci. Je nutná silnější iniciační nálož a nedojde k úplné detonaci, nýbrž k výbuchu o rychlosti řádově 1500 m/s. Hodnoty uvedené v tab. 85 platí pro stejné podmínky iniciace (20 g kyseliny pikrové) v trubce 26/23 mm.

Tabulka 85

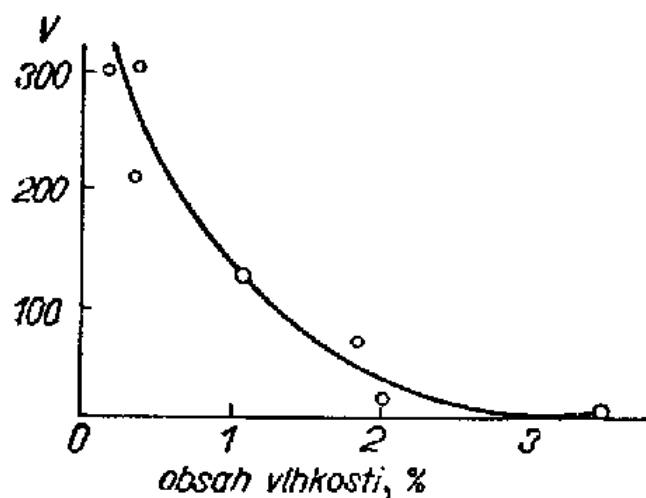
Druh prachu	Způsob laborace	Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Detonační rychlost, m/s
<i>Nitrocelulosový prach:</i>			
Páskový prach, tloušťka 0,55 mm	pásky uložené podél osy trubky	0,95	1495 - 1150
<i>Nitroglycerinový prach:</i>			
Balistit, tloušťka 1,3 mm	pásky uložené podél osy trubky	1,23	nedetonuje
Balistit, tloušťka 3 mm	pásky uložené podél osy trubky	1,24	2250 - 1965

**Zápalnost.** Teplota vzbuchu bezdýmného nitroglycerinového prachu je asi 180 °C a nitrocelulosového asi 200 °C. Zážeh přímým plamenem je dosti obtížný, zejména u nitroglycerinového prachu. V praxi se tento prach zažehuje prostřednictvím černého prachu, který je zažehován zápalkou.

Již dávno bylo zjištěno, že se bezdýmný prach snadno elektricky nabíjí a že elektrický výboj jej může snadno zapálit. Zvláště silně se prach elektrisuje při sušení třením v proudu teplého a suchého vzduchu. Také při leštění (při povrchové úpravě) vzniká značný elektrický náboj. Jde v podstatě opět o tření, a to jednak zrn mezi sebou a jednak zrn o dřevěné koule.

Podle prací Nashových (1931) se nitrocelulosový lovecký prach typu EC elektrisuje proudem vzduchu již při 65 °C. Čím je sušší, tím více se elektrisuje. Závislost napětí na vlhkosti prachu je uvedena v diagramu na obr. 95. Jak vidíme, prach s obsahem vlhkosti nad 1 % se elektrisuje nesnadno. Suchý prach EC se může nabít až na 300 V. Ještě silněji se elektrisuje prach koloidní. Na příklad prach ze želatinované pyrokolodiové bavlny (želatinovaný směsí etheru s alkoholem) se zahřát na 50 °C nabíjí proudem teplého vzduchu až do 3200 V. Po ochlazení na 15 °C a profouknutí proudem studeného vzduchu klesá napětí za 5 minut na 2200 V. Po 20 minutách klesne až na 900 V a potom zůstává stálé. Prach nabitý na 2300 V udržuje svůj náboj velmi dlouho, jestliže se přes něj neprohání studený vzduch.

Nash experimentálně zjistil, že výboj elektrostatického náboje může způsobit, dostoupí-li napětí 20000 V, zapálení prachu EC.



**Obr. 95. Vliv obsahu vlhkosti na elektrisaci nitrocelulosového prachu**

Na základě toho dospěl k názoru, že prach EC se nemůže v sušárně zapálit vlastním elektrickým výbojem, poněvadž potřebné napětí je daleko větší, než jaké může prach při sušení získat. Přesto však lze četné případy požárů prachu při jeho vyjímání ze sušárny zřejmě vysvětlit elektrostatickým výbojem (další možnou příčinou je zcitlivění prachu ke tření ohřátím - o čemž již bylo pojednáno na str. 209).

Řada výbuchů bezdýmného prachu při povrchové úpravě byla pravděpodobně rovněž zaviněna elektrostatickým výbojem. Pečlivé uzemnění bubnů pro povrchovou úpravu je také skutečně dostatečnou zárukou bezpečnosti práce.

Langevin a Biquard (1934-1935) dokázali, že vypařování kapaliny (alkoholu, etheru, benzenu) nezpůsobuje elektrisaci zbylého rozpouštědla. Samotné vypařování proto nemůže vést v sušárnách k elektrisaci prachu. Nitrocelulosový prach se může podle těchto autorů zapálit výbojem kondensátoru o kapacitě 0,3 mikrofardu, nabitého na 3000 V.

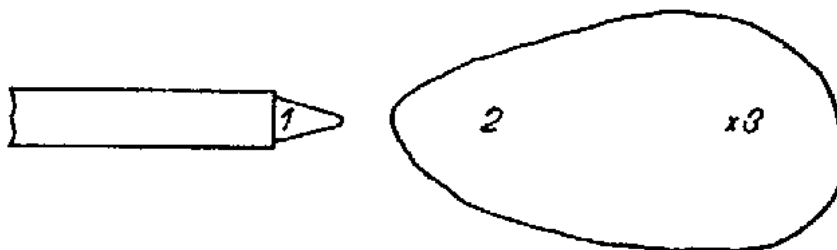
Podle prací Browna, Kuslera a Gibsona 1946 se suchá nitrocelulosa zapaluje výbojem o energii 0,062 joulu, nitrocelulosový prach výbojem o energii 4,7 joulu a grafitovaný prach velmi obtížně, teprve výbojem o energii nad 12,5 joulu. Podle anglických autorů (Morris, 1947) jsou tyto hodnoty mnohem nižší (0,3 - 0,6 joulu).

Podle statistických údajů francouzského Comité Scientifique des Poudres připadá 75 % požárů na vysušený prach. Z toho 41 % případů bylo vyvoláno elektrisací třením a 34 % jinými, blíže neurčenými příčinami (na př. nedostatečnou chemickou stabilitou prachu); 25 % všech případů vznícení připadalo na prach obsahující značné množství rozpouštědla. Z toho 19,5 % byly případy, způsobené elektrisací samotného prachu třením a 5,5 %

elektrisací rozpouštědla. Celkem lze říci, že asi 60 % případů požárů prachu je způsobeno elektrisací.

## Záblesk při výstřelu a způsoby jeho odstraňování

Se střelbou je vždy spojen jasný zářivý záblesk, který v noci prozrazuje palebné postavení palné zbraně. Pokusy, zvláště s použitím kinematografie, byl objasněn průběh vzniku záblesků. Hořící plyny vyletující z hlavně tvoří tzv. primární plamen, mající tvar tmavě červeného kužele. Plyny se mísí se vzduchem a vytvoří hořlavou plynnou směs. Je-li její teplota dostatečně vysoká, dojde k zapálení v části která je od ústí nejvíce vzdálena (obr. 96).



Obr. 96. Výšleh ze střelné zbraně

1 - primární plamen, 2 - sekundární plamen, 3 - místo iniciace sekundárního plamene

Hoření směsi může přejít ve výbuch (detonaci), má-li směs vhodné složení. Explose plynné směsi je provázána svítivým plamenem - tzv. plamenem sekundárním. Sekundární plamen je viditelný do značné vzdálenosti a má elipsovitý tvar. Rozměry plamene a intenzita záblesku velmi závisí na ráži zbraně. Např. výstřel z lodního děla ráže 30 cm dává sekundární plamen až 50 m dlouhý a viditelný do vzdálenosti 50 km.

Vznik sekundárního plamene podporují tyto faktory:

1. Přítomnost plynů poskytujících snadno zápalné směsi v plynných zplodinách (ve výfukových plynech) prachu.

2. Vysoká teplota výfukových plynů.

Naproti tomu přítomnost látek brzdících výbuchy povýbuchových plynných směsí brání vzniku sekundárního plamene.

**Nejdůležitějšími hořlavými složkami** jsou vodík, kysličník uhelnatý a methan, které dávají se vzduchem traskavé směsi. O složení zplodin bylo již pojednáno dříve.

Podle Roschkowského (1890-1891) mají uvedené zplodiny tuto mez výbušnosti:

vodík	9,2 - 68,5 %
kysličník uhelnatý	13,0 - 77,6 %
methan	5,5 - 13,2 %

Nejnižší jsou meze výbušnosti methanu, a proto při výstřelech, při kterých se ho tvoří velké množství, je menší pravděpodobnost vzniku sekundárního plamene. Vyšší tlak v hlavní přispívá ke vzniku většího množství methanu (str. 306), takže velká náplňová hustota brání vzniku sekundárního plamene.

Jiným faktorem snižujícím možnost vzniku sekundárního plamene je zvyšování koncentrace nehořlavých plynů ( $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$ ) ve zplodinách prachu. Poněvadž je obsah dusíku ve zplodinách určen obsahem dusíku v prachu, je jediným faktorem, který může mít určitý vliv, kysličník uhličitý. Velký tlak a nízká teplota podporují vznik  $\text{CO}_2$  (str. 306-307). Podle Cowarda a Hartwella (1926) se meze výbušnosti methan-vzduchových směsí zužují přísadou  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{N}_2$  (obr. 97). Směsi methanu se vzduchem, obsahující asi 50%  $\text{CO}_2$ , jsou nevíbušné. Přítomnost vodní páry ve směsi plynů se vzduchem může působit podobně jako  $\text{CO}_2$ , i když v malém množství vodní pára usnadňuje explozi plyných směsí. To také vysvětluje, proč sekundární plamen vzniká snadněji při střelbě ve vlhké atmosféře.

Také kysličník dusičitý, vznikající v menším množství při neúplném shoření prachu, explozi plyné směsi usnadňuje.

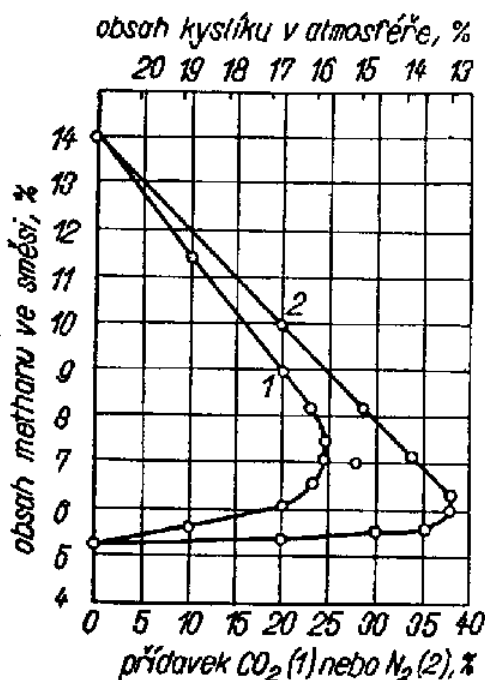
**Teplota výfukových plynů** závisí na výbuchovém teple a na složení plynů. Čím větší je výbuchové teplo, tím snadněji vznikne sekundární plamen. Prachy s malým tepelným obsahem proto nemusí dávat sekundární plamen, neboť teplota plyné směsi může být pod teplotou zážehu.

Směsi nejdůležitějších plyných zplodin ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{CH}_4$ ) se vzduchem mají tento bod vzplanutí:

vodík	590 - 620 °C
kysličník uhelnatý	610 - 725 °C
methan	730 - 790 °C

I z toho je vidět velkou výhodu přesunutí rovnováhy reakce ve prospěch vzniku velkého množství methanu.

Z mnoha praktických údajů lze soudit, že prach bude bez záblesku, nepřekročí-li při jeho rozkladu množství uvolněného tepla určitou mez. Tepelný efekt exploze prachu se 8 volí podle druhu zbraně a délky hlavně a pohybuje se v rozmezí od 800 kcal/kg pro děla velké ráže, do 1000 kcal/kg pro menší ráže. Aby se prach stal bezzábleskovým, musí se k němu stejně přidat aktivní komponenty (výbušné), snižující výbuchové teplo (na př. nitroguanidin, dinitrotoluen), a také pasivní (nevýbušné) složky, jako je vaselina, centralit atd.



Obr. 97. Změna mezi výbušnosti směsi methanu se vzduchem, způsobená přísadou CO<sub>2</sub> (křivka 1) nebo N<sub>2</sub> (křivka 2)

**Látkami tlumícími** sekundární plamen (tzv. inhibitory) jsou látky, které tlumí spalovací reakci. Nejúčinnější ze známých tlumivých činidel je draselný ion. Na jeho tlumivý účinek upozornil již roku 1908 Dautriche. Od té doby se používalo do tlumicích směsí, přidávaných k náplním normálního prachu, dusičnanu draselného.

Výzkumy Frauveauovy a Le Pairovy (1932-1933) ukázaly, že přísady sloučenin, na př. chloridů alkalických kovů nebo alkalických zemin, k prachové náplni rovněž zmenšují pravděpodobnost vzniku sekundárního plamene. Je to typické tlumivé působení na explozní reakci bez snížení teploty plynů. O tom svědčí skutečnost, že soli alkalických zemin (na př. CaCl<sub>2</sub>), mající velké výparné a rozkladné teplo při vysoké teplotě, neodstraňují sekundární plamen. Typickým inhibitorem plyných explozí je chlorid draselný, který má malé výparné teplo a nedisociuje za teplot v hlavní.

Prettre (1932-1933) pozoroval, že chlorid draselný, rozptýlený ve směsi kyslíčnicku uhelnatého a vzduchu, značně zvyšuje teplotu zážehu těchto směsí (tab. 86).

Na teplotu zážehu směsi vodíku se vzduchem však chlorid draselný vliv nemá.

Zároveň bylo zjištěno, že chlorid draselný prodlužuje dobu indukce (od začátku zahřívání do exploze).

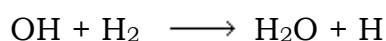
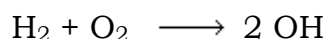
Tabulka 86

### Vliv KCl na teplotu zážehu směsí CO se vzduchem

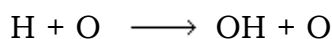
Obsah KCl (mg/l plynné směsi)	Teplota zážehu (°C) směsí se vzduchem obsahujících		
	24,8 % CO	44,1 % CO	67,3 % CO
-	656	657	680
0,4	-	750	800
0,5	730	-	820
0,7	-	810	900
1,0	790	850	1020
1,3	810	-	-
2,0	890	950	-
2,5	-	1000	-
3,0	970	-	-
3,5	1010	-	-

Pease (1930) zjistil, že v nádobě, jejíž stěny jsou zevnitř pokryty chloridem draselným, dochází ke značnému utlumení reakce vodíku s kyslíkem a že indukce se 1000krát prodlouží. Působení draselných iontů se vysvětluje jejich schopností katalyzovat slučování volných atomů vodíku, kyslíku a hydroxylové skupiny na neaktivní molekuly a tím přerušit reakční řetězce.

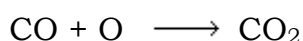
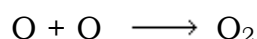
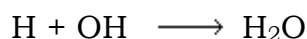
Volné atomy kyslíku i vodíku a hydroxylová skupina vznikají těmito řetězovými reakcemi:







Spektrální studium plamene kyslíkovodíkové směsi skutečně ukázalo, že se těchto reakcí účastní atomy vodíku a radikály hydroxyly. Draslíkové ionty podporují tyto reakce, přerušující řetězce:



Dále se zjistilo, že soli jiných alkalických kovů neodstraňují sekundární plamen tak účinně jako soli draselné. Také bylo zkoumáno, zda známé antidetonační prostředky, jako je tetraethylolovo nebo pentakarbonyl železa, tlumí sekundární plamen. Zjistilo se, že nemají na vznik sekundárního plamene vliv.

Problém odstranění záblesku se v praxi řeší dvojím způsobem. Buď se vyrábí speciální bezplamenný prach, obsahující nitroguanidin nebo dinitrotoluen s menší přísadou síranu draselného, nebo se k náplni střelného prachu přidávají speciální tlumicí směsi, obsahující draselné soli. Draselné soli se často mísí se slabě výbušnými látkami (na př. černým prachem nebo dinitrotoluenem), aby se usnadnila disperse látky ve směsi plynů. Většina metod odstraňujících záblesk zvětšuje dým při výstřelu. Nejvhodnější z tohoto hlediska je přísada nitroguanidinu, který tvorbu dýmu nezvětšuje buď vůbec, nebo jen málo (o dýmu bude pojednáno dále).

Hořlavé prachové zplodiny jsou rov něž příčinou tzv. **zpětného plamene**. Ten může vzniknout při otevření dělového závěru prouděním vzduchu ke kterému v hlavní dochází. Toto proudění může být ještě zesíleno větrem vanoucím proti směru střelby. Vznícení horkých plynů smíšených se vzduchem je často způsobeno doutnajícimi částicemi z hlavně (např. doutnající zbytky obalů, pytlíků nebo žhnoucimi sazemi). Někdy též plyny ještě nedohoří a jejich hoření trvá i po otevření zámku. Zpětný plamen je velkým nebezpečím pro obsluhu děla, ježto může zapálit i připravené prachové náplně např. při jejich nabíjení.

Stejně jako u sekundárního plamene působí i při vzniku zpětného plamene tlumivě přísada draselných solí. V moderních velkorážových dělech se čelí zpětnému plameni profukováním hlavně vzduchem nebo jejím prostříkáváním vodou po každé ráně.

## Dým při výstřelu

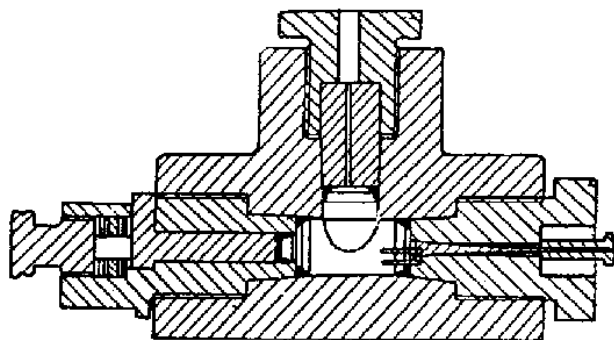
Nitrocelulosevé a nitroglycerinové prachy by se správně měly nazývat "málo dýmné", protože název "bez dýmné" neodpovídá skutečnosti. Jejich dým je složen především z vodní páry. Výstřel z ruční zbraně dává málo dýmu, je opravdu téměř bez dýmný, a podobně i výstřel z malorážního děla. Děla velké ráže dávají značný dým. Částečnou příčinou jeho tvorby je přítomnost kovových částic, setřených s vnitřních stěn hlavně a ze zbytků vodící obroučky střely ve výfukových produktech.

Bylo také zjištěno, že použití většiny prostředků pro tlumení záblesku způsobuje zvětšení dýmu (např. draselné soli dávají bílý dým, aromatické látky v důsledku nespáleného uhlíku dávají dým černý). Pouze nitroguanidin znatelněji nezvětšuje množství dýmu. Menší množství dýmu vzniká hořením černého prachu v zažehovači.

## Erosivní působení bez dýmného prachu

Každý prach způsobuje menší nebo větší erosi neboli vypalování hlavně. Po větším počtu ran může vypalování, zvláště u větších ráží, dosáhnout značných rozměrů, což zhoršuje přesnost střelby. Erosivní působení určitého prachu závisí především na teplotě jeho plamene. Nitroglycerinové prachy působí zvláště erosivně, ježto mají větší výbuchové teplo a tedy i vyšší teplotu než prachy nitrocelulosevé. Obecná tendence snížit výbuchové teplo a teplotu nitroglycerinových prachů různými přísadami byla také vyvolána především snahou omezit erosivní působení. Do prachu se přidávaly buď pasivní komponenty (vaselina, centralit), nebo složky aktivní, s menším výbuchovým teplem (dinitrotoluen).

Vieille (1901) podrobně prozkoumal erosivní působení v manometrické bombě, opatřené ocelovým válečkem, ve kterém byl kanálek světlosti 1,3 mm. Váleček byl vlastně určitým druhem uzávěru (obr. 98). Horké plyny z části vypalovaly kanál ve válečku. Váleček byl vážen před pokusem a po pokusu. Z úbytku na váze se odhadovala erosivnost prachu. Vieille tímto způsobem zjistil, že vliv tlaku na erosivnost je u tlaků do 1000 kg/cm<sup>2</sup> velmi malý. Při tlacích od 1000 do 2000 kg/cm<sup>2</sup> erosivnost roste a další zvyšování tlaku na 4000 kg/cm<sup>2</sup> již na erosivnost nemá vliv.



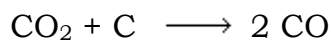
**98. Bomba ke studiu erosiivnosti prachu**

Erosivnost jednotlivých kovů je různá a značně závisí na jejich bodu tání. Pro různé kovy je erosiivnost, vyjádřená v mm<sup>3</sup> vypáleného materiálu válečků na 1 g prachu, např. tato:

platina	59 mm <sup>3</sup>
slitina platiny s iridiem	74 mm <sup>3</sup>
mosaz	326 mm <sup>3</sup>
zinek	1018 mm <sup>3</sup>

Podle Vieille je mechanismus eroze založen na roztavení materiálu a vyvržení taveniny proudícími plyny. Výsledky Vieilleových prací pro různé prachy jsou uvedeny v tab. 87. Pozornost vyvolává slabé erosiivní působení nitroguanidinu vlivem nízké výbuchové teploty.

Kromě fyzikálních činitelů, jako je teplota a mechanické působení plynů, mají na erosi vliv hlavně chemické faktory. Monni (1906) zjistil, že erosiivnost bezdýmného prachu se zmenší přidáváním uhlí. Vysvětluje se to celkem pravděpodobně tím, že se přidává vlastně uhlík, o který se ocel oduhličí působením CO<sub>2</sub> při vysoké teplotě podle reakce



**Erosivnost různých prachů podle Vieille**

Druh prachu	Náplň, g	Tlak, kg/m <sup>2</sup>	Vypočtená teplota, °C	Erose, mm <sup>3</sup> /g prachu
<i>Nitrocelulosové prachy:</i>				
Revolverový T	3,55	2500	2675	7,4
Puškový BF	3,55	2200	2675	6,4
<i>Nitroglycerinové prachy:</i>				
Balistit 50 %	3,55	2500	3385	24,3
Kordit 38 %	3,55	2500	-	18,1
<i>Černé prachy:</i>				
Lovecký (78 % KNO <sub>3</sub> )	8,88	1960	3530	4,5
Puškový (75 % KNO <sub>3</sub> )	10,00	2165	2910	2,2
<i>Různé výbušiny:</i>				
Trhací želatina (94% nitroglycerinu)	3,35	2460	3545	31,4
Nitroguanidin	3,90	2020	970	2,3

Oduhličení oceli zvětšuje její pórovitost. Podle jiného názoru může také adsorpce plynů v pórech kovu zvýšit erosivní působení plynů tím způsobem, že plyny vstupují do pórů pod vysokým tlakem a teplotou a po výstřelu se rozpínají, "roztrhávajíce" póry.

Erosivnost prachu zmenšují tyto faktory:

1. malý maximální tlak,
2. nízká výbuchová teplota,
3. rovnoměrný zážeh a uhořování prachu,
4. co největší obsah H<sub>2</sub> a malý obsah CO<sub>2</sub> a CO ve zplodinách hoření prachu.

Aby byla erose co nejmenší, vyžaduje se použití prachů, které mají výbuchové teplo asi 700 kcal/kg a výbuchovou teplotu asi 2100 °C. O vlivu výbuchového tepla na životnost hlavně bylo již pojednáno dříve (str. 304).

## Stabilita bezdýmného prachu

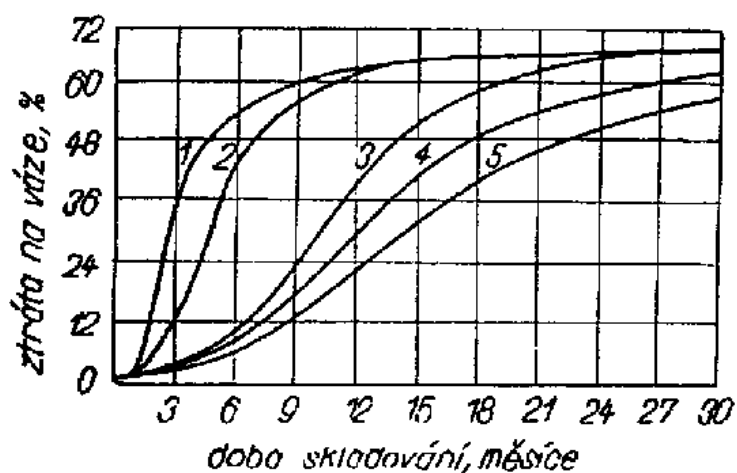
Za několik let po zahájení výroby bezdýmného nitrocelulosového prachu se zjistilo, že prach připravený částečnou želatinací nitrocelulosity v etheralkoholové směsi (polokoloidní prach) má horší stabilitu než nitrocelulosa, ze které byl vyroben. Na př. Vieille (1909 -1910) uvádí, že se prachová nitrocelulosa NC<sub>1</sub> při zahřívání na 110 °C denitruje a uvolňuje 0,07 cm<sup>3</sup> NO/h (na 1 gram látky) a nitrocelulosa NC<sub>2</sub> uvolňuje 0,04 cm<sup>3</sup> NO/h. Naproti tomu prach z nich připravený se bez stabilisátoru denitruje dvakrát rychleji (0,10 až 0,15 cm<sup>3</sup> NO/h na 1 gram látky).

Příčina tohoto zjevu nebyla známa a ve všech zemích vyrábějících bezdýmný prach se začaly hledat způsoby zlepšení stability prachu. Těchto výzkumů se také účastnil Vieille, který přes soustavnost svých pokusů dospěl k nesprávným závěrům. Zkoumal prachy, které byly skladovány delší dobu a byly podezřelé ze započetí rozkladu. Všiml si, že obsahují méně rozpouštědla než čerstvě připravené prachy. Prachy ihned po výrobě obsahovaly asi 1 % rozpouštědla (převážně méně těkavého ethanolu), kdežto staré prachy ho obsahovaly mnohem méně než 1 %. Na základě tohoto pozorování došel Vieille k názoru, že přidá-li se k prachové hmotě méně těkavé rozpouštědlo, chemicky podobné komponentám původního rozpouštědla,lepší se stabilita prachu. Přídavkem 2 % **amylalkoholu** (přepočteno na váhu suché nitrocelulosity) se skutečně zlepšila stabilita prachu (1896). Za 10 let potom (1906) se zjistilo, že tyto prachy jeví určité známky rozkladu, a proto bylo množství přidávaného amylalkoholu zvýšeno na 8 %. Tyto prachy se označovaly písmeny AM s číslem udávajícím obsah amylalkoholu, na př. AM 2, AM 8.

Roku 1905 došlo na japonském křižníku Mikasa k explozi anglického nitroglycerinového prachu. Tento prach obsahoval určité množství chloridu rtuťnatého, který maskoval výsledek Abelovy zkoušky a tím zabránil, aby jí byl zjištěn začátek rozkladu. Roku 1907 došlo ke katastrofě, která rozrušila celý svět a zvláště francouzskou veřejnost, tisk a parlament. Byla to exploze muničního skladiště na křižníku Jena. Zkoumání příčiny exploze nebylo ještě ukončeno, když v roce 1911 došlo k podobné katastrofě na obrněnci Liberté. V tomto případě explodoval prach vyrobený roku 1906, s přísadou 8 % amylalkoholu. Tím se prokázalo, že příčinou rozkladu bezdýmného prachu při uložení není vytěkání zbytků rozpouštědel, ale něco jiného (Buisson, 1913).

Uvedené případy ukazují, že nejen o nedostatečně stabilisované nitrocelulose (což je pochopitelné), ale dokonce ani o nitrocelulose pečlivě vyčištěné nemáme záruku, je-li částečně nebo úplně želatinována.

Zjistilo se, že stabilita prachu při jeho zahřívání na vyšší teplotu závisí na mnoha faktorech. Tak např. zkoumáním vlivu tloušťky trubiček nebo destiček na stabilitu prachu při 75 - 80 °C se zjistilo, že stabilita úměrně s tloušťkou destiček nebo trubiček vzrůstá. Tento vliv vidíme na diagramu na obr. 99, publikovaném Brunswigem (1926). Křivka 1 charakterizuje ztráty na váze (v procentech) tenkého trubičkového prachu (do děl ráže 3,7 cm), křivka 2 poněkud silnějšího prachu (do děl ráže 7,5 cm), křivka 3 ještě silnějšího prachu (do děl ráže 15 cm), křivka 4 velmi silného prachu (do děl ráže 20 cm) a křivka 5 nejsilnějšího prachu (do děl ráže 30 cm). Ztráta 25 % váhy by nastávala u nejtenčího prachu za 2,25 měsíce a s tloušťkou by doba rostla. U tlustších prachů by k takové ztrátě na váze došlo až po 4, 9, 10,75 a 12,75 měsících.



**Obr. 99. Vliv tloušťky prachových zrn na stabilitu prachu při teplotě 75 - 80 °C**

Menší stabilita prachu ve srovnání s nitrocelulosou se vysvětluje přítomností zbytků rozpouštědel v prachu a také přítomností produktů oxydace. Ježto poměr povrchu k váze je u tenčího prachu větší, budou i oxydační procesy intenzivnější a vznikne také více rozkladných produktů zbytků rozpouštědel a jejich destrukční působení na dusičné estery v prachu bude silnější (na nitrocelulosu a nitroglycerin).

Údaje uvedené v tab. 88 ukazují škodlivý vliv vzduchu na stabilitu nitrocelulosového "zeleného" prachu (tj. čerstvě vylisovaného, obsahujícího značné množství rozpouštědla - etheru a alkoholu). Jakmile se prach za nepřístupu vzduchu zbaví větší části rozpouštědla, není již další sušení na vzduchu škodlivé, ježto obsah rozpouštědla je příliš malý a oxydační produkty nemohou vznikat v množství, které by narušovalo stabilitu prachu.

Pokusy W. Swietoslawského, T. Urbaňského, Caluse a Rosiňského (1937) ukázaly, že destičkový "zelený" prach, obsahující asi 15 % rozpouštědel, uvolňuje určité velmi malé množství tepla, které však lze v Swietoslawského mikrokolorimetru zjistit (1934).

**Vliv vzduchu na stabilitu nitrocelulosového prachu**

Způsob sušení prachu	Stabilita, min.	
	Při teplotě 110 °C (zčervenání lakmusového papírku)	Při teplotě 135 °C (do vzniku prvních hnědých dýmů)
Sušený na volném vzduchu	285	50
5 dní za nepřístupu vzduchu	575	110
7,5 dne za nepřístupu vzduchu	825	180
10 dní bez přístupu vzduchu a potom na volném vzduchu	1020	190

Podle toho, že tepelný efekt zaniká přechováváním prachu po určitou dobu v hermeticky uzavřené nádobě a opět se objeví při dodání kyslíku do nádoby, lze soudit, že teplo se uvolňuje při oxydaci zbytků rozpouštědel vzduchem.

U prachů úplně zbavených rozpouštědel (máčených a sušených) se tento tepelný efekt neobjevuje.

Podle těchto závěrů může přítomnost málo těkavé látky, jako je amylalkohol, za určitých podmínek působit na stabilitu prachu škodlivě. Skutečně se také zjistilo, že se butanol slučuje s kysličníky dusíku, vznikajícími v nitrocelulose, na nitrit a nitrát. Obě tyto sloučeniny se dále oxydují na kyselinu valerovou a s přebytkem butanolu poskytují valeran butylnatý.

Na rozklad prachu při skladování má vliv několik činitelů nejdůležitější je však zřejmě teplota.

Rozklad prachu za zvýšené teploty je podobný rozkladu samotných esterů kyseliny dusičné - nitrocelulosity a nitroglycerinu (o rozkladu nitrocelulosity při různých teplotách bylo pojednáno již dříve, str. 172, díl II). Rozklad prachu je tím energičtější, čím vyšší je teplota. Uvolňuje se úplně dusík ve formě NO, NO<sub>2</sub> a uhlík ve formě CO a CO<sub>2</sub>. Vodík se uvolňuje hlavně jako voda, při čemž množství vody je tím menší, čím vyšší je rozkladná teplota (práce Sapožnikovova).

Při uložení prachu za normální nebo mírně zvýšené teploty je průběh reakce různý. Ve značné míře probíhají oxydační reakce. Je to převážně vnitřní oxydace skupinami - ONO<sub>2</sub> a částečně působením vzdušného kyslíku za spoluúčasti zbytků rozpouštědel.

V tropických krajích se požaduje větší stabilita prachu než v zemích mírného pásma. Také prachy pro vojenské námořnictvo musí mít velkou stabilitu protože vojenské lodě se mohou dostat do meziobratníkového pásma.

Atmosférická, vlhkost působí na stabilitu prachu nepříznivě. Storm (1929) uvádí, že dobrý nitrocelulosový prach, který snese zahřívání po 400 dní na 65,5 °C bez viditelného rozkladu, se zdatelně rozloží při téže teplotě po 175 dnech, ale v atmosféře nasycené vodní parou. Prach, který prošel první zkouškou vydržel 5 hodin bez exploze zahřívání na teplotu 135 °C, kdežto prach z druhé zkoušky explodoval při této teplotě již po 10 minutách.

Snadnost rozkladu za přítomnosti vlhkosti je zvláště výrazná u nitrocelulosových prachů, které jsou hygroskopické. U nitroglycerinových prachů, které jsou mnohem méně hygroskopické, má na rychlost rozkladu vlhkost mnohem menší vliv. Podle Brunswiga má nitroglycerinový prach s 30 % nitroglycerinu při zahřívání na 46 °C po 6 měsíců ve vlhké i v suché atmosféře stejnou ztrátu na váze. Podle Brunswiga lze přísadou 3 % vazeliny do nitrocelulosového prachu zvýšit jeho odolnost ke škodlivému působení vlhkosti. Přechovávání ve vlhké atmosféře při 46 °C po 6 měsíců nevedlo u tohoto prachu ke ztrátě na váze. Normální nitrocelulosový prach za těchto podmínek ztratil 7,1 % váhy. Z balistických důvodů se nitrocelulosový prach s přísadou vazeliny nehodí k použití, a proto nemá tato úprava praktický význam.

**Kysličníky dusíku** působí na stabilitu prachu velmi škodlivě a způsobují rychlou denitraci. Vieille (1909 -1910) uvádí pro nitrocelulosový prach, uložený při 40 °C v atmosféře obsahující kysličník dusičitý, hodnoty uvedené v tab. 89.

Tabulka 89

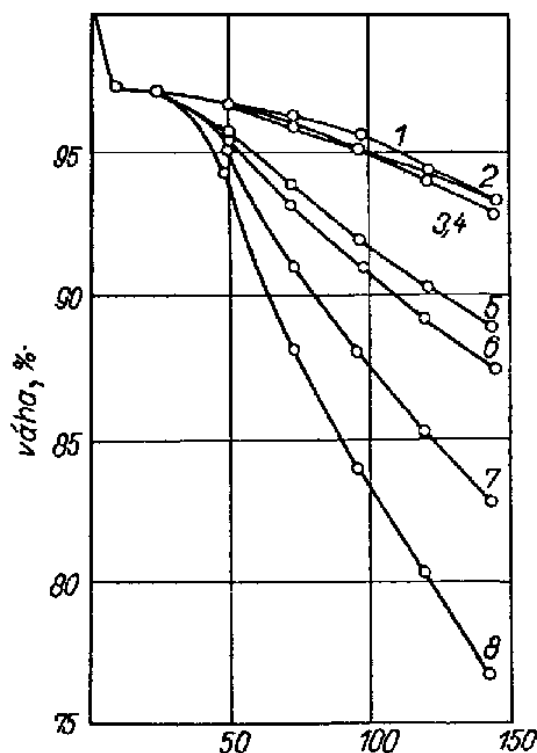
#### Vliv kysličníků dusíku na stabilitu nitrocelulosového prachu

Trvání zkoušky, dny	Prach bez stabilisátoru	Prach s přísadou 7% amyalkoholu	Prach s přísadou 1% difenylaminu
	Obsah dusíku v prachu, %		
0	12,10	12,40	12,50
7	11,05	11,0	11,20
13	10,68	9,85	9,60
21	9,18	9,40	9,41

De Bruin a Pauw (1924 -1925) dokázali podrobným studiem stability prachu, že plynné produkty rozkladu bezdýmného prachu při teplotě 110 °C, především kysličníky dusíku a voda, urychlují rozklad. Svědčí o tom



skutečnost, že přidá-li se do prostoru, ve kterém se zkouší stabilita, malé množství látky pohlcující plynné produkty, prodlouží se celková doba zkoušky.



**Obr. 100. Stabilitní křivky nitrocelulosového prachu při 110 °C za přítomnosti různých sloučenin absorbujících rozkladné zplodiny**

Na obr. 100 je uvedeno několik křivek závislosti stability nitrocelulosového prachu při 110 °C na druhu pohlcujícího činidla. Vzorek prachu za nepřítomnosti činidla pohlcujícího  $\text{NO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  se rozkládá nejrychleji (křivka 8). Látky, které nejúčinněji brzdí rozklad, jsou kysličník fosforečný, který váže vodu (křivka 1), kysličník vápenatý, který váže vodu a  $\text{NO}_2$  (křivka 2), centralit, který váže  $\text{NO}_2$  (křivka 3), a aktivní uhlí, které adsorbuje vodu a  $\text{NO}_2$  (křivka 4). Méně účinné je působení bezvodé sody, která váže vodu a  $\text{NO}_2$ , ale uvolňuje  $\text{CO}_2$  (křivka 5), dále vaselíny absorbující kysličníky dusíku (křivka 6) a bezvodého síranu měďnatého, poutajícího vodu (křivka 7). Zjistilo se, že jakmile se při rozkladu začnou uvolňovat kysličníky dusíku, probíhá denitrace stejně rychle v prachu se stabilisátorem i v prachu bez stabilisátoru.

Také jiné kyselé látky, jako je na př. chlorovodík nebo páry kyseliny sírové, působí na prach destruktivně.

Smísí-li se rozkládající se prach, který již uvolňuje kyselé produkty, se "zdravým" prachem, způsobí i jeho rozklad. V rozkladných produktech bezdýmného prachu byly nalezeny tyto kyseliny: mravenčí, hydroxypyrohroznová  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CO}.\text{COOH}$ , hydroxyisomáselná  $(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$  a šťavelová. Všechny jsou s výjimkou kyseliny šťavelové

hygroskopické a urychlují tak přitahováním vlhkosti rozklad prachu. Kyselé produkty reagují se zásaditými stabilizačními činidly.

Brunswig popisuje tento pokus:

Do ploché skleněné nádoby bylo nasypáno 30 g destičkového prachu. Doprostřed této náplně byl vložen kus trubičkového prachu (asi 1 g), který byl již zachvácen rozkladem a obsahoval kyselé produkty. Nádoba byla přikryta hodinovým skličkem a uložena v atmosféře nasycené vodní parou. Za několik dní se trubičkový prach změnil v mazlavou hmotu. Destičkový prach se (za několik týdnů) postupně změnil podobným způsobem, při čemž rozklad probíhal v soustředných kruzích směrem od trubičkového prachu. Destičkový prach tak změkkl, že se dal rozetřít mezi prsty.

Prach, který při rozkladu uvolňuje kysličníky dusíku v množství pozorovatelném okem, uvolňuje také určité malé množství tepla. Bylo to zjištěno v mikrokalorimetru Swietoslawského (Swietoslawski, Urbański, Calus a Rosiński, 1937). Pokud se však nezačnou hojně uvolňovat kysličníky dusíku, neprojeví se ani tepelný efekt.

Tyto výsledky se neshodují s výsledky stabilitní zkoušky ve "stříbrné nádobě". Při této zkoušce se určuje čas potřebný k vyvolání zřetelné exothermní reakce ve vzorku prachu zahříváném na 80 °C, která zvýší teplotu prachu o 2 °C nad teplotu obalu. Není vyloučeno, že exothermní reakce kterou uvádíme, je reakcí mezi kyselými zplodinami rozkladu prachu a sklem nádoby.

Dobrý prach musí snést tuto zkoušku nejméně 500 hodin. Bezprostředně před vzestupem teploty na 82 °C nebo až po něm se uvolňují kysličníky dusíku. Někdy dochází zakrátko po dosažení 82 °C k výbuchu. Bruin (1925) ohříval v Dewarově nádobě nitroglycerinový prach (typu balistitu) bez stabilisátoru na 95 °C a dostal tyto hodnoty:

Po uplynutí:	48 hodin	95 °C
	72	95,2 °C
	96	95,2 °C
	108	96,4 °C
	119	97,9 °C
	120	98,6 °C
	120,5	102,6 °C
	120,75	explose

Byl-li použitý prach promíšen centralitem II, stoupla jeho teplota po 26 denním zahřívání na 97,2 °C (přírůstek 2,2 °C) a potom postupně klesala.

**Silné zásady** stabilitu prachu zhoršují, jak už bylo dříve uvedeno. Kromě toho se zjistilo, že pyridin a jeho homology působí na nitrocelulosu a jiné dusičné estery destruktivně. Při zvýšené teplotě, (na př. 110 °C) způsobují intenzivní denitraci esterů, která může skončit výbuchem.

Po první světové válce byl studován vliv **mořské vody** na stabilitu prachu. Ukázalo se, že nitrocelulosový prach potopený za první světové války, neutrpěl několikaletým pobytem v mořské vodě na svém koloidním stavu ani na stabilitě. Z části je to způsobeno nízkou teplotou mořské vody v určité hloubce.

**Sluneční světlo** je jedním z činitelů, jež rozklad urychlují. Pokusy v tomto směru provedli D. Berthelot a Gaudechon (1911). Zjistili, že prachy obsahující různé druhy stabilisátorů se na světle chovají různě. Prach stabilisovaný amylalkoholem byl odolnější k působení světla než prach s difenylaminem. Prach stabilisovaný difenylaminem velmi rychle tmavne působením slunečního záření. Není pochyb o tom, že sluneční paprsky změny difenylaminu urychlují.

Před slunečním zářením musíme prach ve všech etapách výroby dobře chránit. Okna výrobních místností mají být obrácena na sever nebo zatemněna, po případě se mohou natřít ultramarinem.

## Zkoušení stability bezdýmného prachu

Většina stabilitních zkoušek bezdýmného prachu je založena na zahřívání vzorku prachu. Tím se buď iniciují, nebo urychlují již probíhající rozkladné procesy. Je jasné, že hodnota těchto zkoušek je relativní, poněvadž při zvýšené teplotě probíhají jiné reakce než za normálních skladovacích podmínek. Dlouholeté pokusy však dokázaly, že lze přesto najít určitou závislost mezi stabilitou prachu za různých teplot. Vieille uvádí, že hodinu trvající zahřívání vzorku prachu na 110 °C způsobuje stejný rozklad jako:

zahřívání po 24 hodin	na 75 °C
7 dní	na 60 °C
30 dní	na 40 °C

Stabilita prachu se zkouší buď **kvalitativními**, nebo **kvantitativními** methodami, v zásadě podobně jako u dusičných esterů. Kromě toho existují ještě stabilitní zkoušky, kterých se používá pouze pro bezdýmné prachy.

Jedna z kontrolních method, zavedených v závodech na výrobu bezdýmného prachu, je založena na tom, že se z každé partie prachu odebírají vzorky (v množství asi 500 g) a ukládají se do hermeticky uzavřených nádobek. Nádobky se ukládají do thermostatů, ve kterých se udržuje teplota 30-50 °C. Do nádobek se nad povrch prachu umístí reagenční papírek (na př. papírek zabarvený krystalovou violetí nebo rosanilinem). Papírek se postupně odbarvuje, uvolňují-li se kysličníky dusíku. Změna barvy tedy upozorňuje, že se prach z této šarže musí zvlášť zkoušet. Methody lze také použít ve skladištích prachu.

Podle jiné metody se kontroluje stabilita prachu tak, že se prach umístí ve speciálně konstruovaných skříních, připojených na odtaž a potrubí, a plyny vzniklé ve skříní se odvádějí trubičkou do nádoby s jodidem draselným a škrobem. Stopy kysličníku dusičitého, uvolněné z prachu, se prozradí zabarvením roztoku.

Kromě uvedených method, jimiž se zjišťuje postup rozkladu prachu, se povinně musí občas odebírat vzorky a zkoušet stabilita některou ze známých method. Nejprostší z nich jsou:

1. Abelova zkouška (zahřívání na teplotu 75-80 °C za přítomnosti jodoškrobového papírku).
2. Zkouška nitrocelulosových prachů při 134,5 °C; kysličníky dusíku se nesmějí začít vyvíjet dříve než za 40 minut a během 5 hodin působení tepla nesmí dojít k explozi.
3. Zkouška nitroglycerinových prachů při 120 °C (nitroglycerinové prachy nesnesou zahřívání při teplotě nad 120 °C). Požadavky jsou stejné jako u nitrocelulosových prachů: kysličníky dusíku se nesmějí objevit do 45 minut a během 5 hodin zahřívání nesmí prach explodovat.
4. Zkrácená zkouška zahřívání na 110 °C s modrým lakmusovým papírkem: papírek nesmí do 10 hodin zčervenat.
5. "Dlouhá" zkouška při 110 °C (Vieille, 1897) je založena na tom, že se vzorek prachu každodenně zahřívá (denně nejdéle 10 hodin), až modrý papírek zružoví. Mezi každodenními zkouškami se prach vždy 14 hodin větrá. Zkouška se přerušuje, když se barva papírku změní rychleji než za hodinu.

Průběh zkoušky je patrný z tohoto příkladu :

I. den	10 hodin	první zčervenání za 19 hodin
II. den	9 hodin	
III. den	7,5 hodiny	

IV. den	7,5 hodiny
n den	1 hodina
celkem	x hodin

Pro dobré prachy nemá být x menší než 70 hodin.

Kvantitativních zkoušek se ke kontrole skladovaného nebo vyráběného materiálu používá jen zřídka. Výjimkou je zkouška podle Bergmanna a Junka (1904), při které se titračně stanovuje množství kyselých produktů (přepočteno na NO), uvolněných z prachu. Zahříváním po 2 hodin na 132 °C se nemá uvolnit více než 2,5 cm<sup>3</sup> NO z 1 gramu prachu. Dalších kvantitativních zkoušek se používá převážně při výzkumných pracích.

## **Stabilisace bezdýmného prachu**

### **Stabilisace difenylaminem**

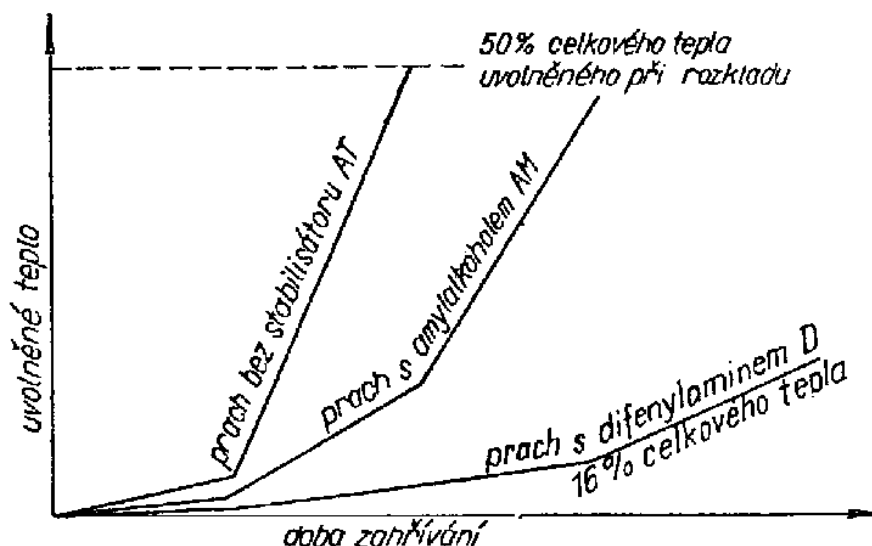
Značným pokrokem ve stabilisaci nitrocelulosového prachu bylo přidávání difenylaminu do čistého prachu, zavedené ke konci XIX. století v Rusku Nikolským a v Německu Alfredem Nobelem (1889). Používání difenylaminu do prachu bylo z počátku tajeno, ale již roku 1896 bylo ve Francii známo, že německý prach obsahuje difenylamin v množství asi 2 %. Ve Francii se soudilo, že difenylamin je příliš zásaditý a bude hydrolyzovat nitrocelulosu. Po katastrofě na obrněnci Liberté bylo rozhodnuto, použít difenylaminu jako stabilisátoru nitrocelulosového prachu. Srovnávacím studiem stability prachů bez stabilisátoru s amylalkoholem a s difenylaminem byly mezi jinými získány tyto výsledky:

Při teplotě 75 °C uvolňuje v suché atmosféře prach se 2 % difenylaminu 24krát méně plynů než prach s 8 % amylalkoholu, zahříváný stejnou dobu. Při teplotě 110 °C byla stabilita prachu s difenylaminem 2,5krát větší než stabilita prachu s amylalkoholem.

Prach s přísadou 1,5 % difenylaminu, zahříváný v suchém vzduchu na 75 °C, projevoval známky rozkladu teprve po 512 dnech, kdežto prach se 2 % difenylaminu daleko pomaleji (4krát i více) než prach s 8 % butanolu.

Berger (1912) stanovoval stupeň rozkladu prachu při 40 °C až 110 °C tak, že určoval spalné teplo čerstvého prachu (před zkouškou) a prachu částečně

rozloženého. Z rozdílu vypočítal teplo uvolněné při zahřívání. Tímto způsobem Berger prozkoumal chování prachu bez stabilisátoru (AT), prachu s butanolem a prachu D s difenylaminem. Dostal křivky (obr.101), na kterých jsou zlomy, charakterisující přechod od pomalého k prudkému rozkladu. Podle autorova, názoru se ve zlomech začíná prudký rozklad po počátečním údobí, které charakterisuje stabilitu prachu v závislosti na přidaném stabilisátoru.



**Obr. 101. Vliv přísady butanolu a difenylaminu na stabilitu nitrocelulosového prachu (podle Bergera)**

Jak se zjistilo, má difenylamin pouze slabě zásadité vlastnosti a nezpůsobuje hydrolysu nitrocelulosy. Při tom je dostatečně zásaditý, aby stačil vázat různé kyselé produkty, které vznikají rozkladem nečistot v nitrocelulose, oxidací rozpouštědel nebo dokonce rozkladem nitrocelulosy. Dále se zjistilo, že zásaditost difenylaminu může působit škodlivě na prach, jestliže obsah této látky v prachu překročí 5 %. Nejlepší stabilisace se dosáhne přísadou 1,0 až 2,5 % difenylaminu. Výsledky podrobných výzkumů vlivu obsahu difenylaminu a jiných rozpouštědel na stabilitu prachu jsou uvedeny dále.

Demougin a Landon (1934-1935) zkoumali při 110 °C stabilitu nitrocelulosového prachu, obsahujícího 1,02 až 7,8 % difenylaminu. Po 160 hodinách stanovili obsah dusíku v nitrocelulose, kterou isolovali z prachu (tab. 90). Ve vzorku, který na začátku obsahoval 7,8 % difenylaminu, se obsah difenylaminu po 180hodinovém zahřívání na 110 °C zmenšil o 1 %.

**Vliv obsahu difenylaminu na stabilitu nitrocelulosového prachu**

Doba zahřívání za teploty 100 °C	Obsah difenylaminu, %			
	1,02	2,2	3,75	7,8
	Obsah dusíku v nitrocelulose, %			
0 hodin (čerstvý prach)	12,82	12,89	12,76	12,58
160 hodin	11,89	13,01	11,14	10,13

Zvlášť nepříznivě může působit na balistické vlastnosti velký obsah difenylaminu v jemnozrnném (puškovém) prachu. Proto se ho do těchto prachů používá pouze 0,5-1,0 %, kdežto do dělových, pomalu hořících prachů se přidává 1,5 - 2,0 % difenylaminu.

Difenylamin se nehodí ke stabilisaci nitroglycerinových prachů, protože působí na nitroglycerin hydrolyticky. Difenylamin rozkládá také výše nitrované aromatické sloučeniny, jako je trinitrotoluen, a nemá se ho používat do prachů, které tyto sloučeniny obsahují.

Za válek se obsah difenylaminu v prachu snižoval na 0,5 % a dokonce na 0,25 %, neboť se počítalo s rychlou spotřebou. Tyto výrobky se musí zřetelně označovat (na př. přísadou červeného barviva), aby se mohly po válce důkladněji kontrolovat a rychle spotřebovat nebo dokonce zničit. Po první světové válce způsobilo skladování těchto prachů mnoho katastrof, jako na př. byla exploze ve varšavské Citadele (1924) a ve Witkowicích (1927) a v Bergeracu ve Francii (1928).

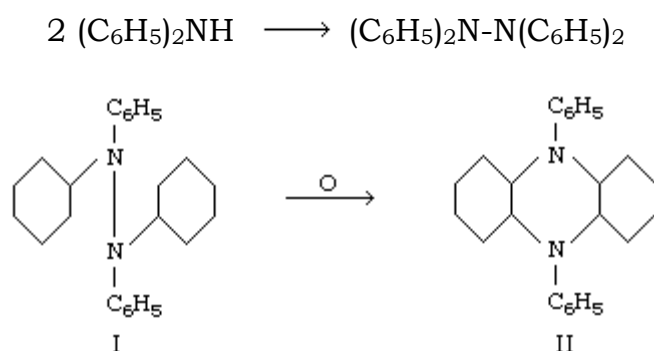
Kromě stabilisace má difenylamin také úlohu indikátoru oxidačních a rozkladných procesů v prachu. Bylo již dávno pozorováno, že prachy s difenylaminem nabývají za určitých podmínek různé barvy, od nazelenalé nebo namodralé po intenzivně modrou až černou, někdy též žlutou nebo hnědou:

1. Prach intenzivně zmodrá, obsahuje-li mnoho rozpouštědel a je-li vystaven horkému vzduchu, na př. při sušení za 50-60 °C. Práce Desmarouxovy, Marqueyrolovy a Muraourovy nebo Marqueyrolovy a Loriettovy (1924) ukázaly, že zvláštní význam má při tom tvorba peroxydů z etheru zbylého v prachu.

2. Modře se prach zabarví tehdy, obsahuje-li stopy kovu nebo stýká-li se s kovy, na př. s železem, mědí, zinkem atd. Stopy kovů obsažené v prachu, způsobují časem vznik modrých dvůrků okolo částic kovu. Někdy se objevuje modré zbarvení v místě styku prachu s kovem, např. u destiček a trubiček nasypaných do beden, které jsou vyloženy kovem.

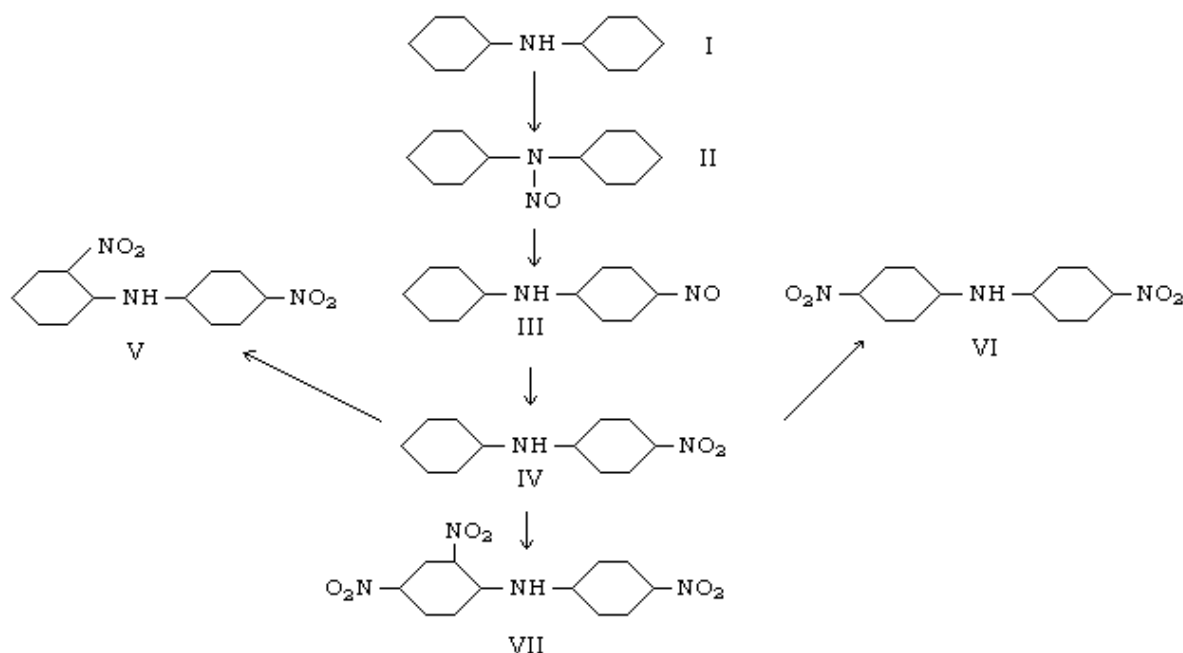
Temné zabarvení prachu nemusí být známkou rozkladu: Znamená pouze, že část difenylaminu se rozložila za vzniku nových produktů. Stabilita takového prachu je snížena a nevyhovuje zpravidla pro vojenské účely.

Ke zjištění, jak se mění difenylamin v prachu, bylo provedeno mnoho prací. Marqueyrol a Loriette uvádějí, že s oxidačními činidly, zejména s peroxydem z etheru, reaguje difenylamin za vzniku tetrafenylhydrazinu I a difenylfenazinu :



Podle názoru uvedených autorů způsobuje fenazin II tmavé zabarvení prachu.

Davis a Ashdown (1915) udávají, že difenylamin v prachu reaguje takto:



Z počátku vzniká N'-nitrosodifenylamin (II), který je, jak bylo pokusně zjištěno, stejně dobrým stabilisátorem jako samotný difenylamin. Žádná z uvedených látek prach intenzivně nebarví.

Davis a Ashdown navrhli způsoby dokazování těchto sloučenin v prachu. Alkoholický extrakt prachu se barví persíranem amonným modře, obsahuje-



li difenylamin. N-nitrosodifenylamin se persíranem nebarví vůbec. Intenzita barvy poskytovaná směsí obou závisí zřejmě jen na difenylaminu. N-nitrosodifenylamin se modře zabarvuje v kyselině sírové.

Jiná zkouška na N-nitrosodifenylamin je založena na reakci alkoholického roztoku zkoumané látky s  $\alpha$ -naftylaminem za tepla. Po krátkém zahřívání se objeví oranžové zabarvení. N-nitrososloučenina se minerálními kyselinami a tedy i kyselinou dusičnou, vznikající rozkladem, přesmykuje a dává *p*-nitrosodifenylamin III. Ten se snadno oxyduje na *p*-nitrodifenylamin IV. Dále mohou v prachu vznikat výše nitrované produkty - dinitroderiváty V a VI, jakož i trinitroderiváty VII. Davis a Ashdown skutečně také isolovali ze vzorku prachu (pyrokolodiového amerického prachu), který byl v uzavřené nádobě 240 dní při 65 °C, 2,4,4'-trinitrodifenylamin. Ke konci zahřívání se objevily hnědé kysličníky dusíku.

Obecně se předpokládá, že prach, ve kterém se difenylamin úplně přeměnil na N-nitrosodifenylamin, se ještě hodí pro skladování. Jakmile však N-nitrosodifenylamin zmizí a změní se v nitrosloučeniny, je nutné považovat prach za nevhodný ke skladování, poněvadž je zbaven stabilisátoru.

Prach, ve kterém vznikly nitroderiváty difenylaminu, je zbarven žlutočerveně až hnědě.

Podle Schroedera a ostatních (1949) ukazuje chromatografická analýsa produktů přeměny difenylaminu v nitrocelulosovém prachu na silikagelu, že difenylamin může reagovat dokonce až na hexanitrodifenylamin. Difenylamin se mění na nitroderiváty v množství od 1/2 do 2/3, ponechá-li se prach při 71 °C po 258 dní.

Stabilisátory, které měly nebo mají praktické použití, rozdělujeme na anorganické a organické.

### **Anorganické stabilisátory**

Již Abel (1867), vycházející z poznatku, že se nitrocelulosa snadno rozkládá v kyselém prostředí, navrhl přidávat do ní uhličitan sodný, aby neutralisoval kyselý rozkladný zplodinový nečistot prachu nebo i samotné nitrocelulosity a nitroglycerinu. Zjistilo se však, že obsah nad 2 % uhličitanu sodného v prachu je škodlivý a silně alkalickou reakcí působí nepříznivě na stabilitu.

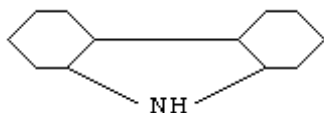
Bylo proto navrženo použít slaběji zásaditého **kyselého uhličitanu sodného** ( $\text{NaHCO}_3$ ). Zjistilo se, že přísada asi 1 % nemá zřetelný kladný ani záporný vliv na stabilitu nitrocelulosového prachu. Naproti tomu v nitroglycerinovém prachu, obsahujícím vaselinu, působí zřetelně kladně. Brunswig (1926) popisuje případy, kdy nitroglycerinový prach s vaselinou a  $\text{NaHCO}_3$  vydržel dvacetileté skladování bez známek rozkladu, kdežto stejný prach bez  $\text{NaHCO}_3$  jevil po 5 letech zřetelný rozklad, zakončený v několika případech samovznícením.

**Uhličitan vápenatý**, který se často přidává do nitrocelulosity ke konci stabilisace, má na stabilitu pozorovatelný vliv. Tento vliv se však projevuje teprve při použití velkého množství látky. Brunswig uvádí, že prach obsahující 0,1 %  $\text{CaCO}_3$  snese zahřívání na  $94\text{ }^\circ\text{C}$  v uzavřené nádobě po 4,5 hodiny; potom se uvolňují kysličníky dusíku a po 29 hodinách zahřívání činí ztráta na váze 19,7 %. Obsahuje-li stejný prach 6 %  $\text{CaCO}_3$ , způsobí zahřívání na  $94\text{ }^\circ\text{C}$  po 200 hodin váhovou ztrátu sotva 0,4 %. Zavádět tak velké množství neaktivního podílu je nevhodné, poněvadž to značně zhoršuje balistické vlastnosti prachu. Podobně jako uhličitan vápenatý působí i uhličitan hořečnatý.

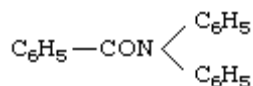
Do nejnovějších německých nitroglycerinových prachů, používaných za II. světové války, se přidával kysličník hořečnatý. Obsah 0,25 %  $\text{MgO}$  značně zlepšuje stabilitu prachu a usnadňuje lisování. Je to pravděpodobně nejúčinnější anorganický stabilisátor.

### Organické stabilisátory

Kromě difenylaminu se zkoušelo i použití mnoha jiných organických látek. Některé z nich, jako **anilin**, byly dočasně zavedeny hlavně za první světové války, kdy byl nedostatek difenylaminu. Ukázalo se však, že zásaditost anilinu je příliš velká a že anilin působí škodlivě na stabilitu prachu. Poměrně dobře se osvědčoval **karbazol**, který se strukturou podobá difenylaminu :



Marqueyrol (1928) publikoval výsledky patnáctiletých francouzských pokusů o srovnání různých stabilisátorů. Výsledky jsou sestaveny v tab. 91. Vedle amylalkoholu a difenylaminu se zkoušelo působení N-nitrosodifenylaminu (difenylnitrosaminu), karbazolu, difenylbenzamidů a nitronaftalenu i naftalenu.



Prach byl uložen při teplotě 40, 60 a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Pokus byl přerušen, když prach jevil intenzivní rozklad za vývoje kysličníků dusíku.

Výrazně stabilisují prach netěkavá rozpouštědla, jako je kafr a butylftalát. Zvláště účinná jsou ta, jež obsahují dusík: deriváty močoviny (centrality, akardit) a deriváty urethanu.

**Účinnost různých organických stabilisátorů**

Doba expozice (dny) při 40 °C	0	387	843	1174	2991	3954	4016
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
Bez stabilisátoru	12,63		12,48	9,25	-	-	-
2 % amylalkoholu	12,65		12,43	12,55	12,46	-	10,81
8 % amylalkoholu	12,60		12,46	12,57	12,44	-	12,40
1 % difenylaminu	12,60		12,48	12,58	12,57	-	12,58
2 % difenylaminu	12,48		12,40	12,46	12,47	-	12,52
5 % difenylaminu	12,52	12,59	-	-	-	12,36	-
10 % difenylaminu	12,52	12,45	12,4	-	-	-	-

Doba expozice (dny) při 60 °C	0	146	295	347	1059	2267	3935
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
Bez stabilisátoru	12,63	9,15	-	-	-	-	-
2 % amylalkoholu	12,65	12,35	-	9,2	-	-	-
8 % amylalkoholu	12,60	12,34	-	12,41	10,0	-	-
1 % difenylaminu	12,60	12,36	-	12,51	-	-	-
2 % difenylaminu	12,48	12,27	-	12,41	-	-	-
5 % difenylaminu	12,52	-	12,26	-	-	-	11,62
10 % difenylaminu	12,52	-	12,03	-	-	-	10,82

Doba expozice (dny) při 75 °C	0	86	231	312	516	652	667
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
2 % amylalkoholu	12,71	11,37	-	-	-	-	-
1 % difenylaminu	12,60	12,26	-	12,39	11,94	-	-
2 % difenylaminu	12,48	12,18	-	12,40	-	12,02	-
5 % difenylaminu	12,52	-	12,06	-	-	-	11,65
10 % difenylaminu	12,52	-	11,52	-	-	-	11,00

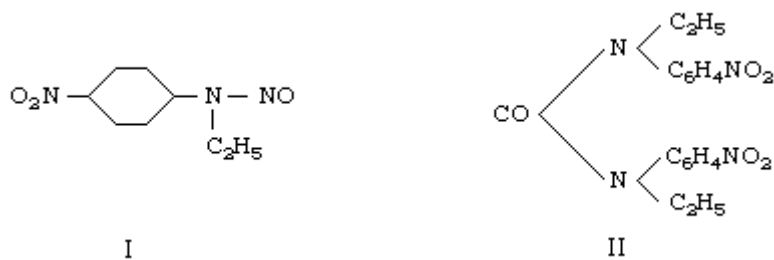
Doba expozice (dny) při 75 °C	0	55	146	132	419	493	
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
1 % difenylaminu	12,54	12,38	12,41	12,46	12,36	12,40	12,14
2 % difenylaminu	12,51	12,61	12,41	12,42	12,36	10,73	-
10 % difenylaminu	12,61	12,22	12,15	12,07	11,93	11,72	11,53

Doba expozice (dny) při 75 °C	0	60	85	108	197	377	633
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
2 % amylalkoholu	12,57	12,44	12,31	-	-	-	-
1,25 % karbazolu	12,55	12,47	-	12,46	11,46	-	-
10 % karbazolu	12,53	12,43	-	12,37	12,40	12,07	11,90

Doba expozice (dny) při 75 °C	0	31	50	62	87	227	556
Stabilisátor	Obsah dusíku v prachu, %						
1,5 % difenylbenzamidů	12,52	12,47	11,65	-	-	-	-
10 % difenylbenzamidů	12,52	12,40	-	-	12,53	-	-
1,5 % mononitronaftalenu	12,66	12,50	-	-	-	-	-
10 % mononitronaftalenu	12,64	12,40	-	12,07	-	-	-
1,5 % naftalenu	12,66	12,52	12,19	-	-	-	-
10 % naftalenu	12,63	12,46	-	-	-	12,46	12,52

Zjistilo se, že se při rozkladu centrality nitrují za vzniku nitroderivátů, v nichž jsou nitroskupiny zřejmě vázány na aromatická jádra. Lecorché a Jovinet (1928) zjistili, že se centralit v nitroglycerinovém prachu bez těkavého rozpouštědla mění jak na sloučeniny těkající s vodní parou, tak i na sloučeniny netěkavé.

Těkavé podíly jsou složeny hlavně z *p*-nitrofenylethylnitrosaminu I a netěkavé podíly z dinitrodifenyl-diethylmočoviny.



Stabilisačně působí také vazelina (přidávaná do nitroglycerinových prachů typu korditu), ricinový olej a kalafuna.

Brunswig (1926) uvádí za použití tzv. ztrátového koeficientu jako stabilitního kritéria relativní hodnoty shrnuté v tab. 92. Ztrátový koeficient definuje jako ztrátu na váze za jednotku času  $\Delta m/\Delta t$ . Pro prach složený z 10 dílů prachové nitrocelulosity a 8 dílů nitroglycerinu, připravený acetonem jako pomocným rozpouštědlem, naměřil při 110 °C tyto hodnoty koeficientu  $\Delta m/\Delta t$ :

Tabulka 92

Druh stabilisátoru	Množství stabilisátoru, díly	$\Delta m/\Delta t$
Bez stabilisátoru	-	0,77 - 1,05
Vaselina	0,8	0,31
Kalafuna	0,8	0,30
Centralit	0,8	0,28

Soustavné výzkumy Urbaňského, Kwiatkowského a Miladowského (1937) ukázaly, že přísada aromatických nitrosloučenin podstatně zvětšuje stabilitu nitrocelulosity a nitrocelulosového prachu.

Např. nitrocelulosa s obsahem dusíku 13,4 %, která po 5 hodinách tepelné expozice při 120 °C dá výluh o pH = 2,28, dá za týchž podmínek po přidání 9,1 % *p*-nitrotoluenu výluh o pH = 2,98; při přidavku 9,1 % 2,4-dinitrotoluenu je pH výluhu 3,17 a s 9,1 %  $\alpha$ -trinitrotoluenu je pH výluhu 3,34.

Stejně vzorky čisté nitrocelulosity, zahříváné za konstantního objemu (zkouška Tallianiho), měly při 134,5 °C tlak plyných zplodin 100 mm Hg za 32,5 minuty. Stejného tlaku bylo dosaženo za 44,5 minuty, obsahoval-li vzorek přísadu 9,1 % *p*-nitrotoluenu, nebo za 48,5 minuty obsahoval-li 9,1 % 2,4-dinitrotoluenu, a za 52,5 minuty, obsahoval-li 9,1 %  $\alpha$ -trinitrotoluenu (na stabilitu druhé složky prachu - nitroglycerinu - nemají tyto nitrosloučeniny zřetelný vliv).

Stabilizační působení nitronaftalenu charakterisují hodnoty uvedené v tab. 89. Stabilizačně působí také dinitronaftaleny a trinitronaftaleny. Naproti tomu nitraminy, jako je tetryl, stabilitu prachů zhoršují.

### **Zdánlivé stabilisátory**

Známe látky, jejichž přítomnost stabilisuje prach pouze zdánlivě, protože maskuje negativní výsledek některých zkoušek stability. K těmto látkám patří chlorid rtuťnatý (sublimát). Sell (1888) navrhl přidávat sublimát do nitrocelulosity, aby se zabránilo bujení plísní ve vlhké nitrocelulose. Zkoušky čistoty a dokonalosti stabilisace nitrocelulosity, obsahující sublimát, měly nečekaný výsledek. Ani nejhůře vystabilisovaná nitrocelulosa nezpůsobovala změnu jodoškrobového papírku při Abelově zkoušce. Po určitou dobu bylo přidávání sublimátu do prachoviny v množství 0,02 - 0,03 % a pro prach do tropů 0,05 % obecně přijato a užíváno. Zpomalilo to na mnoho let hledání skutečných stabilisátorů prachu. Jak se zjistilo, sublimát s nitrocelulosou

částečně redukuje a při tepelné zkoušce (obvyklá teplota 65 - 82 °C) rtuť těká a slučuje se s jodem jodoškrobového papírku, uvolněným kysličníky dusíku, a vzniká bezbarvý jodid rtuťnatý.

Pokusy ukázaly, že stačí minimální množství rtuťových par v atmosféře, aby odbarvily modrý papírek, zabarvený reakcí jodu se škrobem. Na př. při zahřívání směsi 0,2 g dusičnanu barnatého s 0,8 mg rtuti na teplotu 80 °C nastane okamžité odbarvení.

## VÝROBA BEZDÝMNÉHO PRACHU

### Nitrocelulosové prachy

Způsobů výroby prachu je tolik, že je zde nemůžeme všechny uvádět. Technologické procesy při výrobě nitrocelulosového prachu, které budou v dalším textu popsány, jsou pouze příkladem typických metod. Těchto metod se používá nebo používalo v praxi, ale jsou možné i určité menší odchylky od nich. Autor podle možnosti vysvětluje odlišnosti výrobních postupů v jednotlivých zemích.

Nitrocelulosové prachy rozdělujeme na prachy polokoloidní, vyráběné za pomoci rozpouštědla, a na prachy typu Schultzeho, vyráběné bez rozpouštědla. Nitrocelulosové prachy bez rozpouštědla nemají větší význam a jejich použití je omezené. Výrobu proto probereme jen zběžně.

Polokoloidní nitrocelulosové prachy jsou vedle nitroglycerinových prachů bez těkavých rozpouštědel nejdůležitějším druhem bezdýmného prachu.

Mají v každé zemi svou spotřební značku. V SSSR (Gorst, 1949) se puškové prachy označují písmenem *B* ("V" - od slova "vintovka"), za kterým následuje označení střely, na př. *BA* (prach pro lehkou střelu), *BT* (prach pro těžkou střelu). Prachy trubičkové a víceděrové pro pozemní dělostřelectvo se označují zlomky. V čitateli je tloušťka stěn prachu v desetinách milimetru a ve jmenovateli počet děr. Např. *10/1 TP* znamená trubičkový prach se stěnami o tloušťce 1 mm, s jednou dírou. Podobně *9/7 TP* označuje sedmiděrový prach s tloušťkou stěn 0,9 mm.

Prachy námořního a pobřežního dělostřelectva se označují také zlomkem, ale číselník znamená ráži v milimetrech a jmenovatel délku vrtané části hlavně v rážích. Na př. *75/50* je prach do děla ráže 75 mm s délkou 50 ráží. Nakonec se uvádí číslo šarže prachu, rok výroby a znak závodu; např. *2/49 Φ* znamená druhá šarže, vyrobená roku 1949 v závodě F.

V anglosaských zemích se nitrocelulosové prachy označují obecným názvem prachy "s jednou základní složkou" (single base powder), tj. jako prachy vyrobené z jedné výbušné složky.

Ve Francii se destičkový (páskový) nitrocelulosový prach označuje písmenem *B* a dalšími písmeny, určujícími účel prachu: Např. *BF* je puškový prach (Fusil), *BnF* novější puškový prach (nouveau), *BFP* progresivní puškový prach, *BC* prach pro polní děla (campagne) *BSP* prach do obléhacích a polních děl (siège et place). Konečně prachy pro pozemní dělostřelectvo se označují písmeny *BG* s číslem označujícím ráži, na př. *BG<sub>4</sub>*, *BG<sub>2</sub>* atd. Prachy pro námořní dělostřelectvo se označují písmeny *BM* s číslem označujícím ráži:

<i>BM<sub>5</sub></i>	až <i>BM<sub>7</sub></i>	pro ráži 100 a 138,6 mm
<i>BM<sub>5</sub></i>	až <i>BM<sub>9</sub></i>	pro ráži 164,7 mm
<i>BM<sub>9</sub></i>	až <i>BM<sub>10</sub></i>	pro ráži 194 mm
<i>BM<sub>7</sub></i>	až <i>BM<sub>13</sub></i>	pro ráži 240 a 274,4
<i>BM<sub>13</sub></i>	až <i>BM<sub>17</sub></i>	pro ráži 305 mm
<i>BM<sub>13</sub></i>	až <i>BM<sub>19</sub></i>	pro ráži 340 mm

Další písmena označují použitý stabilisátor a připojené číslo značí jeho množství, na př. *BM<sub>7</sub> AM<sub>8</sub>* označuje prach *BM<sub>7</sub>*, stabilisovaný 8 % amylalkoholu, a *BSP D 1,5* znamená prach *BSP*, stabilisovaný přísadou 1,5 % difenylaminu. Prach *BM<sub>5</sub>* je spíše tenký - lisuje se matricí asi 2,3 mm. Prach *BM<sub>17</sub>* se lisuje matricí asi 7,5 mm.

V Německu se pro nitrocelulosové prachy používalo tohoto označení:

*SP* - destičkový puškový prach

*Gesch. Bl. P.* (Geschütz Blattchenpulver) - destičkový prach pro děla 8,8 mm,

*Gr. Bl. P. 03* (Grobes Blattchenpulver) - destičkový dělový prach pro ráže 15 a 21 cm,

*RG 96* - trubičkový prach do děl 127 mm

*RP 05* - trubičkový prach do děl 127 mm

*RP 97 a 99* - trubičkový prach do děl 10 cm

*RP 07* - trubičkový prach do děl 13 cm

*Man RP* (Manöver - Ringpulver) - destičkový prach (kotoučkový) do polních děl.

## Odvodňování nitrocelulosity

Z bezpečnostních důvodů se nitrocelulosa dopravuje do továren na bezdýmné prachy vlhká. Před částečnou želatinací směsí alkoholu s etherem se z ní však musí voda odstranit, protože by narušovala želatinační proces.

Jen v řídkých případech se voda odstraňuje sušením (výroba korditu). Je to totiž příliš nebezpečná operace vzhledem k velké citlivosti suché nitrocelulosity ke tření, nárazu a elektrostatickému výboji. Zvláště nebezpečný je prach suché nitrocelulosity, rozptýlený ve vzduchu nebo rozsypaný po podlaze, na kaloriferech atd. Sušení vlhké nitrocelulosity bylo již příčinou mnoha neštěstí.

Při výrobě nitrocelulosových prachů se voda z nitrocelulosity vypírá alkoholem. Tento způsob navrhl Mendělejev (1890), Zacharov (1892) a ve stejné době Lundholm a Sayers. Přes svou jednoduchost je odvodňování v podstatě komplikovaný proces. Na jeho průběh má vliv rozpustnost nitrocelulosity v alkoholu a snadnost botnání nitrocelulosity alkoholem. Obvykle je odvodňování alkoholem tím snazší, čím méně se nitrocelulosa v alkoholu rozpouští. Poněvadž rozpustnost nitrocelulosity závisí především na obsahu dusíku, je u výše nitrovaných druhů nitrocelulosity odvodňování snadnější.

Výhodou odvodňování nitrocelulosity alkoholem je to, že v ní může zůstat část alkoholu, který je vlastně zároveň prvním podílem použitého rozpouštědla. Množství zbylého alkoholu nezávisí jen na tlaku v lisu, ale také na druhu zpracovávané nitrocelulosity. Zbývá ho v materiálu více, jde-li o níže nitrovaný produkt. Nitrocelulosa z dřevné celulosity botná v alkoholu snadněji než nitrocelulosa z bavlny. Proto nitrocelulosa z dřevné celulosity zadržuje více alkoholu a také více vody.

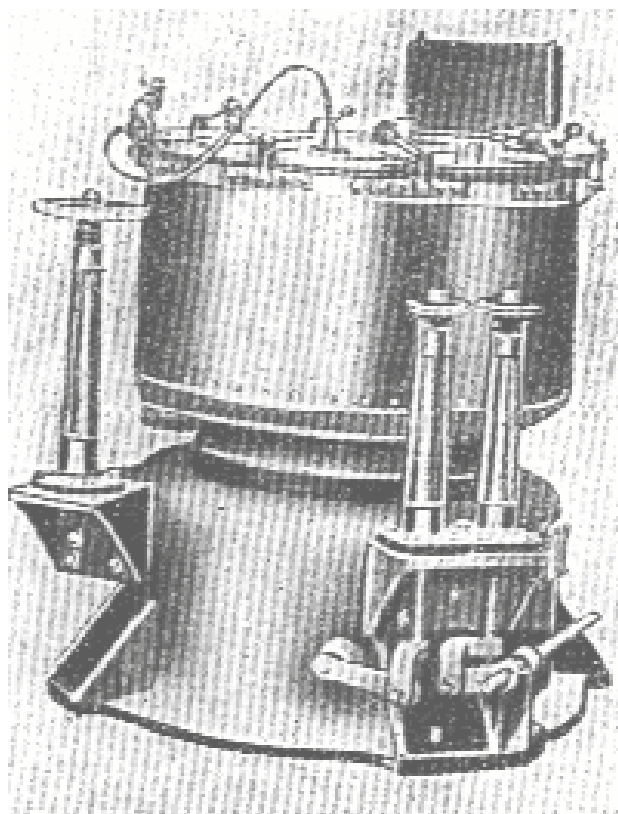
Podstatou odvodňování je především vypírání vody alkoholem. Protože odstraňování vody není dokonalé, mísí se alkohol částečně s vodou. Kromě toho zůstane část vody adsorbována nitrocelulosou a neodstraní se, čímž dojde k dalšímu zředění alkoholu. Další dávky alkoholu tento zředěný alkohol vypírají, z části se mísí se zředěným zbytkem v nitrocelulose, tato nová směs je vytlačována novým alkoholem, atd. O tomto průběhu odvodňování svědčí nejlépe změny koncentrace alkoholu v kapalině vytékající z odvodňovacího aparátu.

Jak se zjistilo, má vypírání nitrocelulosity alkoholem ještě další účel. Rozpouští se jím a odstraňují produkty hluboké degradace, které jsou převážně málo stabilní (Berl, Delpy, 1913). Je tedy odvodňování nitrocelulosity alkoholem zároveň dodatečnou stabilisací.

Podrobný průběh operace, její trvání i změny koncentrace alkoholu závisí ve značné míře na odvodňovací aparatuře. Na zařízení závisí i ekonomičnost využití alkoholu, protože jeho konstrukce má vliv na podrobnosti procesů.

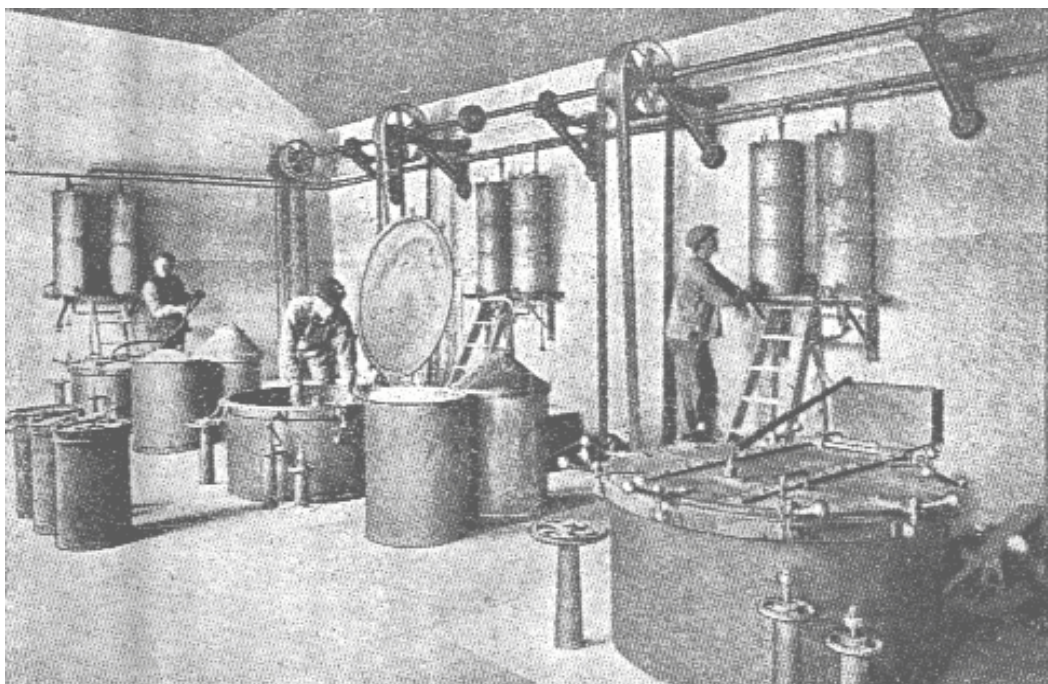


**Odvodňování v odstředivkách.** Nejjednodušší způsob odvodňování je založen na použití odstředivek. Lze použít odstředivek různých typů, např. cukrovarských s mechanickým pohonem, jejichž kapacita bývá obvykle 30 kg nitrocelulosity (počítáno na váhu suché nitrocelulosity). Mechanický pohon je určitým nebezpečím, dostane-li se dovnitř nitrocelulosa ovlhčená pouze alkoholem, který velmi snadno vysychá.



**Obr. 102. Odstředivka na odvodňování nitrocelulosity alkoholem**

Proto byly zkonstruovány speciální odstředivky poháněné vodní turbínou (obr.102 a 103). Jejich rotor může mít 1000 -1200 ot/min nebo méně (500 až 600 ot/min). Při napouštění alkoholu se doporučuje používat menšího počtu otáček a teprve potom odstraňovat kapalinu při rychlejším chodu odstředivky. Na konstrukci rotoru uvedené odstředivky je charakteristické to, že vnitřní stěna je děrovaná a usazená centricky ve vnějším koši. Prostor mezi vnějším košem a vnitřním válcem se vykládá tlustou filtrační plachetkou. Prostor obložený plátnem se naplní vlhkou nitrocelulosou v množství 60 kg (suché hmoty). Plátno má funkci filtru a udržuje zároveň nitrocelulosu v rotoru.



**Obr. 103. Celkový pohled na odstředivkovou stanici pro odvodňování nitrocelulosy (Bofors Nobelkrut, Švédsko)**

Po naplnění vlhkou nitrocelulosou se odstředivka uzavře víkem pomoci šroubů, pohon se zapne na menší počet otáček a zvláštním otvorem ve víku se vsune trubka přivádějící alkohol do prostoru mezi vnitřní a vnější děrovanou stěnou. Potrubí je opatřeno četnými otvory směrem ke vnější straně rotoru. Z počátku se napouští 80 %ní alkohol z předešlého odvodňování a potom se rotor odstředivky spustí na větší počet otáček, aby se odstranila část vody a alkoholu. Napouštění alkoholu se několikrát opakuje, při čemž se doporučuje vždy nejprve zmenšit a po napuštění zvětšit počet otáček. Jakmile obsah alkoholu v odtékající kapalině vzroste na 60 %, zavádí se čerstvý 96 %ní alkohol. Proces se 2 - 3krát opakuje methodou již popsanou, až koncentrace alkoholu v odpadající kapalině dostoupí 92 %. Množství alkoholu přiváděného najednou do odstředivky se pro dané zařízení určuje empiricky.

Při práci v popsané odstředivce s náplní 60 kg se obvykle používá těchto dávek alkoholu :

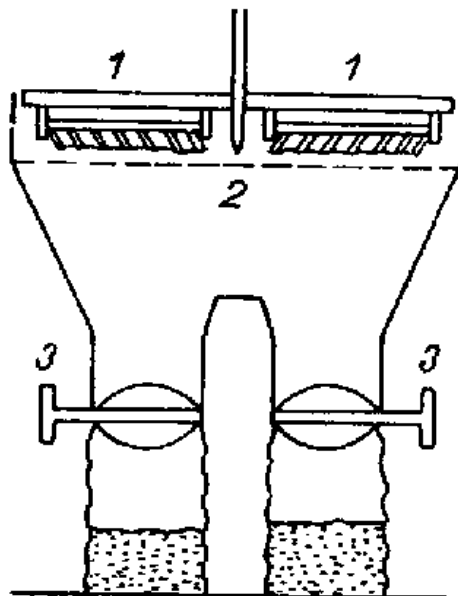
- I asi 40 l 80 %ního alkoholu
- II asi 40 l 80 %ního alkoholu
- III asi 30 l 95 %ního alkoholu
- IV asi 30 l 95 %ního alkoholu

Nitrocelulosa se potom odstředí na určený obsah alkoholu. Odvodňování jedné šarže nitrocelulosy trvá hodinu.

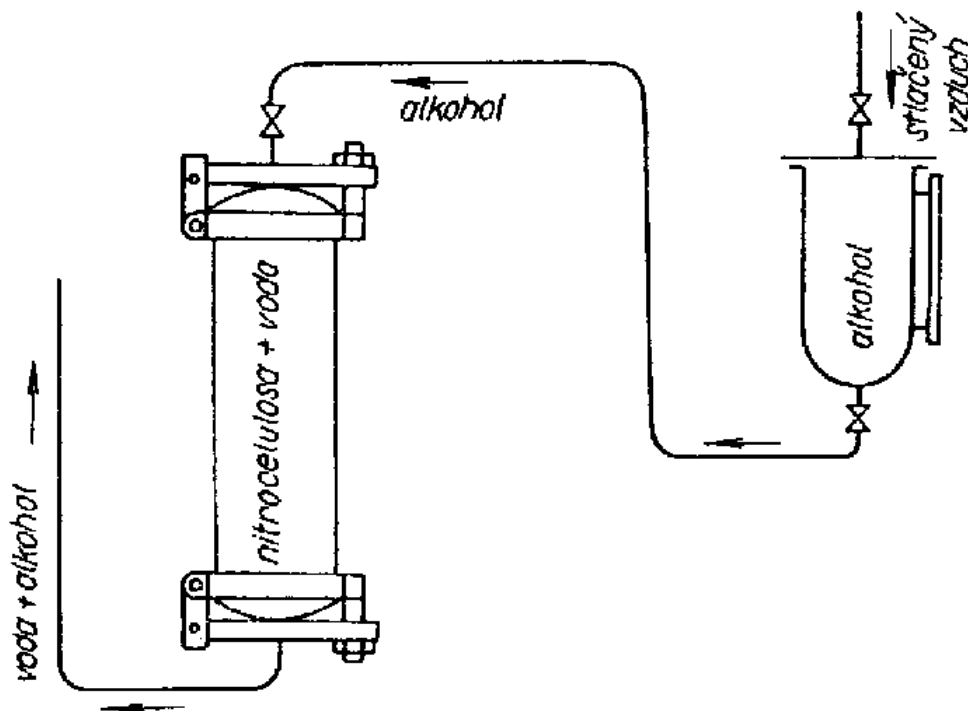
Pro lepší využití se 60 %ní až 70 %ní alkohol sbírá a odesílá se k rektifikaci; 80 %ní alkohol se jímá odděleně a používá se ho vždy při odvodňování další šarže nitrocelulosity. Na 100 kg odvodněné nitrocelulosity se spotřebuje 125 l 95 %ního alkoholu. Z toho 30 - 35 l zůstane v nitrocelulose a asi 90 l se regeneruje rektifikací.

V nitrocelulose zůstane po odvodnění 30 - 35 % alkoholu, jehož se potom využívá jako části rozpouštědla. Konečné odstředění musí trvat dostatečně dlouho, aby nebyl obsah alkoholu příliš velký. Bylo zjištěno, že některé druhy nitrocelulosity (na př. dřevná celulóza) se odstřeďují obtížněji. Přebytek alkoholu se z nich dá jen nesnadno odstranit. V těchto případech se musí odstřeďovat déle. Je-li přesto obsah alkoholu v nitrocelulose příliš velký, použije se buď při následujícím rozpouštění více rozpouštědla, nebo se změní složení rozpouštědla přidáním většího množství alkoholu.

Odstředěná nitrocelulóza se z odstředivky vyjímá společně s plátnem. Protože však plátno při odstřeďování pevně přilne ke stěnám vnějšího koše rotoru, musí se někdy použít hliníkových lopatek k uvolnění materiálu. Vybraná, nitrocelulóza se váží a stanoví se v ní obsah alkoholu (váha suché látky byla známa). Nitrocelulóza se dřevěnou palicí rozbije na kousky a ukládá se do válcových plechovek z pozinkovaného ocelového plechu. Obsah plechovky je asi 20 kg nitrocelulosity (na suchou látku).



**Obr.104. Schema Nussbaumerova zařízení na roztírání nitrocelulosity před odvodněním**

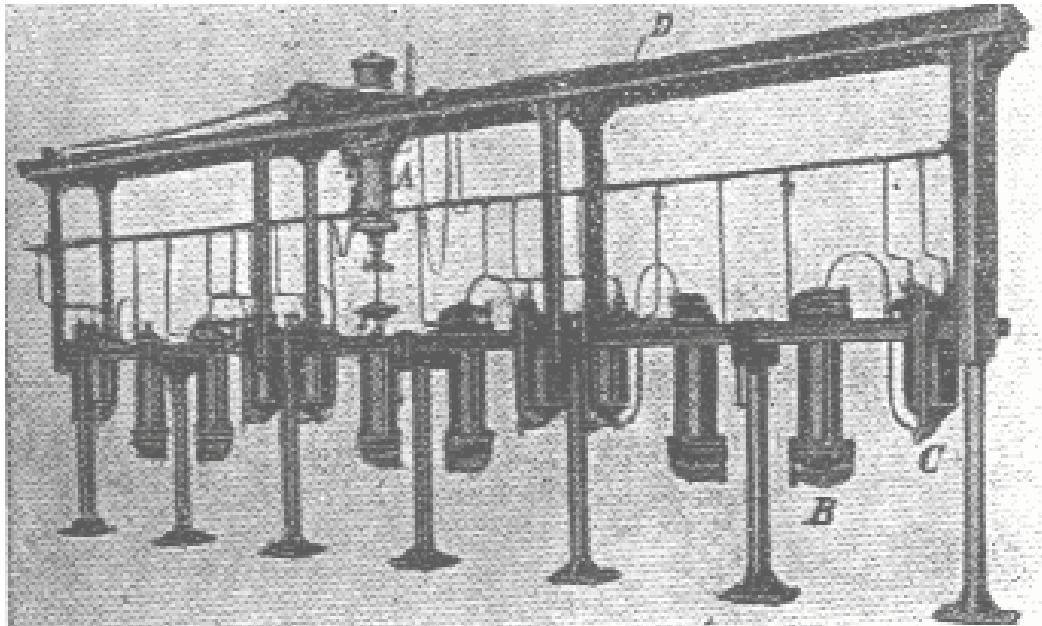


**Obr. 105. Schema pneumatického lisu (tlakového difusoru) na odvodňování nitrocelulosy alkoholem**

Nitrocelulosa, která se vnáší do odstředivky, bývá zhrudkovaná nebo dokonce slisovaná (z transportních beden). Aby se zajistilo rovnoměrné zpracování, doporučuje se před vnesením do odstředivky protřít nitrocelulosu přes síto. Protírá se buď ručně, nebo mechanicky mosazným sítem s velikostí ok 1-2 cm. Ručně se protírá buď přímo rukama, nebo dřevěnými lopatkami. K mechanickému protírání lze použít Nussbaumerova přístroje (obr. 104). V tomto zařízení se škrabáky 1, uložené na horizontálním hřídeli, otáčejí okolo svislého hřídele, který je pružinami přitisknut na síto 2 (z mosazného nebo hliníkového drátu). Otočnými záklopkami 3 se rozetřenou nitrocelulosou plní pytle.

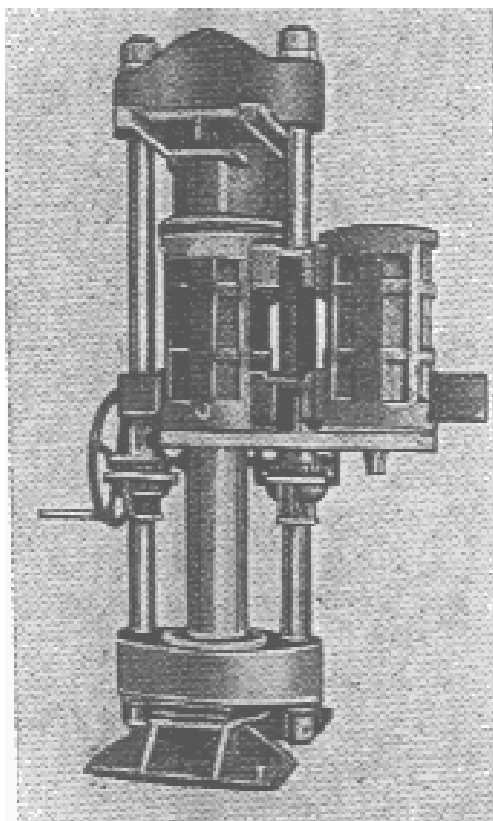
**Odvodňování v lisech.** Při dalších způsobu odvodňování nitrocelulosy se používá pneumatických difusorů nebo hydraulických lisů. Odvodňování v pneumatických lisech (difusorech) (obr. 105) spočívá v tom, že se nádoba (válec) lisu naplní vlhkou prachovou nitrocelulosou ze zásobníku tlakem 5 - 8 at. Nádoba se potom uzavře a stlačeným vzduchem (5-8 at) se do ní shora tlačí alkohol. Spodem odtéká nejprve voda a potom zředěný a nakonec koncentrovaný ethanol. Na obr. 106 je znázorněn pohled na baterii difusorů.

Po odvodnění obsahuje nitrocelulosa v difusoru 50 % alkoholu. Tento obsah je příliš velký, a proto se po vyjmutí z nádoby nitrocelulosa dodatečně lisuje v hydraulickém lisu (tlakem 100 - 200 kg/cm<sup>2</sup>, obr. 107). Tím se obsah alkoholu zmenší na 30-35 %. Popsaná metoda vyžaduje nákladné zařízení a početnou obsluhu a trvá déle než odvodňování v odstředivkách nebo hydraulických lisech.



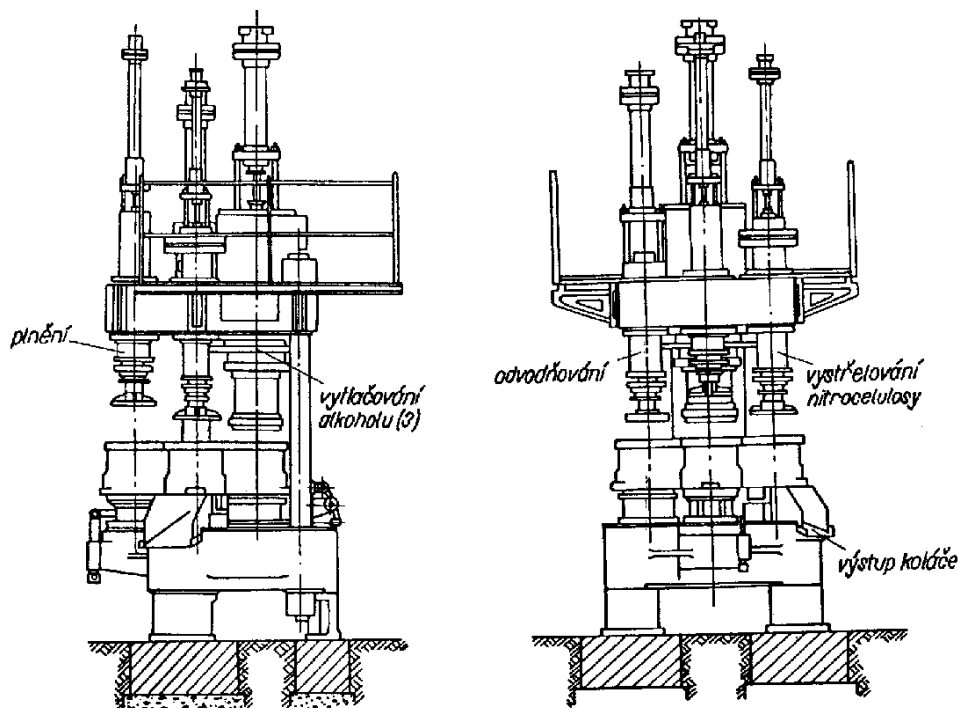
**Obr. 106. Skupina tlakových difusorů**

Nejmodernější je odvodňování na **hydraulických lisech**. Lisy systému Champigneul (obr. 108) mají čtyři revolverovým způsobem uspořádané nádoby a čtyři písty v polohách odpovídajících nádobám. Trny se mohou pohybovat ve svislém směru. Jednotlivé trny vykonávají specialisované úkony současně s ostatními. Nádoby se otáčejí a postupně procházejí jednotlivými pracovními úkony. Funkce lisu je patrná ze schematu na obr. 109. Uložení lisovacích nádob je viditelné na řezu I. Na řezu II jsou uspořádány všechny čtyři nádoby i s pohyblivými a nepohyblivými písty (nákres řezů rovinami  $AOB'OA'OB$ ) v jedné rovině. Jak vidíme, jsou průměry pístnic jednotlivých pístů různé. To je důležité proto, že čím větší je průměr pístnice (průměr pístu v hydraulické kapalině), tím větší je tlak na celý píst. Dno lisovacích nádob je tvořeno nepohyblivými písty s krátkým osazením na hlavě.

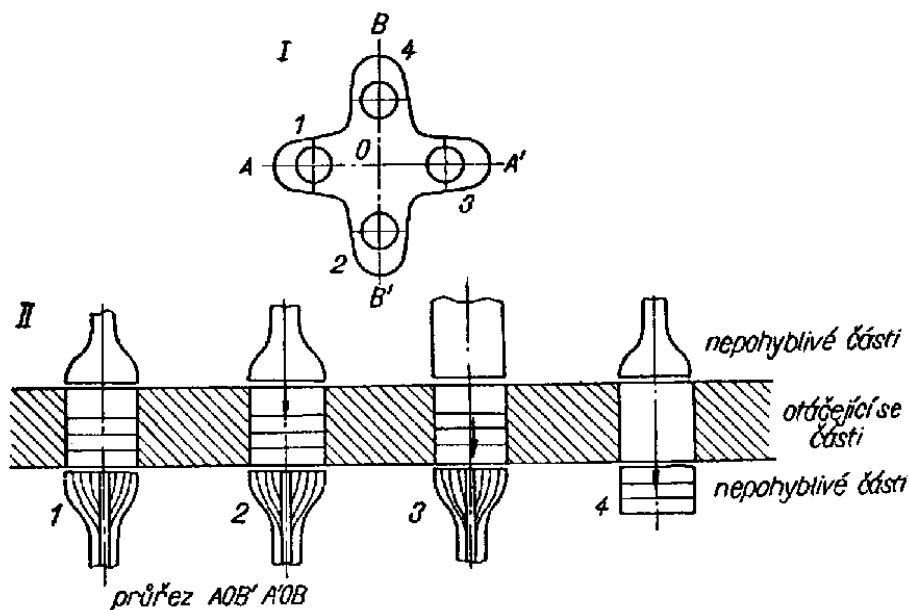


**Obr. 107. Hydraulický lis na vytěšňování lihu z nitrocelulosy**

Postup je tento : Do nádoby v poloze *1* se shora vkládá na dno mosazná síťka a kruhové plátno. Potom se rovněž shora nasype vlhká nitrocelulosa v množství 20 kg (suché látky). Obvykle používané druhy nitrocelulosy (NC<sub>1</sub>, NC<sub>2</sub> nebo BP) se nasypávají střídavě, čímž nastává už jakési počáteční smíšení (dolní a horní vrstva se utvoří z druhu, kterého je nejvíce). V nádobě udržuje nitrocelulosu spodní píst. Horní píst se zvedne a pak spouští a tím se nasypávaná nitrocelulosa pěčuje.



**Obr. 108. Hydraulický lis systému Champigneul pro odvodňování nitrocelulosy**



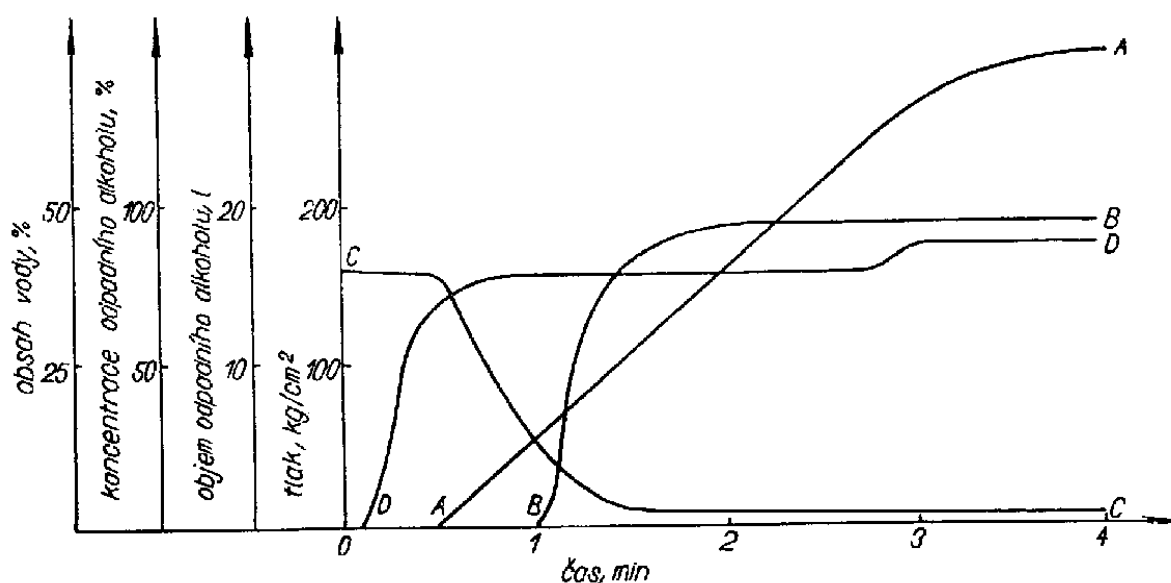
**Obr. 109. Schema činnosti čtyř nádob odvodňovacího lisu**

Do spodního konce náplně nitrocelulosy se zamáčkne plátno i mosazné sítko. Píst působí tlakem 25 - 50 kg/cm<sup>2</sup>.

Po naplnění nádoby v poloze 1 se ramena s lisovacími nádobami otočí o 90°. Nádoba 1 se dostane do polohy 2. Dno je zde tvořeno pístem, ve kterém jsou odvodňovací kanálky pro vodu a alkohol. Na vrstvu slisované nitrocelulosy se napustí 20 l alkoholu (95-96 %ního, rektifikovaného) a horní píst jej tlakem 50-100 kg/cm<sup>2</sup> protlačuje vrstvou nitrocelulosy. Spodními

kanály postupně vytéká voda a velmi zředěný a později koncentrovanější alkohol.

Jakmile se pohyblivý píst dotkne vrstvy nitrocelulosity, tedy po protlačení alkoholu, zvedne se a ramena s nádobami se otočí o 90°. Popisovaná nádoba zaujme polohu 3. Dno nádoby je rovněž tvořeno pístem s kanálky pro odvádění lihu. Horní píst má v poloze 3 největší průměr pístnice a může vyvinout tlak 200-300 kg/cm<sup>2</sup>. Dosahuje se jím vymačkání alkoholu na 30 - 35 %. Po zvednutí horního a spuštění dolního pístu se ramena opět otočí o 90°. Nádoba se dostává do polohy 4 a v této poloze se horním pístem "vystřelují" koláče odvodněné nitrocelulosity.



**Obr. 110. Průběh odvodňování nitrocelulosity v Champigneulově lisu (poloha válce 2)**

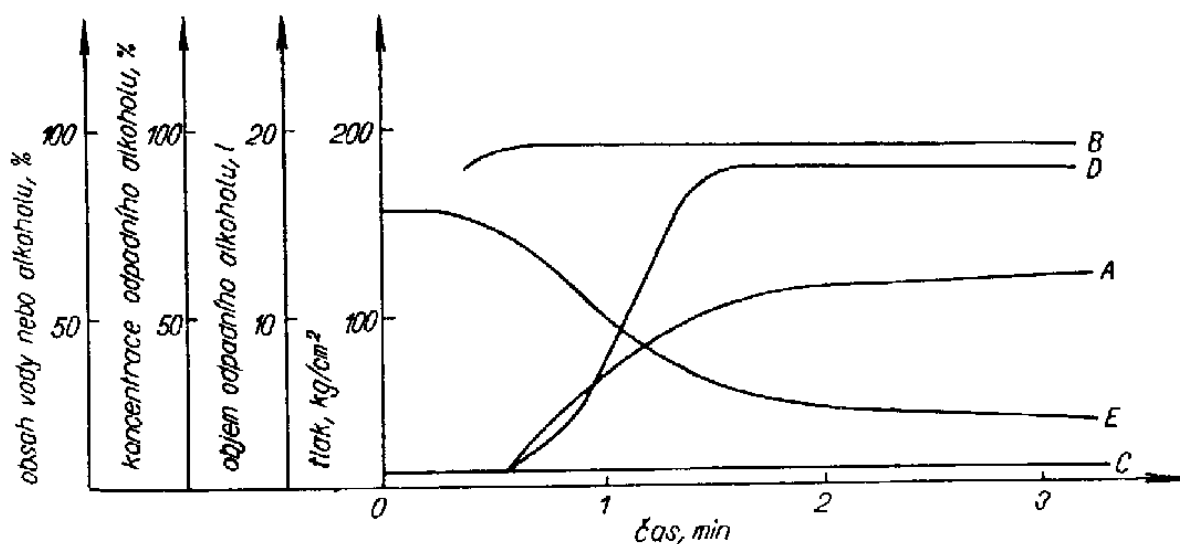
Z koláče se odstraní plátno a mosazná síťka a potom se koláče dřevěnou palicí rozdrobí a rychle protřou hrubým mosazným sítem s oky 1-2 cm. Protřená nitrocelulosa se váží, aby se mohl určit obsah alkoholu. Plátěné kolečko a síťka se opět zakládá na dno lisovací nádoby v poloze 1 před plněním nitrocelulosity.

Odvodňování těmito lisy neumožňuje racionální hospodaření s alkoholem jako u odstředivek. Používá se pouze 96 %ního alkoholu a vylisovaná kapalina se buď vypouští, nebo se jímá odděleně - podle koncentrace.

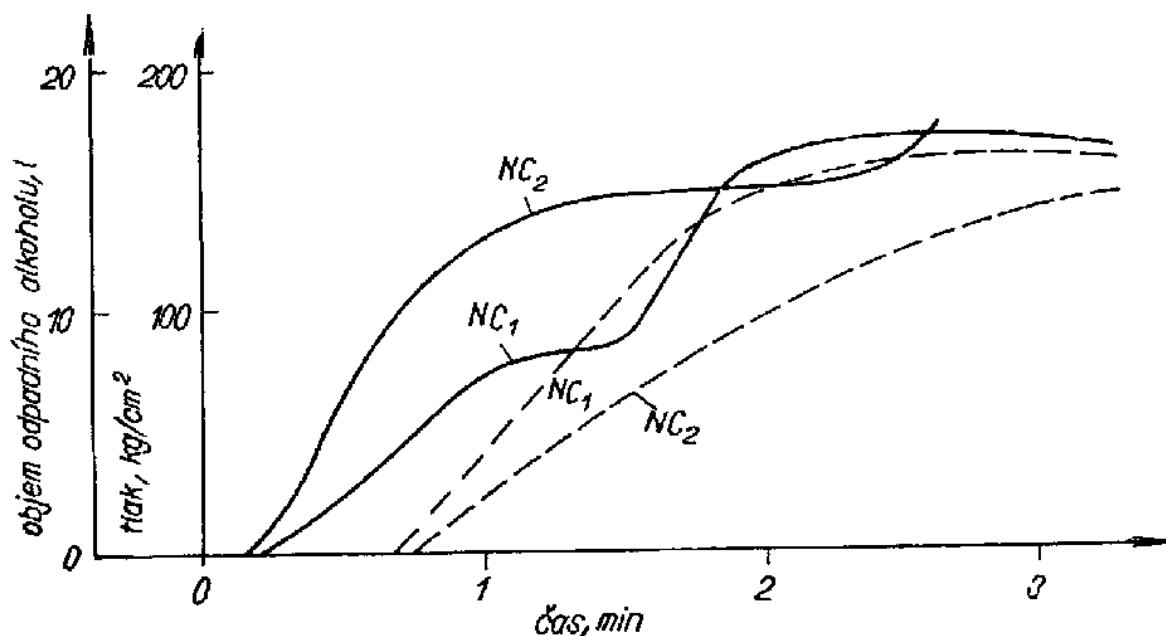
Ponchon (1922) studoval průběh odvodňování nitrocelulosity na Champigneulově lisu. Uvádí diagramy charakterisující vypírání vody alkoholem při jednotlivých polohách lisovací nádoby. Diagramy na obr. 110 charakterisují proces odvodňování v poloze 2 (obr.109). Křivka A zachycuje změnu objemu, křivka B změnu koncentrace odpadajícího alkoholu, křivka C změny obsahu vody v nitrocelulose a D tlak na manometru. Všechny veličiny jsou vyjádřeny jako funkce času. Na obr. 111 je diagram pro odvodňování v poloze 3 (vytlačování alkoholu). Význam písmen je stejný jako na obr. 110 a křivka E odpovídá poklesu obsahu alkoholu v nitrocelulose.



Ponchon dále uvádí diagram (obr. 112), který charakterisuje rozdíly při odvodňování nitrocelulosity NC<sub>1</sub> (obsahující 1,6 % podílů rozpustných v alkoholu) a nitrocelulosity NC<sub>2</sub> (obsahující 5,2 % podílů rozpustných v alkoholu). V diagramu je pro oba druhy nitrocelulosity uveden objem odpadního alkoholu (čárkované křivky) a tlak v lisu (plné křivky) jako funkce času. Z grafu je patrné, že pro NC<sub>1</sub> stačí na vypírání vody menší tlak než pro NC<sub>2</sub>. U NC<sub>1</sub> vytéká alkohol rychleji. Tyto údaje svědčí o tom, že odvodňování NC<sub>1</sub> je snazší než odvodňování NC<sub>2</sub>.



Obr. 111. Průběh odvodňování v Champigneulově lisu (poloha válce 3)



Obr. 112. Srovnání průběhu odvodňování nitrocelulosity NC<sub>1</sub> a NC<sub>2</sub>

Na základě svých pokusů došel Ponchon k názoru, že nejvýhodnější je uložit vrstvu NC<sub>2</sub> na dně nádoby a NC<sub>1</sub> v horní části.

Jak vyplývá z Ponchonových diagramů, mění se při odvodňování hydraulickým lisem velmi podstatně koncentrace alkoholu s časem. Lze proto v určité době odebírat vždy alkohol určité koncentrace. Obvykle se zachycuje asi 50 %ní alkohol a ten se rektifikuje.

Světlov (1935) uvádí pro výtěžky na Champigneulově lisu tyto hodnoty: Při jednom pracovním cyklu se připraví 20 kg nitrocelulosity, obsahující 6 kg absolutního alkoholu (23 % z celkové váhy) a 0,4 kg vody (1,5 % z celkové váhy). V prvním stadiu (nádoba v poloze 1 a 2) odtéká 12-14 kg zředěného alkoholu (40 - 50 %ního), ve druhém stadiu (nádoba v poloze 3) odteče 7 kg 93 %ního alkoholu. Jeden cyklus trvá až 2 minuty. Za hodinu se odvodní asi 30 náplní nitrocelulosity po 20 kg, tj. 600 kg/h.

Podle Ponchona je k odvodnění 100 kg nitrocelulosity (váha suché látky) zapotřebí 110 kg 93 %ního alkoholu. Ve francouzských továrnách (1917) se z toho získávalo 33 kg 42-52 %ního odpadního alkoholu, který se odesílal na rektifikaci.

Energie se na 1000 kg nitrocelulosity (suché) spotřebuje 13,5 kWh. Jinou konstrukcí má lis systému Becker a van Hüllen (Krefeld). V něm se nejprve mokrá, neodstředěná nitrocelulosa lisuje na obsah 25-30 % vody a teprve potom se dále odvodňuje alkoholem. Částečně se nitrocelulosa odvodňuje i ve šnekovém dopravníku.

### **Rektifikace alkoholu z odvodňování**

Odpadní alkohol obsahuje určité množství nitrocelulosity, hlavně její rozpustné frakce, většinou degradované, a také trochu nitrocelulosity v suspensi. V jednom litru 70%ního alkoholu z odstředivek bylo zjištěno 2,2 g rozpuštěné nitrocelulosity a 1,3 g suspendované nitrocelulosity - celkem tedy 3,5 g. Někdy dostoupí obsah nitrocelulosity v alkoholu až 10 -12 g/l.

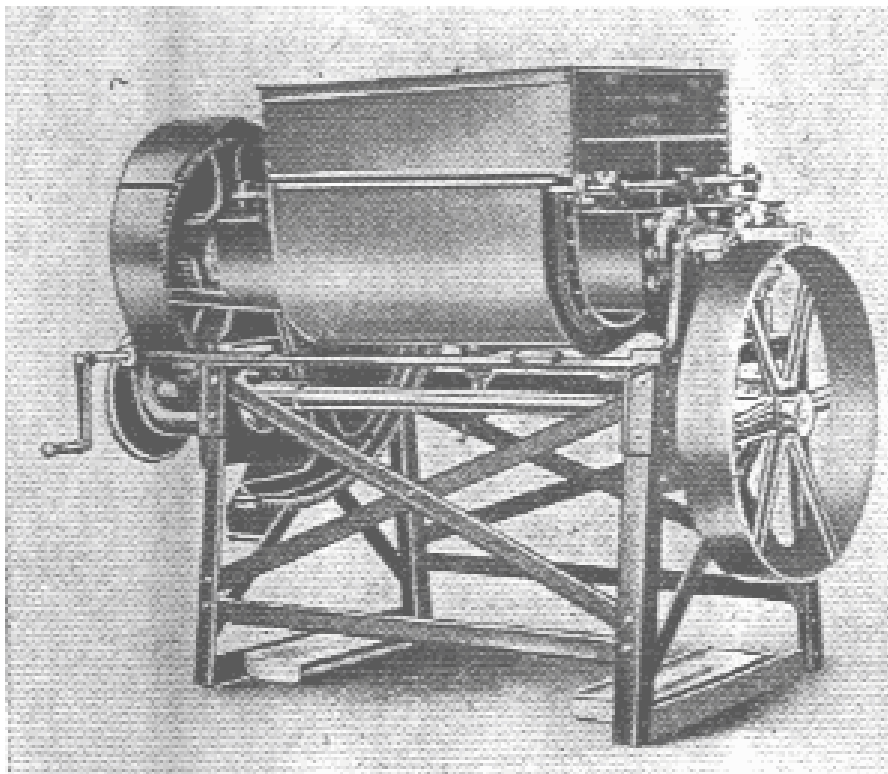
Suspendovaná nitrocelulosa prochází snadno filtry a musí se od alkoholu oddělovat dekantací v usazováku. Tím se její obsah v odpadním alkoholu sníží na 2 - 3 g/l. V některých závodech se nitrocelulosa odstraňuje dokonaleji, totiž zředováním alkoholu vodou (používá se vody z máčení prachu, která obsahuje trochu alkoholu) přibližně na 40 %. Tím se určité množství nitrocelulosity vyloučí jako kal. Je to způsob dosti obtížný a obecně není zaveden, protože je vhodnější jiná metoda. Nitrocelulosa zbylá v roztoku a stopy suspense se dlouhodobým zahříváním při destilaci rozkládají. Rozklad nitrocelulosity zbylé v destilační nádobě byl dosti často příčinou explozí. Kromě toho se vlivem rozkladu objevovaly v destilátu stopy dusitanů, dusičnanů a dokonce i kysličníky dusíku. Aby se tomu zabránilo, doporučuje se přidávat do destilační nádoby kysličník vápenatý v množství asi 1 kg na 100 litrů alkoholu. Nitrocelulosa se hydrolysuje a produkty hydrolysy se neutralisují. Kromě toho se destilační nádoba často čistí, aby se odstranily tuhé zbytky. Ztráty při rektifikaci činí asi 1,5 % alkoholu.

## Želatinace (rozpuštění) nitrocelulosy

K výrobě nitrocelulosového prachu se používá pouze těkavého rozpouštědla - směsi alkoholu s etherem ve váhovém poměru asi 1 : 2.

**Alkohol** (obvykle rektifikovaný, 95-96 %) nesmí být kyselý. K neutralisaci je povolena spotřeba 1,6 ml 0,1 N-NaOH na 100 ml na fenolftalein. Přítomnost většího množství kyseliny působí nepříznivě na barvu prachu a způsobuje jeho temné zbarvení; také může zhoršit stabilitu. Alkohol nemá obsahovat dusitany. Továrna na nitrocelulosový prach musí mít zařízení na destilaci alkoholu.

**Ether** - obvyklý průmyslový výrobek - má dostatečnou čistotu pro použití do směsi s alkoholem. Nesmí obsahovat více kyseliny než 40 mg (jako  $H_2SO_4$ ) na 1 litr a nesmí také obsahovat dusitany. Továrny na nitrocelulosové prachy musí mít k dispozici zařízení na destilaci etheru.



**Obr. 113. Hněták Werner-Pfleiderer při práci (uzavřený)**

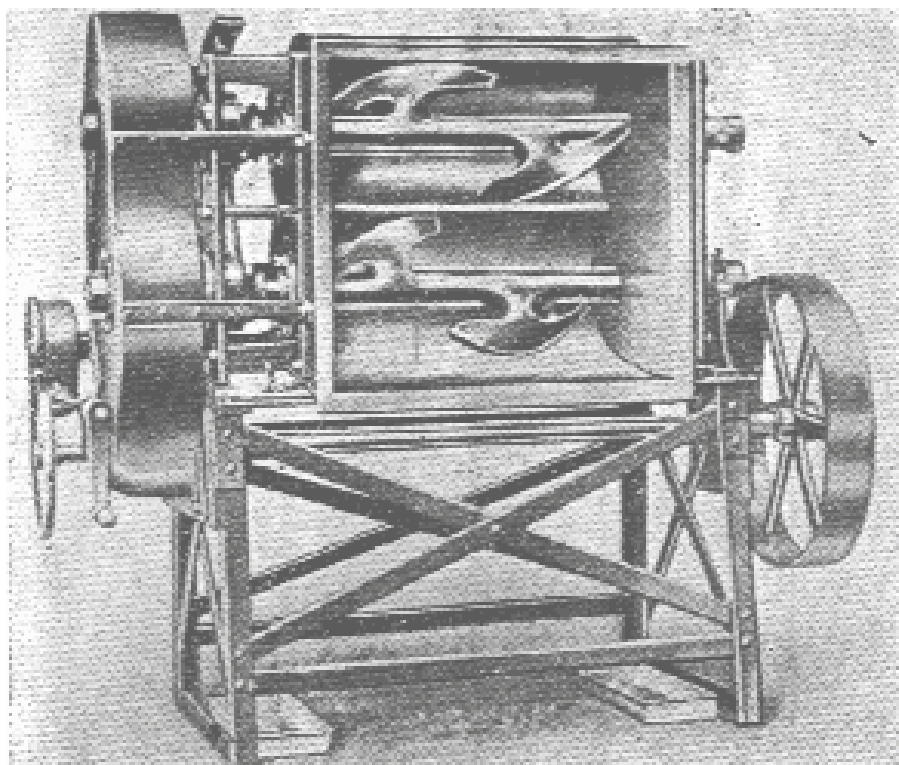
Ve Francii se k výrobě nitrocelulosového prachu používá dvojího druhu směsi alkoholu s etherem (označených stupni Bé pro kapaliny lehčí než voda):

1. tzv. ether 56 °Bé, obsahující (ve váhových dílech) 64 dílů etheru a 36 dílů alkoholu,
2. tzv. ether 64 °Bé, obsahující 56 dílů etheru a 44 dílů alkoholu.

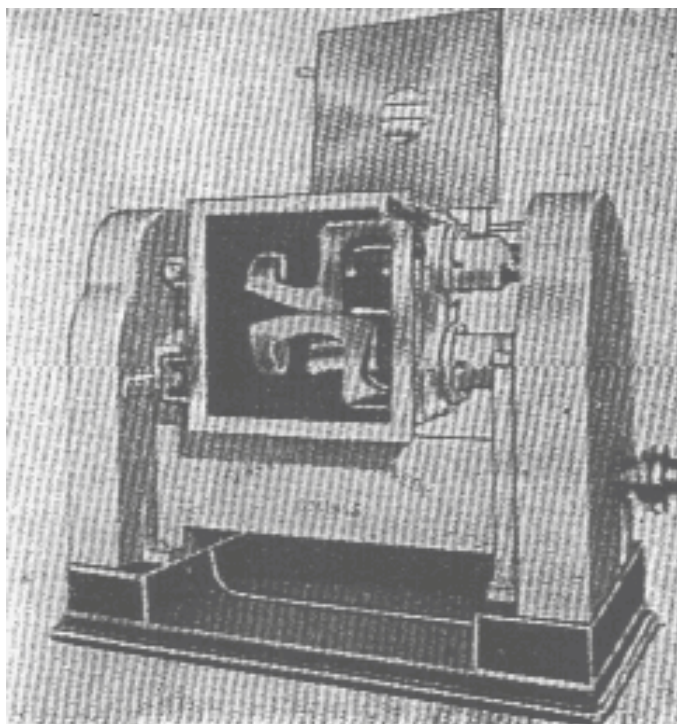
Ether 56 °Bé rozpouští nitrocelulosu lépe než ether 54 °Bé. Častěji se používá etheru 56 °Bé. Rozpouští-li se v něm nitrocelulosa příliš dobře a dává-li proto příliš pomalu hořící prach, doporučuje se použít etheru 54 °Bé (tj. rozpouštědla, které ponechává větší podíl nerozpuštěn).

Používá se tak velkého množství rozpouštědla (směsi etheru s alkoholem), aby prachovina byla dosti sypká a zároveň aby se při hnětení mezi prsty slepovala. Množství rozpouštědla závisí do značné míry na vlastnostech nitrocelulosity. Některé druhy nitrocelulosity vyžadují více rozpouštědla, jiné méně. Obvykle se dávka určuje experimentálně. Pohybuje se v rozmezí od 70 do 150 dílů na 100 váhových dílů směsi prachové nitrocelulosity (suché látky).

Při použití nitrocelulosity z dřevné celulosity se používá menšího množství rozpouštědla (70 - 90 %). Vysvětluje se to tím, že dřevná celulosa má nižší stupeň polymerace než bavlna. Nižší polymerační stupeň způsobuje, že dřevná celulosa lépe botná a snadněji se rozpouští na málo viskosní roztoky. Při použití pyrokolodiové bavlny, obsahující 60-70 % složek rozpustných ve směsi alkoholu s etherem, stačí 70 až 80 váhových dílů rozpouštědla na 100 dílů nitrocelulosity.



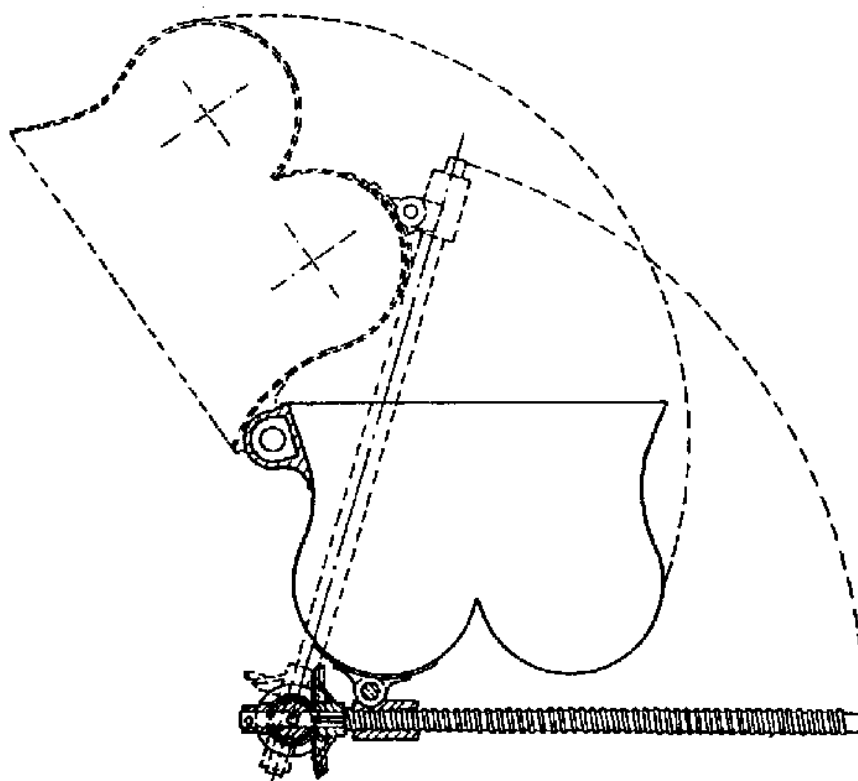
**Obr. 114. Hněták Werner-Pfleiderer při vyprazdňování (otevřený)**



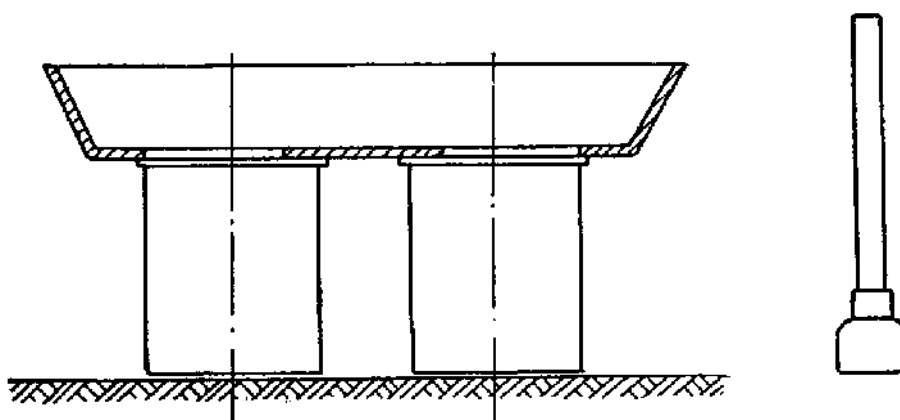
**Obr. 115. Hněták s hnětadly novějšího typu**

K výrobě dokonale želatinovaných prachů s nitroglycerinem se obvykle nepoužívá těkavého rozpouštědla; jedinou výjimkou je anglický kordit. V tomto případě je rozpouštědlem aceton, který rozpouští jak vysoce nitrovanou prachovou nitrocelulosu (13 % dusíku), tak i nitroglycerin. Někdy se aceton také uplatňuje jako pomocné rozpouštědlo při výrobě balistitu. Za první světové války, kdy byl acetonu nedostatek, používalo se pro výrobu korditu směsi alkoholu s etherem. Bylo proto nutno volit níže, nitrovanou prachovou nitrocelulosu která se v tomto rozpouštědle rozpustná (kordit RDB). Podrobně je tento postup popsán ve stati o nitroglycerinových praších.

K želatinaci (rozpouštění) nitrocelulosity a přípravě prachového těsta se používá hnětáků, v nichž lze těstovitou hmotu důkladně promísit. Nejobvyklejší jsou hnětáky typu Werner-Pfleiderer (obr. 113 - 114 a 115), které se skládají z bronzového koryta, v němž se proti sobě otáčejí dvě silná bronzová míchadla v podobě šnekově upravených lopatek. Jedno z nich rotuje dvakrát rychleji než druhé. Hnětení a současně míšení se dosahuje pohybem míchadel k sobě. Pomalejší míchadlo má 20-30 ot/min, rychlejší 40 - 60 ot/min. Žlab je opatřen chladicím pláštěm.



**Obr. 116. Sklápěcí mechanismus hnětáku**



**Obr. 117. Nálevka pro plnění dvou plechovek při sklopeném hnětáku a bronzový pěch**

Hnětáky mohou mít různý objem. Většina jich je určena pro 60 kg odvodněné alkoholované nitrocelulosity (váha suché látky). Po naplnění se hněták přikryje víkem (které visí před uzavřením na řetězech a na kladce od stropu), jež se přitáhne ke korytu co nejtěsněji šrouby. Pak se míchadlo spustí a otvorem ve víku se do něho přivádí ether nebo chybějící množství alkoholu. Společně s rozpouštědlem se přidává stabilisátor. Navážené množství difenylaminu se v hedvábném pytlíku umístí do přívodu etheru ve víku hnětáku, kde je pro tento účel malé jímadlo. Ether natékající z odměrky do hnětáku prochází jímadlem s difenylaminem, rozpouští jej a odplavuje jej do prachového těsta. Aby se mohlo kontrolovat, zda je difenylamin v jímadle, musí být jímadla na hnětácích zasklena.

Hnětení trvá 2,5 - 3 hodiny. Ve výjimečných případech, při urychlené výrobě, lze tuto dobu zkrátit na 1 - 1,5 hodiny.

Poněvadž se při hnětení prachovina třením zahřívá, přivádí se do chladicího pláště po celou dobu studená voda tak, aby teplota nepřestoupila 30 °C. Při překročení této teploty ether vytékává a rozpouštění je nedostatečné. V hnětáku také vznikne přetlak, který může při odšroubovávání odhodit víko.

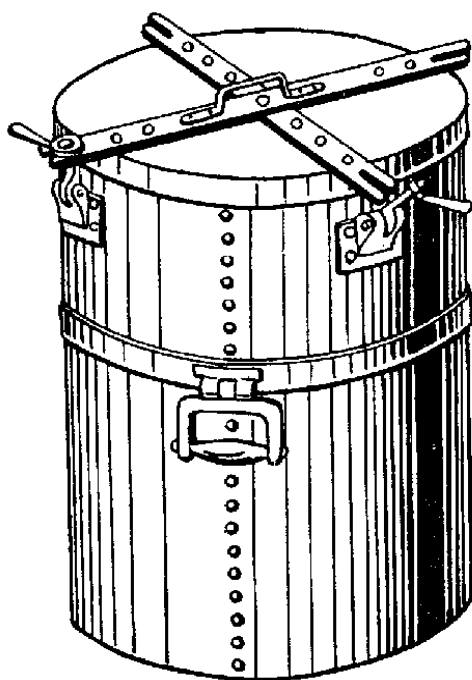
Když je hnětení skončeno, uvolní se šrouby na víku a kladkou se víko zvedne. Míchadla se uvedou do chodu směrem od sebe a příslušným zařízením (poháněným ručně nebo mechanicky - obr. 116) se žlab nakloní tak, aby z něho obsah hnětáku vypadl do dvou připravených plechovek. Aby se prachovina nerozsypala, pokládá se na plechovky násypka z plechu nebo z kůže (obr. 117).

Do plechovek se prachovina upěchuje bronzovými tlouky na dřevěných rukojetích. Pěchováním se dosáhne větší homogenity prachoviny a odstraní se z ní vzduch, což potom usnadňuje lisování.

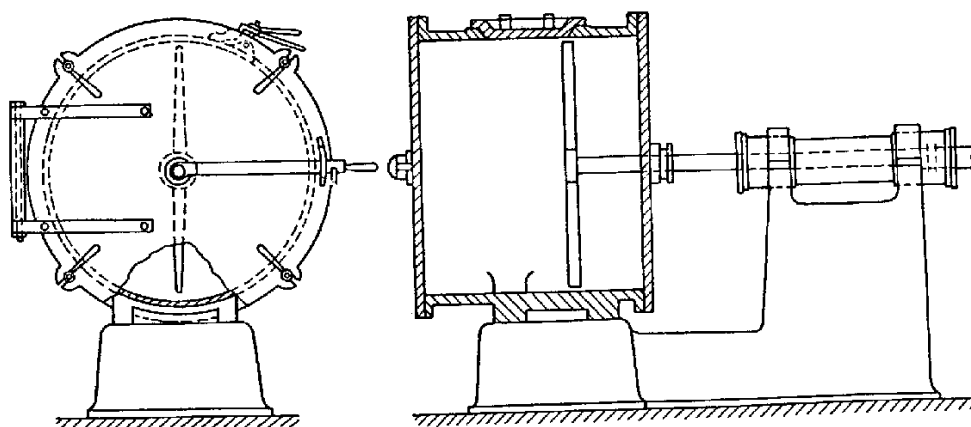
Plechovky naplněné prachovinou se hermeticky uzavírají (obr. 118). Při vyprazdňování hnětáku se odebírají vzorky pro cechovní laboratoř. Tam se kontroluje, zda byl přidán difenylamin: Kapka koncentrované kyseliny sírové způsobuje na prachovině za přítomnosti difenylaminu modré zabarvení. Je-li zkouška negativní, vrací se prach k opětovnému hnětení za přísady potřebného množství difenylaminu.

Ve Francii se nejčastěji používá hnětáku Chaudelova-Pageova (obr. 119). Je to ocelový válec, ve kterém se otáčí kolem horizontální osy ocelový prut (Jegorov, 1935). Pohyb prutu je postupný i rotační a je vyvozován mechanismem znázorněným na obr. 120. Na podélném hřídeli je upravena hlava s palcem, která se otáčí v bronzové skříně se dvěma závitě - pravotočivým a levotočivým. Hlava se otáčí na šroubovici jednoho ze závitů a způsobuje postupný pohyb (za současné rotace) v jednom směru (na př. doprava). Jakmile palec dojde na pravý konec skříně, je jeho další pohyb doprava nemožný a převrácením do druhého závitu změni směr postupného pohybu (za současné rotace) na opačnou stranu, takže prut prohněte a promísí obsah hnětáku po celé jeho délce.

Do hnětáku se plní 60 kg odvodněné alkoholované nitrocelulosity horním otvorem (průlezem v horní části válce) a vyprazdňuje se víkem v boku. Hnětení trvá stejně dlouho jako v hnětáku Werner-Pfleiderer.



**Obr. 118. Hermeticky uzavřená plechovka (bidon) pro uložení prachoviny po vyprázdnění z hnětáku (podle Jegorova 1935)**

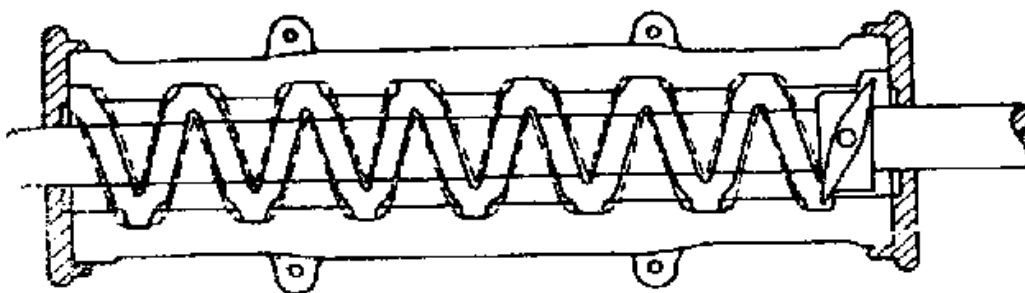


**Obr. 119. Hněták Chaudel-Page**

Výhodou hnětáků typu Chaudel-Page je to, že zabírají méně místa než hnětáky typu Werner-Pfleiderer. Na příklad do místnosti, ve které se umístí 6 hnětáků Chaudel-Page, se vejdou jen 3 hnětáky Werner-Pfleiderer.

Bezpečnost práce je obecně dosti velká. Tato etapa se považuje za jednu z nejbezpečnějších při výrobě nitrocelulosového prachu. Dosáhlo se toho však teprve po zvládnutí nebezpečí vyvolávaného elektrisací rozpouštědla, zvláště etheru. Četné výbuchy a vznícení byly způsobovány, jak se ukázalo, elektrostatickým výbojem.





**Obr. 120. Schema hnacího mechanismu hnětáku Chaudel-Page, který vyvolává dvousměrný rotační a postupný pohyb (podle Jegorova)**

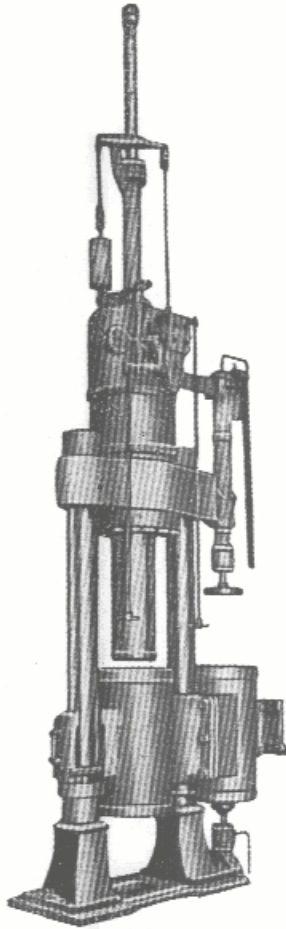
Jsou známy požáry etheru, vzniklé při otevírání ventilu vpouštějícího ether do hnětáku. Tyto případy se přestaly vyskytovat, jakmile byly všechny zásobníky a potrubí s rozpouštědly pečlivě uzemněny. Také hnětáky musí být uzemněny a pohonné motory a převody musí být v oddělené místnosti.

Zvláštní nebezpečí vzniká při vyprazdňování hnětáků, poněvadž se při tom mísí velké množství etherových par se vzduchem a vzniká třaskavá směs. Nebezpečný je zejména úder kovu o kov, který může způsobit jiskření (např. náraz těžkého víka o okraje Wernerova-Pfleidererova hnětáku).

Prachovina obsahující značné množství rozpouštědla není snadno zápalná a je téměř nevybušná. Snadno hoří pouze rozpouštědlo, a to teprve za přístupu vzduchu. Na nitrocelulosu působí rozpouštědlo silně flegmatisačně a zmenšuje její detonační schopnost.

## **Tvarování prachoviny**

Požadovaný tvar se prachovině uděluje lisováním v hydraulickém lisu. Dříve se prachovina nejprve upravovala válcováním do tvaru desky a po částečném sušení se potom řezala na destičky nebo pásky. Tento postup se všeobecně zachoval pro některé velmi jemné a značně živé druhy nitrocelulosového prachu (pistolový, lovecký a cvičný). Válcování je nejiracionálnější způsob, jak dosáhnout malé tloušťky prachových destiček. Lisování pásek tenčích než 0,40 mm na lisu je velmi obtížné, vzniká při tom mnoho odpadu, štěrby matrice se ucpávají a prach se snadno krčí a trhá. Válcovaná prachovina má obsahovat málo rozpouštědla (má být "suchá"), jinak se přilepuje na válce a ztěžuje operaci. Průměrně má prachovina pro válcování obsahovat méně rozpouštědla (asi 50 %) než materiál pro lisování. Obvykle se používá stejných válců jako pro nitroglycerinové prachy, jenže bez zahřívání.



**Obr. 121. Hydraulický lis na nitrocelulosový prach**

Použití hydraulických lisů (obr. 121) umožňuje tvářet nejen destičkový a páskový prach, ale i prach tyčinkový, válečkový, trubičkový a jiný s velmi komplikovanými profily. Lis pracuje tak, že se jeho válec naplní prachovou hmotou v takovém množství, aby měla prachovina co největší hustotu a vyplnila všechny vzduchové prostory. Tlakem prachovina proniká soustavou sít, která mají zadržet různé nečistoty v ní obsažené. Teprve potom dostává požadovaný tvar. Odstraňování nečistot je velmi důležité, poněvadž by mohly vážně narušit chod lisu a zdeformovat vznikající zrno. Závady v práci lisu zhoršují produktivitu a zvěšují náklady.

Vylisované pásy, válečky nebo trubičky vycházejí z matic na plátěný transportér nebo jiné odběrné zařízení a z něho se dostávají do skříní určených k předsoušení prachu.

Matrice je nejdůležitější částí lisu i celého zařízení, poněvadž prachovině dává konečnou formu. Má-li být prach destičkový nebo páskový, používá se matrice se štěrbinovými otvory. Na příklad německý puškový prach se lisoval ve tvaru mnoha pásků širokých 2 mm a 0,45 - 0,55 mm tlustých. Tloušťka pásků se měnila maticí podle požadavků na živost prachů. Může se však stát, že při změně šarže prachové nitrocelulosity bude mít pokusně vyrobený

prach větší nebo menší živost než prach původní. Aby se vyrobil např. živější prach než v pokusném vzorku, který byl, dejme tomu, 2 pásků o tloušťce 0,50 mm, použije se matrice, která dává tenčí pásky, např. 0,45 - 0,47 mm. Byla-li živost zkušebního prachu příliš velká, vymění se matrice za takovou, která dává pásky tlustší, např. 0,53 - 0,55 mm.

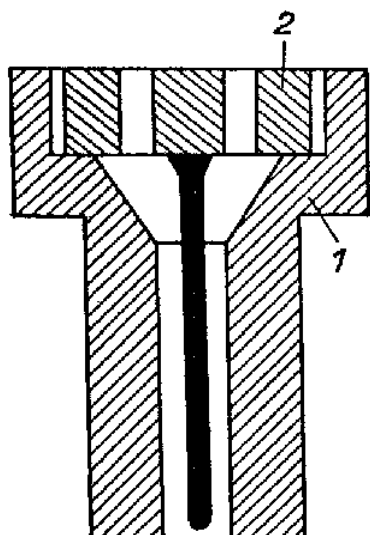
Vliv tloušťky pásku na balistické vlastnosti dělového prachu ukazuje příklad páskového prachu používaného do polních děl ráže 105 -120 mm. Celková rozpustnost tohoto prachu je 35 %.

Tloušťka pásku,	Počáteční rychlost střely $v_0$ ,	Tlak $p$ ,
mm	m/s	kg/cm <sup>2</sup>
2,7	733,5	2563
2,8	724,2	2323
2,9	719,0	2282

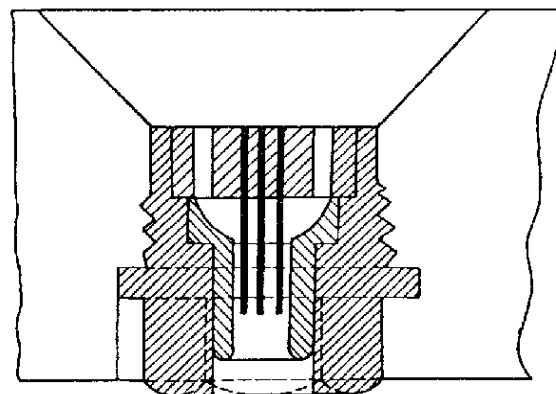
Pro tenčí prachy je vliv změny tloušťky větší. U prachu používaného do polních děl byly zjištěny tyto hodnoty:

Tloušťka pásku,	Počáteční rychlost střely $v_0$ ,	Tlak $p$ ,
mm	m/s	kg/cm <sup>2</sup>
1,2	547,5	3015
1,3	538	2587

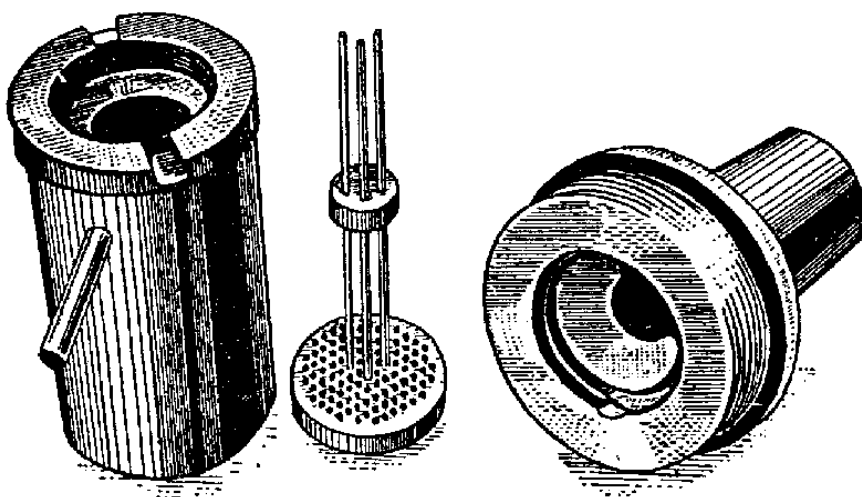
Konečná tloušťka destičkového a páskového prachu po odstranění rozpouštědla je 53 - 65 % tloušťky pásku po vylisování. Na stupeň zmenšení rozměrů prachu má vliv celková rozpustnost, množství rozpouštědla a složení prachoviny při vylisování. Větší rozpustnost a větší obsah rozpouštědla napomáhají větší kontrakci prachového pásku. Matrice, ve které se formuje trubičkový prach, je znázorněna (podle Jegorova, 1935) na obr. 122. Matrice je složena ze dvou dílů (1 a 2), položených na sebe. Dolní kanál dílu 1 dává prachové trubičce vnější průměr a díl 2 je tvořen pístem, který určuje světlost kanálu v trubičce.



**Obr. 122. Konstrukce matrice na tvarování trubičkového prachu**



**Obr. 123. Konstrukce matrice na tvarování víceděrového prachu**



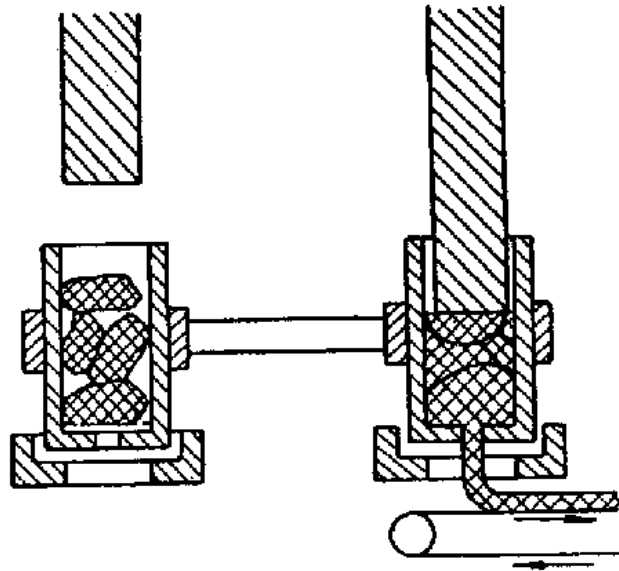
**Obr. 124. Matrice pro víceděrové prachy**

Podobně jsou konstruovány i matrice pro víceděrové prachy (podle Jegorova, obr. 123, 124).

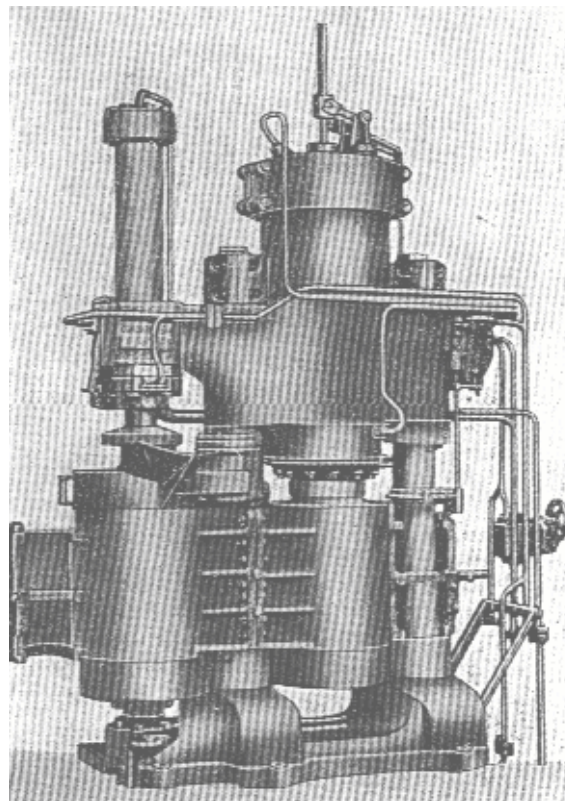
Lis pracuje nejčastěji tak, že dva válce jsou střídavě v činnosti. Když se z jednoho vytlačuje prach, plní se do druhého prachovina, přivezená od hnětáků, a naopak (obr. 125). K plnění válce prachovinou se používá mosazné lopatky a mechanického pěchu pracujícího pod tlakem 500 kg/cm<sup>2</sup>. Do válce se vejde podle velikosti lisu 15 - 25 kg prachoviny (přepočteno na suchou nitrocelulosu). Po naplnění se navrch položí vysušený koláč prachoviny a kožený kroužek, které mají utěsnit lisovací píst. Válec se

potom otočí o 180°. Tak se nově naplněný válec dostane pod píst, který vytlačuje prachovinu tlakem 75-125 kg/cm<sup>2</sup> matricí.

V některých konstrukcích je válec opatřen matricí a systémem filtrů a otáčí se o 180°. V jiných lisech, např. systém Champigneul, je dno tvořeno pístem, který není součástí válce. Teprve v lisovací poloze je umístěna dnová část, která je agregátem filtru a matrice.



**Obr. 125. Funkční schema lisu pro lisování pásů a trubiček prachu**



**Obr. 126. Celkový pohled na Champigneulův lis**

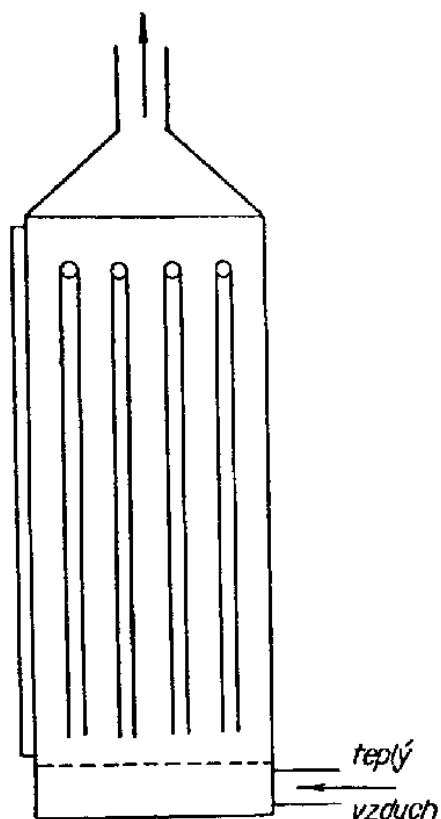
Při přemístění válce do lisovací polohy zůstává dnový píst na místě a polohu změní pouze válec s napěchovanou prachovinou. Celkový vzhled Champigneulova lisu je uveden na obr.126.

Produktivita lisu nezávisí pouze na konstrukci a tlaku a na rozměrech lisovaného pásku nebo trubičky, ale i na plasticitě prachoviny. Vliv rozměrů pásku nebo trubičky na produktivitu charakterisují tyto příklady: Produktivita Champigneulova lisu při výrobě pásků o tloušťce 0,70 mm pro puškový prach (celková rozpustnost 30 %, množství rozpouštědla 120 %) je 90 kg/h. Při lisování pásků o tloušťce 2,8 mm (celková rozpustnost 40 %, množství rozpouštědla 125 %) je výroba 175 kg/h (přepočteno na suchou nitrocelulosu). Produktivita při lisování stejné prachoviny na pásy tlusté 5,0 mm je 200 kg/h.

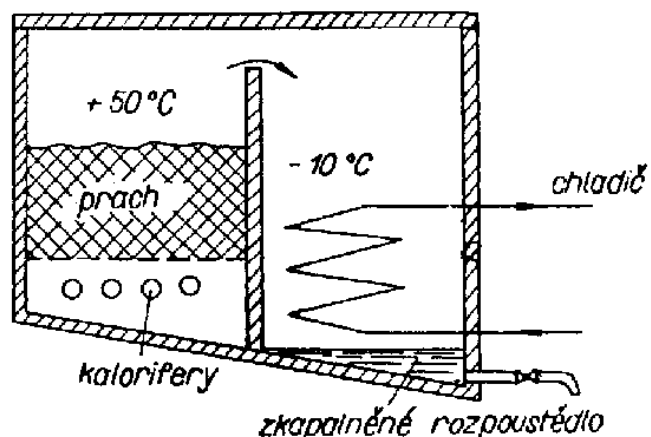
Lisování prachu není příliš nebezpečné. Zárukou bezpečnosti je do značné míry dobré upěchování prachoviny, aby v ní nebyly vzduchové bubliny a volné prostory. Není-li upěchování dobré, vzniká ve vzduchových prostorech směs par rozpouštědla se vzduchem, která se může při lisování prudce adiabaticky stlačit, zahřát na vysokou teplotu a explodovat. Protože nitrocelulosa s rozpouštědlem jen obtížně vybuchuje, nehrozí nebezpečí přenosu explose plynů na prachovinu. Přesto však může explose této směsi vyvolat explozi směsi par v lisovně a tím způsobit katastrofu.

## **Předsoušení**

Po vylisování se prachovina předsouší tak, aby obsah rozpouštědla klesl na 20 - 30 %. Předsoušená prachovina je potom mechanicky odolnější a dá se řezat bez deformace. Vzhledem k určitému obsahu rozpouštědla zůstává prachovina poněkud plastická a pružná, nepraská při řezání a nepráší. Předsoušet se má při pokud možno nízké teplotě (15 - 25 °C). Sušení za příliš vysoké teploty může vést k nadýmání a praskání prachu vlivem prudkého vypařování rozpouštědla. Požaduje se udržování nízké teploty, zejména na začátku. Příliš nízká teplota (na př. 0-10 °C) také nevyhovuje, poněvadž při tom může na prachu kondenzovat vodní pára a způsobit částečné vyloučení nitrocelulosy z koloidního solu, čímž vznikají na povrchu prachu zřetelné skvrny.



Obr. 127. Skříňová sušárna starého typu  
na předsoušení prachu



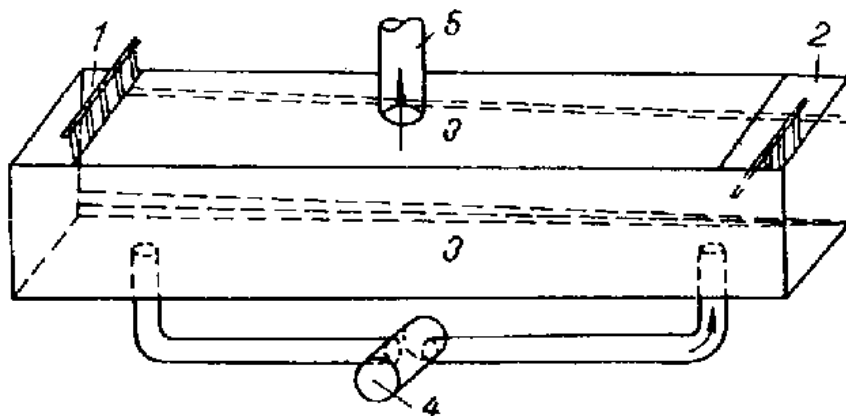
Obr. 128. Skříňová sušárna na předsoušení prachu a regeneraci rozpouštědla

Protože výparné teplo rozpouštědla je dosti veliké, musí být teplota vzduchu vstupujícího do sušárny vyšší než teplota, kterou tam chceme udržovat. Složení zbylého rozpouštědla se postupně mění. Ether, který je těkavější, se vypařuje rychleji a rozpouštědlo zbylé v prachu se obohacuje alkoholem. Určité minimální množství etheru však v prachu zůstane a při sušení se neodstraní. Protože rychlost těkání rozpouštědla klesá s jeho koncentrací v prachu, musí se při sušení postupně zvyšovat teplota.

Velmi důležitým faktorem, majícím vliv na rozměry předsušeného prachu, je viskozita roztoku nitrocelulosity. Čím je nižší, tím větší je kontrakce nitrocelulosity při sušení. Výsledkem je větší zjemnění zrn než při použití velmi viskosní nitrocelulosity. Prach z málo viskosní nitrocelulosity je potom velmi živý (hoří kratší dobu).

S předsoušením je spojen problém regenerace rozpouštědla, který je velmi důležitý z ekonomického hlediska. Rozpouštědlo se regeneruje různými methodami, které budou popsány na str. 351. Od okamžiku vylisování pásků nebo trubiček až do jejich uložení v předsoušecích sušárnách uběhne určitá doba, která závisí na druhu zařízení, postupu práce atd. Množství uniklého rozpouštědla závisí na této době, na ročním období, na teplotě vzduchu a pod. Ztráty na rozpouštědlo kolísají od 10 do 25 %, přepočteno na rozpouštědlo přidané k prachovině v hnětácích.

Z počátku se předsoušelo v obvyklých skříňových sušárnách s tyčemi, na které se pásy nebo trubičky zavěšovaly. Konstrukce těchto sušáren je velmi nevhodná pro zachycování rozpouštědla, protože velký povrch dveří způsobuje, že vznikají velké ztráty rozpouštědla při plnění a vyprazdňování. K těmto typům patřily dříve v Německu používané skříňové sušárny (obr. 127) a komorové sušárny zavedené v Americe (obr. 128). V suškách moderních konstrukcí je plocha otvorů pro plnění a vyprazdňování srovnání s objemem sušárny velmi malá obr. 129.



**Obr. 129. Moderní skříňová sušárna na předsoušení prachu**

1 - plnicí otvor, 2 - vyprazdňovací otvor, 3 - kolejky nakloněné k otvoru 2; 4 -přívod vzduchu, 5 -odvod vzduchu

Ve skříni jsou nakloněné kolejky, na kterých se pohybují na kolečkách tyče. Na tyče se zavěšují prachové pásy nebo trubičky. Čerstvý vzduch nebo vzduch se zmenšenou koncentrací rozpouštědla (podle způsobu jeho regenerace) vstupuje spodem a po nasycení rozpouštědlem odchází horem. Je velmi důležité, aby předsoušení bylo stejnoměrné. Za nejvhodnější se považuje délka sušáren asi 5 m.

## Regenerace rozpouštědla

V různých fázích výroby uniká z nitrocelulosového prachu rozpouštědlo. Nejvíce se ho uvolňuje při předsoušení čerstvě vytvarovaného prachu ve speciálních sušárnách. Již dlouho se v závodech umísťují zařízení na zachycování rozpouštědla.

Při jiných operacích uniká rozpouštědlo do atmosféry v místnosti. V tab. 93 jsou uvedeny ztráty rozpouštědla v jednotlivých fázích výroby na 100 kg nitrocelulosy použité k výrobě prachu (podle francouzských údajů z první světové války). Ztráty alkoholu a etheru jsou přepočteny na alkohol (1 kg etheru odpovídá 1,4 kg alkoholu).



V tabulce jsou uvedena množství rozpouštědla odcházejícího do atmosféry v továrních místnostech při různých operacích. Tato část rozpouštědla se částečně zachycuje pomocným zařízením, o kterém bude pojednáno dále.

Existuje dvoji způsob regenerace rozpouštědla:

1. kondenzační metoda - ochlazení (nebo stlačení) par rozpouštědla
2. absorpční metoda - zachycování rozpouštědla adsorbentem nebo absorbentem.

Kondenzační metody jsou vhodné pouze při velké koncentraci par ve vzduchu. I tak zůstává koncentrace nezachyceného rozpouštědla (nezkapalněného) dosti veliká a účinnost zařízení je tedy malá. Je-li rozpouštědlo ve vzduchu příliš zředěné, nelze kondenzační metody vůbec použít a je nutné volit pohlcování.

Tabulka 93

### **Ztráty alkoholu a etheru při výrobě nitrocelulosového prachu**

Č.	Fáze výroby	Ztráty alkoholu, kg
1	Odvodňování	1
2	Hnětení	5
3	Plnění lisu	5
4	Lisování (průměrná tloušťka pásků 1,8 mm)	22
5	Plnění a vyprazdňování předsoušecích sušáren	9
6	Řezání	7
7	Třídění	10,8
8	Máčení	7
9	Rektifikace alkoholu z odvodňování	1
10	Rektifikace alkoholu a etheru zachyceného při předsoušení	7
11	Skladování alkoholu a etheru	1,2
	<b>Celkem</b>	<b>76,0 kg</b>

Aparatura na regeneraci rozpouštědla je obvykle složena z hlavního a pomocného zařízení. Hlavní zařízení je určeno k zachycování rozpouštědla, unikajícího z prachu při předsoušení. Pomocné zařízení obsahuje aparatury na zachycování par rozpouštědla z různých výrobních místností. Odsávací potrubí se v místnostech umísťuje do prostorů, kde je rozpouštědla nejvíce. Pomocné zařízení zlepšuje i pracovní a hygienické podmínky, neboť odstraňuje toxické alkoholické a etherové páry z ovzduší.

V hlavním zařízení lze použít jak kondensace, tak i pohlcování. V pomocném zařízení se zpravidla pracuje s velmi zředěnými parami, a proto se nejlépe, osvědčuje metoda pohlcovací.

Při sušení prachu za sníženého tlaku lze k regeneraci rozpouštědla použít kondensace nebo absorpce.

Zvláštní postavení má regenerace rozpouštědla z vody a z par od máčení prachu (o tom bude pojednáno v samostatné stati, str. 370).

Spotřeba rozpouštědla se při použití moderních regeneračních metod značně zmenšuje. V tab. 94 jsou uvedeny hodnoty podle francouzských statistických údajů z různých závodů z dob první světové války.

Skutečná, spotřeba alkoholu (počítáno, že 1 kg etheru odpovídá 1,4 kg alkoholu) na 100 kg prachu je 72-117 kg.

Při výběru regenerační metody je velmi důležité mít neustále na zřeteli hledisko bezpečnosti. Při práci celého zařízení je totiž největším nebezpečím směs vzduchu s parami alkoholu a etheru, která se pohybuje v potrubí a různých částech aparatury.

Nejnebezpečnější jsou střední koncentrace rozpouštědla ve vzduchu, tj. 4 - 9 %. Je proto nutné k zaručení co největší bezpečnosti udržovat buď malou, nebo velkou koncentraci (nad 9 % nebo naopak pod 4 %). Velmi značné koncentrace lze vytvořit jen v hlavní aparatuře. Při tom je ještě nebezpečí, že předsoušením prachu a zkapalněním rozpouštědla přece jen koncentrace klesne do nebezpečné oblasti. Také netěsnosti v zařízení mohou způsobit, že koncentrace klesne pod mez bezpečnosti.

## Regenerace a spotřeba rozpouštědla na 100 kg hotového prachu

Tabulka 94

Číslo		Rozpouštědlo, kg	
		použité	regenerované
	<i>Ether</i>	92 - 116	
1	zachycený ze zařízení na předsoušení		44 - 63
2	zachycený z máčení prachu		-
3	zachycený kresolem nebo aktivním uhlím		1 - 9
4	Spotřeba	39 - 56	
	<i>Alkohol</i>	97 - 148	
1	z odvodňování		26 - 75
2	z předsoušecího zařízení		29 - 35
3	regenerovaný z máčení		15
4	zachycený kresolem nebo aktivním uhlím		1 - 3
5	Spotřeba	18 - 40	

Způsob, při kterém se používá velkých koncentrací, se považuje za nebezpečný.

Zařízení, která mohou pracovat při malých koncentracích par rozpouštědla (tedy pohlčovací aparatury), jsou bezpečnější. Mohou totiž pracovat za koncentrací hluboko pod spodní nebezpečnou mezí a mají tedy velkou bezpečnostní rezervu.

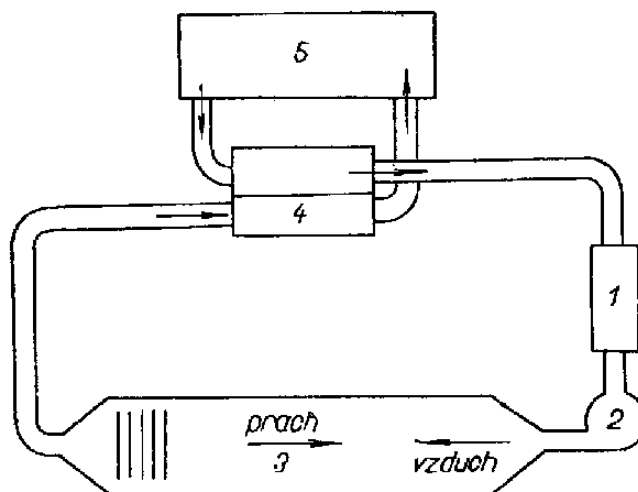
Dalším nebezpečným faktorem ve výrobě prachů je pomocné zařízení na regeneraci rozpouštědla. Je to spojení jednotlivých, často od sebe vzdálených budov potrubím, které obsahuje směs vzduchu s párami rozpouštědla. Spojení budov tímto potrubím odporuje zásadě oddělení jednotlivých budov a dodržování bezpečnostních vzdáleností. Existují sice zařízení, která mají přerušit plamen postupující potrubím, ale jejich účinek je určitým způsobem omezen, např. uplatní se jen při slabších explozích plyných směsí (o konstrukci těchto přerušovačů plamene je pojednáno na str. 359).

V historii výbuchů pracháren jsou známy případy zničení celé továrny v důsledku toho, že jednotlivé budovy byly spojeny sítí potrubí pro regeneraci rozpouštědla (na př. veliký výbuch továrny v Hasloch v Německu roku 1926).

Je znám způsob, který by mohl zabezpečit celý systém regeneračního potrubí. Jeho principem je nahrazení vzduchu v potrubí plynem, který neobsahuje kyslík a tedy s párami rozpouštědla neexploduje. Je to např. dusík nebo kysličník uhličitý z kouřových plynů. Způsob se však všeobecně neujal a uplatnil se pouze v malém měřítku, protože je příliš drahý.

**Regenerace kondensací par rozpouštědla.** Je to jedna z nejstarších method, zavedená ve velkém měřítku v mnoha zemích (Francie, Amerika) a dobře prakticky vyzkoušená.

Regenerační zařízení, jehož se používá ve Francii (obr. 130), pracuje tímto způsobem: Vzduch ohřátý v ohříváku 1 se tlačí ventilátorem 2 do předsoušecí komory na prach 3. V komoře se vzduch nasatí rozpouštědlem na obsah  $700 \text{ g/m}^3$  (v objemových procentech je to pro alkohol asi 30 % a pro ether asi 20 %). Z ní vstupuje do výměníku tepla 4 a do chladicí komory 5. V komoře je teplota  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Část rozpouštědla zde zkapalní a klesá na nakloněné dno. Vzduch opouštějící komoru obsahuje asi  $300 \text{ g/m}^3$  rozpouštědla a vstupuje potom přes výměník tepla do ohříváče, kde se zahřívá na  $15\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$  (podle zavedené metody předsoušení), a vrací se zpět do předsoušecí komory, čímž se uskutečňuje uzavřený oběh vzduchu.



**Obr. 130. Schema zařízení na předsoušení prachu a regeneraci rozpouštědla**

Regenerace se přerušuje, jakmile obsah rozpouštědla ve vzduchu v předsoušecí komoře klesne na 10 %.

Uvážíme-li, že prach obsahuje před předsoušením 110-115 % rozpouštědla a po této operaci 15 až 25 %, představuje regenerované rozpouštědlo 80-90 % z celkového množství, které se z prachu při předsoušení uvolnilo. Ježto regenerovaná kapalina obsahuje asi 5 % vody, je množství zachyceného rozpouštědla ve skutečnosti o něco menší.

Regenerovaná kapalina má toto průměrné složení :

ether	62 %
alkohol	33 %
voda	5%

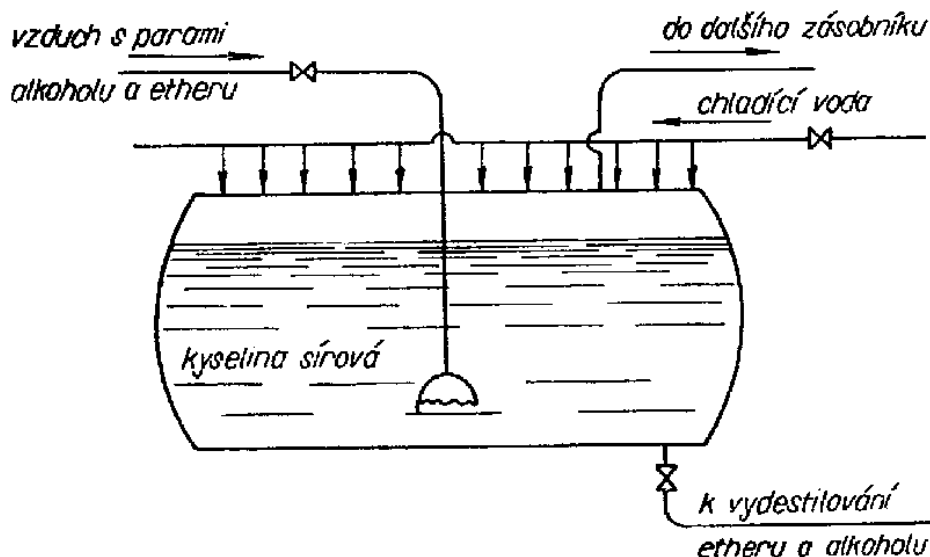
Složení kapaliny se mění s teplotou v sušárně (na počátku je v sušárně teplota 10 °C a ke konci 30 °C). Při vysoké teplotě (na př. 50 °C) je obsah vody v kondensátu menší. Ke konci převažuje alkohol (asi 70 %) a obsah etheru klesá na 25 %. Obsah vody se udržuje po celou dobu beze změny.

Bezpečnost práce tohoto regeneračního zařízení není ideální. Jsou známy výbuchy v sušárnách, způsobené nárazem náradí třeba i mosazného, třením prachových pásků o ocelový okraj sušárny a elektrisací prachových pásků.

**Regenerace rozpouštědla isothermní kompresí.** Tuto metodu navrhl Claude (1909). Bylo jí použito k zachycování alkoholu obsahujícího kafr, který uniká při výrobě celulóidu. Pro alkohol s etherem lze postupovat tak, že se plyny stlačí na 7 at, čímž alkohol zkapalní. Stlačené plyny se potom nechají prudce rozepnout; při čemž ether zkapalní vlivem značného ochlazení. Zařízení je velmi drahé. Kromě toho je zde velké nebezpečí

výbuchu, zejména při rychlejší stlačení směsi vzduchu s alkoholem a etherem.

**Absorpce rozpouštědla kyselinou sírovou.** Vedle regenerace kondensací chlazením je to nejstarší regenerační metoda; po prvé jí bylo použito k regeneraci alkoholu a etheru při výrobě Chardonnetova umělého hedvábí. Ve velkém měřítku byla potom zavedena v Německu a v Rakousku před první světovou válkou i za války. Aparatura se skládala z několika (tří) válcových, mezi sebou spojených zásobníků, které byly naplněny kyselinou sírovou (spec. váha  $1,84 \text{ g/cm}^3$ ). Vzduch s parami alkoholu a etheru vcházel postupně do zásobníku, kde kyselina sírová s největším obsahem alkoholu sloužila především jako rozpouštědlo. Vzduch zbavený většiny par vstupoval do dalšího zásobníku, obsahujícího čerstvou kyselinu sírovou (obr. 131). Protože se při absorpci uvolňuje určité množství tepla, chladí se zásobník zkrápěním vnějšího povrchu vodou.



**Obr. 131. Schema zařízení na absorpci rozpouštědla v kyselině sírové**

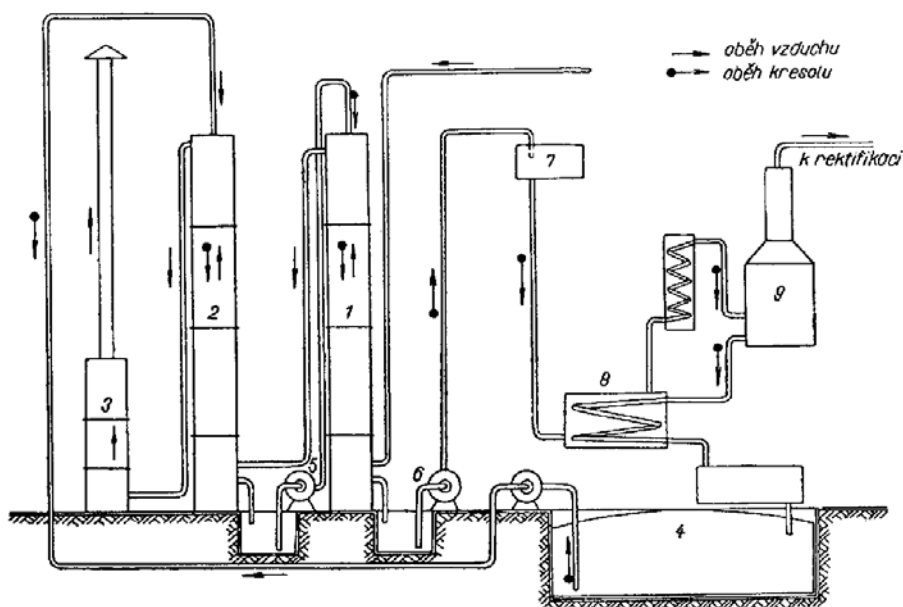
Jakmile spec. váha kyseliny klesne na  $1,40 \text{ g/cm}^3$ , zásobník se odstaví a kyselina se přečerpá na destilaci.

V továrně na prachy u Troisdorfu (u Kolína) se k absorpci v olověných věžích používalo zkrápění kyselinou sírovou. Vzduch s parami rozpouštědla postupoval proti proudu kyseliny sírové. Podobné zařízení bylo před první světovou válkou v Tomašovské továrně na umělé hedvábí.

Rozpouštědlo se pak z kyseliny sírové vydestiluje, při čemž se alkohol částečně mění na ether. Účinnost aparatury je malá. Regeneruje se sotva 10-12 % rozpouštědla použitého při výrobě prachu. Nedostatkem této metody je vedle malé účinnosti také nutnost pracovat s velkými kvantami kyseliny sírové, korose aparatury a hromadění velkého množství kyseliny sírové.

**Absorpce rozpouštědla kresolem.** Brégeat navrhl za první světové války ve Francii regeneraci alkoholu a etheru kresolem. Po počátečních zkouškách (roku 1917) bylo ve všech francouzských továrnách zavedeno zařízení na pomocnou regeneraci rozpouštědla tímto způsobem. Bylo instalováno zařízení, které nasává vzduch s rozpouštědlem při vyprazdňování hnětáku, plnění lisů, lisování pásků prachu, plnění a vyprazdňování pedsoušecích sušáren atd.

Metoda byla založena na tom, že kresol tvoří s alkoholem a etherem molekulární sloučeninu, kterou lze rozložit zahříváním na 130-135 °C. Rozpouštědlo se absorbuje ve věžích zkrápěných kresolem. Vzduch s alkoholem a etherem vstupuje do věže spodem. Věže jsou vyplněny keramickými kroužky. Schema zařízení je znázorněno na obr. 132. Vzduch s parami rozpouštědla vstupuje do věže 1, zkrápěné kresolem, který již obsahuje alkohol a ether.



**Obr.132. Schema zařízení na absorpci rozpouštědla kresolem (systém Brégeat)**

Odtamtud vstupuje, částečně již zbaven rozpouštědla, do věže 2, zkrápěné čerstvým kresolem ze zásobníku 4. Ve věži 3 se zachycují kapky kresolu stržené vzduchem. Kresol s alkoholem a etherem, vytékající z věže 2, se čerpá čerpadlem 5 do věže 1 a odtamtud se čerpadlem 6 dopravuje přes zásobník 7 do výměníku tepla 8 a do retorty 9, ve které se oddestiluje alkohol a ether. Kresol zbavený rozpouštědla natéká přes výměník tepla zpět do zásobníku 4.

Absorpce rozpouštědla kresolem dává dobré výsledky s hlediska účinnosti, ale je obtížná, protože se musí manipulovat s velkými kvanty kresolu. Mimo to vyžaduje nákladné zařízení.

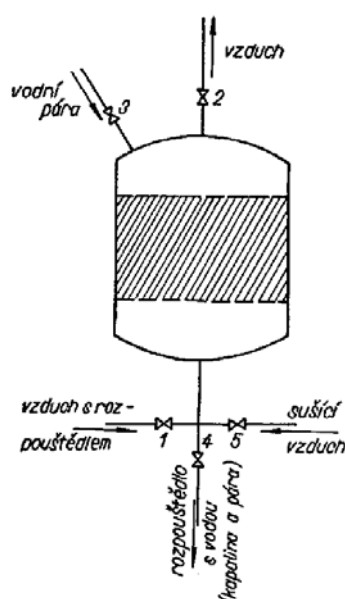
Regenerace alkoholu a etheru systémem Brégeat se za první světové války používalo v Anglii (továrna v Gretně). Po válce byla zavedena v Belgii (v Caulilles) a v Německu (Hasloch).

**Absorpce rozpouštědla vodou a vodnými roztoky.** Tato metoda nedávala dobré výsledky, pokud jde o alkohol s etherem, ale v Anglii se jí používalo pro regeneraci acetonu z výroby korditu. Aceton byl také zachycován roztokem kyselého siřičitanu sodného.

**Adsorpce rozpouštědla na silikagelu.** Pokusy s tímto adsorbentem nevedly k cíli, poněvadž silikagel adsorbuje dychtivěji atmosférickou vlhkost než alkohol a ether.

**Adsorpce rozpouštědla aktivním uhlím.** Je to nejmodernější způsob regenerace rozpouštědla. Byl zaveden po první světové válce a od začátku budil značnou pozornost svou velkou účinností (asi 98 % z celkového množství rozpouštědla, vstupujícího do zařízení). Šlo vlastně o aplikaci metody, používané při odgazolinování zemního plynu aktivním uhlím, běžné v průmyslu ropy.

Z počátku tato metoda nedávala předpokládané výsledky, protože jí bylo použito v hlavním zařízení, kde velká koncentrace alkoholu a etheru v ovzduší způsobovala, že se uhlí při adsorpci značně zahřívalo, což se někdy stalo i příčinou požáru v adsorbéru. Bezpečnost práce s aktivním uhlím však velmi stoupla, jakmile se metoda zavedla při pomocné regeneraci. Ukázalo se, že velké zředění par zlepšuje bezpečnost práce a zvětšuje výtěžek regenerovaného rozpouštědla. Obvykle se pracuje s koncentrací rozpouštědla pod  $15 \text{ g/m}^3$  (pod 1 %).



Obr. 133. Schema adsorbéru s aktivním uhlím

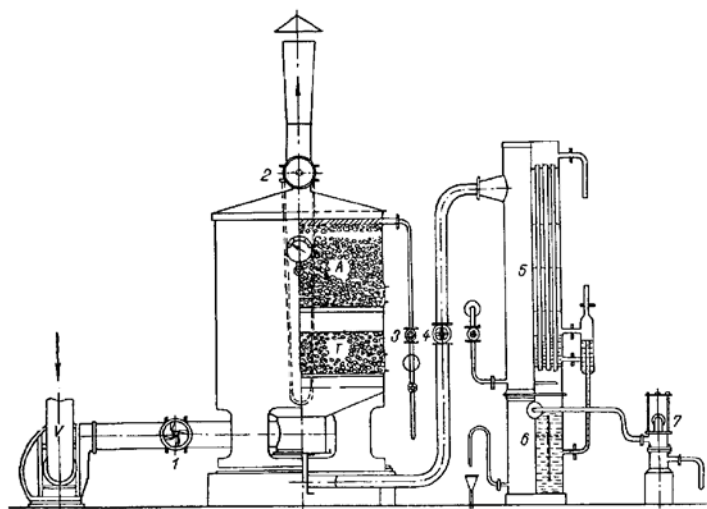


Tato metoda se hodí jak k pomocné, tak i k hlavní regeneraci. V posledním případě se nepoužívá uzavřeného oběhu, ale do sušárny se vpouští příslušné zředující množství čerstvého vzduchu.

Nejjednodušší zařízení na adsorpci rozpouštědla aktivním uhlím znázorňuje obr. 133. Do válcovitého zásobníku (adsorbéru), vyplněného aktivním uhlím, se ventilem 1 napouští zdola vzduch s etherem a alkoholem. Alkohol a ether se adsorbují na uhlí a vzduch zbavený rozpouštědla odchází ventilem 2. Teplota aktivního uhlí stoupá adsorpčním teplem o 30-40 °C nad teplotu okolí. Jakmile se dosáhne téměř úplného nasycení aktivního uhlí, vpustí se vzduch s rozpouštědlem do jiného adsorbéru (nasycení jednoho adsorbéru trvá podle koncentrace rozpouštědla ve vzduchu 5-7 hodin). Po nasycení se uzavře ventil 1 a 2, otevře se ventil 4 a přes ventil 3 se vpustí vodní pára k odstranění adsorbovaného rozpouštědla. Přes ventil 4 odchází společně s vodní parou rozpouštědlo. Po oddestilování rozpouštědla se zastaví přívod páry, uzavře se ventil 4 a ventilem 5 se vpustí horký vzduch (110 °C), který aktivní uhlí vysuší a uniká ventilem 2. Vypařováním vody z uhlí klesá jeho teplota při sušení pod 100 °C. Konec sušení se pozná podle náhlého skoku na 110 °C. Je to dosti nebezpečný moment, ježto může dojít ke vznícení aktivního uhlí. Aby se tomu zabránilo, lze ke konci sušení zavést do zásobníku kysličník uhličitý nebo dusík. Sušení může trvat 6 - 8 hodin (podle pracovních podmínek). Po vysušení se přeruší přívod horkého vzduchu a zavede se vzduch studený. Chlazení je skončeno, jakmile teplota klesne na 15 - 20 °C. Chlazení uhlí trvá 1-2 hodiny, podle ročního období. Po vysušení a ochlazení adsorpční vrstvy je zásobník připraven k nové adsorpci rozpouštědla.

Jeden adsorbér pojme náplň 500-2000 kg aktivního uhlí, podle rozměru uhelného zrna. Adsorpce, destilace, sušení a chlazení trvá 14-18 hodin.

Na 100 kg regenerovaného rozpouštědla se spotřebuje 300 kg páry, 0,08 m<sup>3</sup> vody a 0,2 kWh proudu.



**Obr. 134. Schema zařízení na adsorpci par rozpouštědla (alkoholu a etheru) aktivním uhlím - systém "Acticarbon"**

Spotřeba aktivního uhlí (ztráty rozpadem na prach nebo ztráta aktivity) je 0,05 kg na 100 kg regenerovaného rozpouštědla.

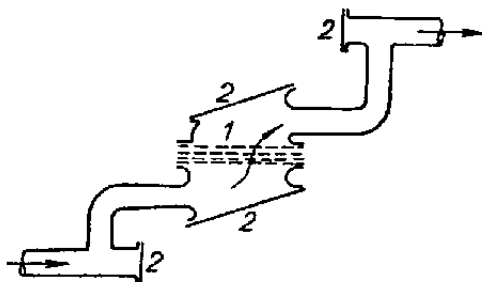
Příliš velká spotřeba páry vedla k hledání jiného konstrukčního řešení, ve kterém by byl proces ekonomičtější. Pozornost zasluhuje systém "Acticarbon", vypracovaný v letech 1925 -1926. Charakteristickou vlastností této konstrukce je to, že výměník tepla je umístěn uvnitř v adsorbéru.

Proto bylo také chlazení i ohřívání uhelné náplně mnohem ekonomičtější. Skutečně se v tomto zařízení spotřebovalo na 100 kg regenerovaného rozpouštědla 300 kg páry. Tento systém se přesto neudržel, protože uložení parního ohříváče v adsorbéru s uhlím se ukázalo málo bezpečné. Proto se zpravidla dává přednost systému popsanému dále.

Určitými konstrukčními změnami, např. změnou světlosti potrubí, byla tato zařízení zlepšena a dosáhlo se jejich bezpečnosti. Schema moderního zařízení systému "Acticarbon" je znázorněno na obr. 134. V tomto zařízení trvají jednotlivé operace mnohem kratší dobu, např.:

adsorpce	2 hodiny
destilace rozpouštědla parou	3/4 hodiny
sušení aktivního uhlí horkým vzduchem	3/4 hodiny
chlazení aktivního uhlí	1/2 hodiny
Celkem	<u>4 hodiny</u>

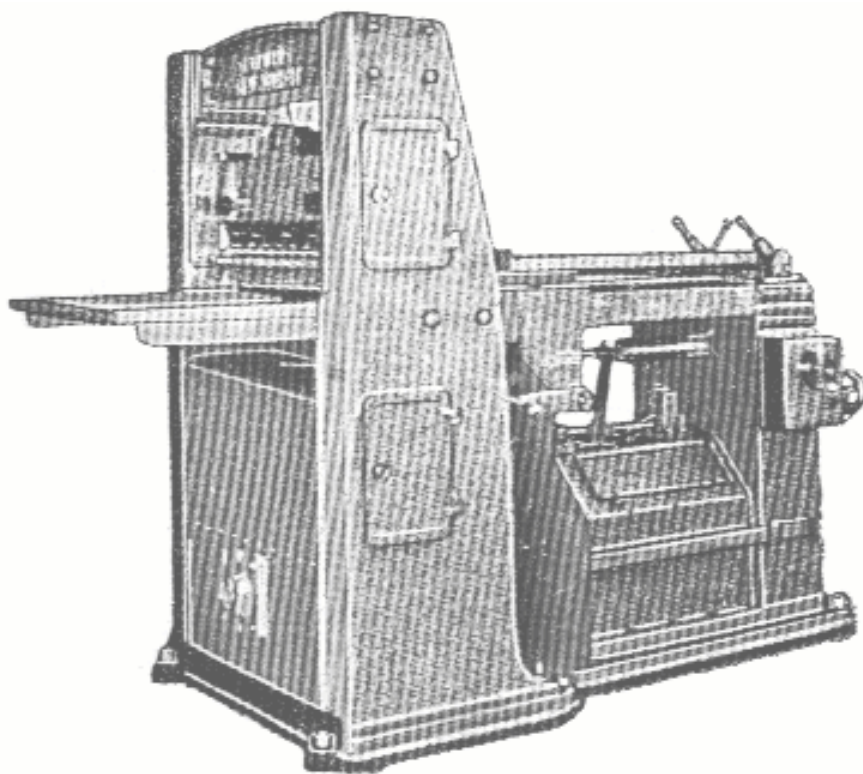
V adsorbéru je ještě kromě aktivního uhlí A umístěna "thermická vrstva" T z kamenů. Jejím úkolem je pohlcovat teplo při vznícení uhelné vrstvy a tím požár zadržet. Vzduch s rozpouštědlem projde ventilátorem V, ventilem 1 a vrstvou T, A a odchází ventilem 2. Po nasycení aktivního uhlí rozpouštědlem se uzavřou oba ventily a ventilem 3 se vpustí pára. Ventilem 4 odchází alkohol s etherem a dostává se do chladiče 5. Zkondensované rozpouštědlo se v chladiči sbírá s vodou v dolní části 6, odkud se čerpá čerpadlem 7 na rektifikaci. Po oddestilování rozpouštědla se přívod páry uzavře a adsorbérem se prohání horký vzduch při otevřených ventilech 1 a 2. Po vysušení aktivního uhlí se ohříváč vzduchu odstaví (na obrázku není znázorněn) a zavede se do něho studená voda. Tím se vrstva uhlí ochladí a adsorbér je připraven k další činnosti.



Obr. 135. Schema přerušovače plamene - systém Sudlitz

K zabezpečení aparatury před prošlehnutím plamene, vzniklého v potrubí vyplněném hořlavou směsí rozpouštědla se vzduchem, a k oddělení sušárny od odtahové sítě se používá přerušovačů plamene. Nejúčinnější je přerušovač konstruovaný Sudlitzem roku 1932 (obr. 135). Podle autora je účinnost přerušovače značná, je-li ve skříni 1 přepážka, která snadno propouští plyn, a je-li skříň vyplněna kovovými součástkami, jež dobře vodí teplo. Jako přepážky se používá měděné sítky a jako výplně spirál, kroužků a měděného šrotu. Skříň a vývody potrubí jsou uzavřeny víčky 2 z tenkého plechu, který při explozi praskne. Tím se zabrání vzniku přetlaku, který by mohl umožnit detonaci plyné směsi.

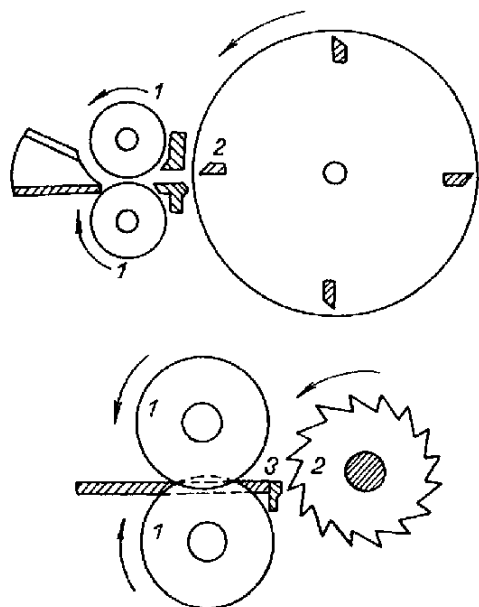
## Řezání



**Obr. 136. Guillotinová řezačka prachových pásků na destičkový prach**

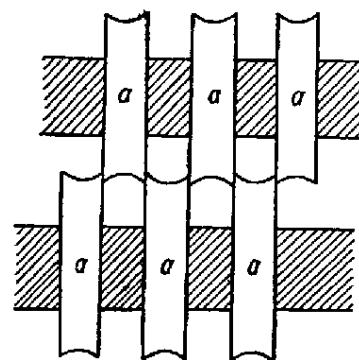
Pásky nebo trubičky prachu jsou po předsušení na obsah 15-30 % rozpouštědla dostatečně plastické a elastické, aby se při řezání nelámaly a nepraskaly, při čemž předsušení zároveň zabraňuje slepování a deformaci.

Řezačky, kterých se k tomuto účelu používá, jsou konstruovány podle tvaru prachu, který se má vyrobit. K řezání prachových pásků na čtvercové destičky byl zvolen princip guillotiny (obr. 136). Svazek pásků se proto pohybuje skokem pomocí mechanismu synchronizovaného s pohybem nože řezačky.



**Obr. 137. Konstrukce řezačky pro široké prachové pásy:**

1 - podélné řezací válce, 2 - příčně řezající rotační nůž,  
3 - nepohyblivý nůž



**Obr. 138. Konstrukce válců řezajících podélně**

a - výstupky pro řezání

Délku skoku lze na posunovacím mechanismu v určitých mezích regulovat. Nože musí být velmi ostré a musí se proto často vyměňovat (po půl hodině). Ostrost nožů má totiž velmi značný vliv na rovnoměrnost rozměrů destiček a tím nakonec i na balistické vlastnosti prachu.

Podobných guillotinových řezaček se používá na řezání trubičkového prachu. Pro krátké trubičky se volí řezačky již popsané konstrukce. Poněkud pozměněnými sekačkami se řezou dlouhé trubičky. Trubičky se zpravidla posunují pod nůž ručně.

Řezačky na řezání širokých pásků na čtvercové nebo podélné destičky mají jinou konstrukci (obr. 137). Tento typ řezačky má dva systémy nožů.

První z nich je tvořen dvěma válci s pravoúhlými výstupky, jejichž šířka se rovná předepsané šířce prachových destiček. Tímto způsobem se pás prachu rozřezává na podélné pásy (obr. 138).

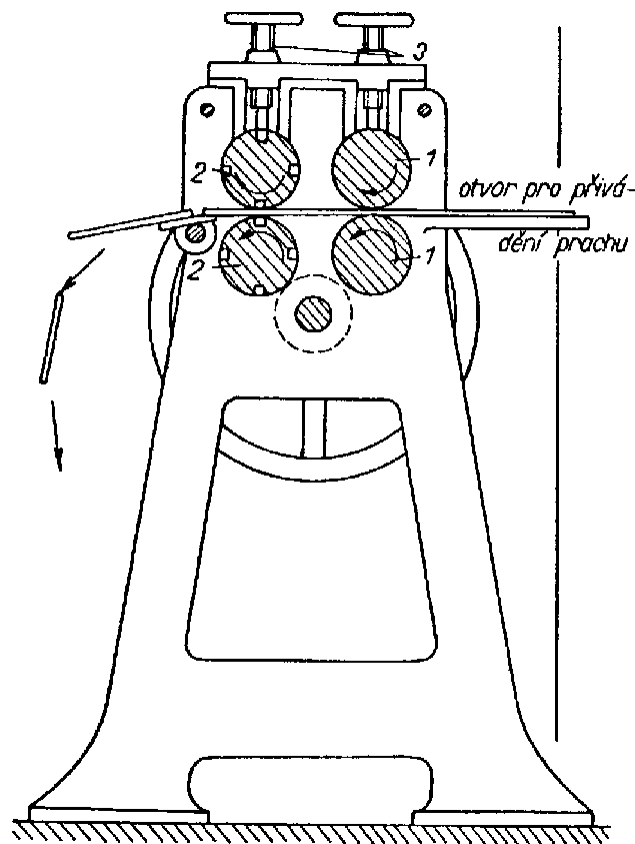
Druhý systém nožů přetíná pásy v kolmém směru na směr původní. Je složen z jednoho nepohyblivého a řady pohyblivých nožů, které se o nepohyblivý nůž trou.

Aby se získal prach s rovnoměrnými balistickými vlastnostmi, musí se nože často vyměňovat a brousit.

V některých továrnách je řezání spojeno s válcováním (hlazením) prachových pásek (má-li mít prach tvar pásek nebo destiček). K tomu slouží speciální řezačky (obr. 139) s hladicím válcem 1 a řezacím válcem 2. Válce se přitlačují šroubem 3. Hlazením se velmi zmenší množství odpadu způsobeného deformací při předsoušení.

Bezpečnost při řezání prachu je dosti velká, ale nutnou podmínkou je pečlivé uzemnění. Odstraní se tím možnost elektrostatického nabití řezačky.

Výboje tohoto náboje byly nejednou příčinou neštěstí. Kromě toho je nutné dbát, aby se součásti řezačky, mezi nimi i nože, příliš nezahřívaly. Zahřejí-li se nože, musí se řezačka na určitou dobu zastavit a nechat vychladnout.



Obr. 139. Řezačka na prachové pásky s hladicími a sekacími válci (podle Jegorova)

## Třídění

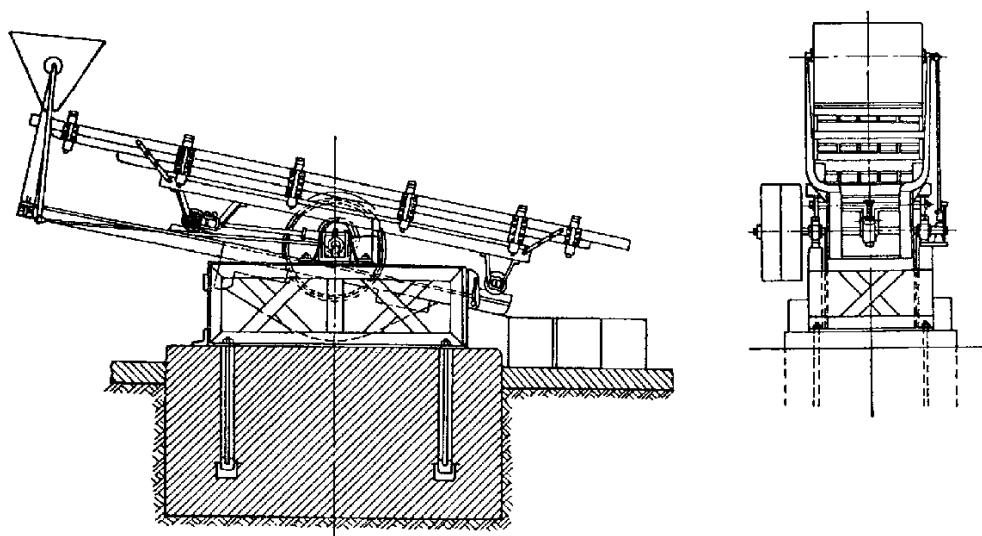
Po řezání se prach musí roztrdit. Při třídění se mají odstranit destičky, pásky nebo trubičky nepravidelného tvaru. Množství odpadu závisí na tvaru prachu, na jeho rozměrech a na stavu řezaček. Např. pro puškový destičkový

prach je množství odpadu tím větší, čím menší jsou rozměry prachu. Čím tlustší jsou pásy nebo trubičky z lisu, tím méně odpadu vzniká při třídění.

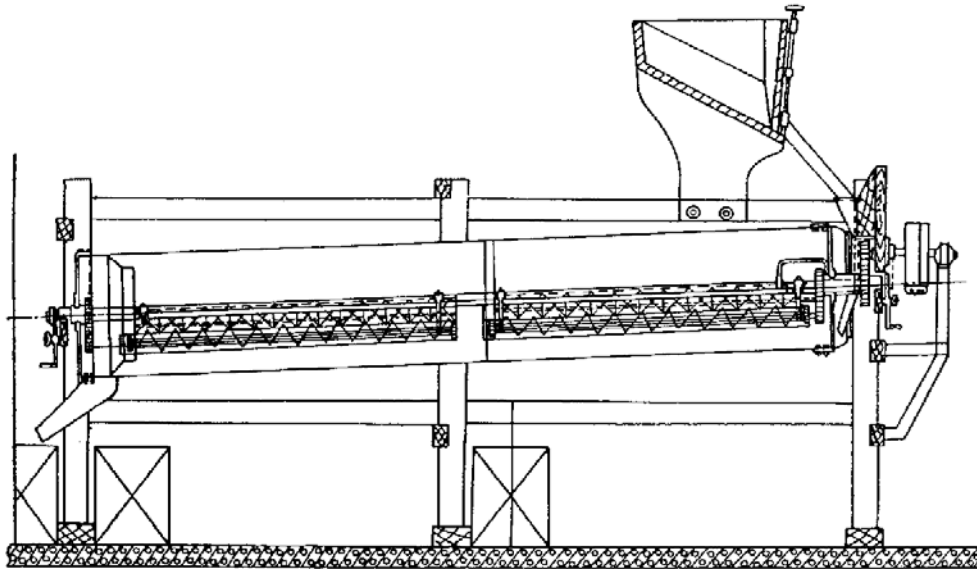
Způsoby třídění závisí na tom, jde-li o jemnozrný prach nebo o prach tvaru pásků nebo dlouhých trubiček. V prvním případě se používá mechanického třídění a ve druhém třídění ručního.

Mechanicky se jemnozrný prach třídí na vibračních nebo rotačních sítích různé konstrukce (obr. 140 a 141). Do podstavených beden padá kromě vytríděného zrna zvláště prach a větší nebo zdeformovaná zrna. Rozměry sít (většinou z mosazných síťovin) se volí podle druhu tříděného prachu a podle velikosti jeho zrn. Odpad a zlomky se vracejí k přepracování na prach (tzv. retour - viz str. 378).

Ruční třídění je založeno na přerovnávání pásků nebo trubiček a odstraňování značně deformovaných nebo odlišně zabarvených kusů (tmavomodré skvrny). Třídí se obvykle na stolech a prach i odpad se odhazuje do beden. Doporučuje se používat stolů se skleněnými deskami, prosvěcovanými zdola žárovkou, což usnadní zjišťování vad prachu (skvrn, nesprávné barvy atd.).



**Obr. 140. Schema zařízení na mechanické třídění jemnozrného prachu podle Jegorova (vibrační síto)**



**Obr. 141. Schema zařízení systému Marot pro třídění jemnozrného prachu podle Jegorova (rotační síto)**

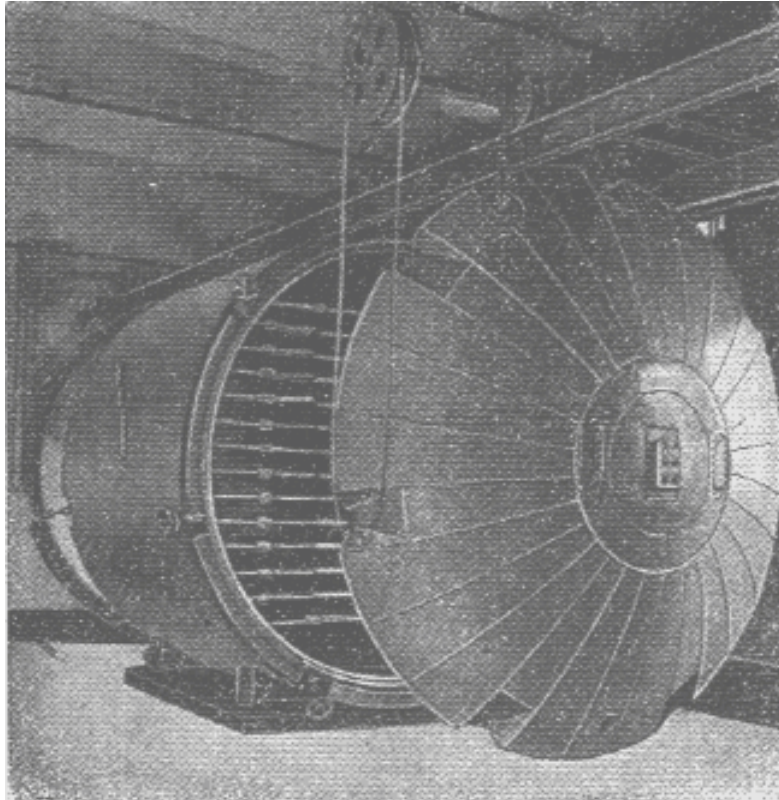
Prach s temnými skvrnami se hází do zvláštních beden tak, aby se nemísil s prachem vyřazeným pro deformaci. Deformovaný materiál se totiž vrací na přepracování, kdežto temné skvrny se považují za známku nestability a takový prach se buď ničí, nebo se přepracovává na prachy pro rychlejší spotřebu (na př. cvičný a lovecký prach).

Produktivita při ručním třídění závisí na rozměrech tříděného zrna. Čím jsou větší, tím větší je i produktivita práce. Pro jeden z nejtenčích druhů páskového prachu (do polních děl ráže 75 mm) o rozměrech 0,7 x 20 x 144 mm je produktivita třídění pro jednoho zaměstnance asi 10 kg/h.

Nařezaný, nemáčený a nevysušený prach se nazývá zelený.

## **Konečné odstraňování rozpouštědla**

Předsušený prach hoří příliš pomalu, protože jej zbylé rozpouštědlo vlastně flegmatisuje. Teprve po konečném zmenšení obsahu rozpouštědla pod určitou mez dostává prach správnou živost. Kromě toho se tím zlepšuje i jeho balistická stabilita (tj. jeho balistické vlastnosti se skladováním nemění).



**Obr. 142. Vakuová sušárna na sušení nitrocelulosového prachu**

Obsah těkavých látek se tím natolik zmenší, že není nebezpečí samovolného těkání a tím ani změny vlastností.

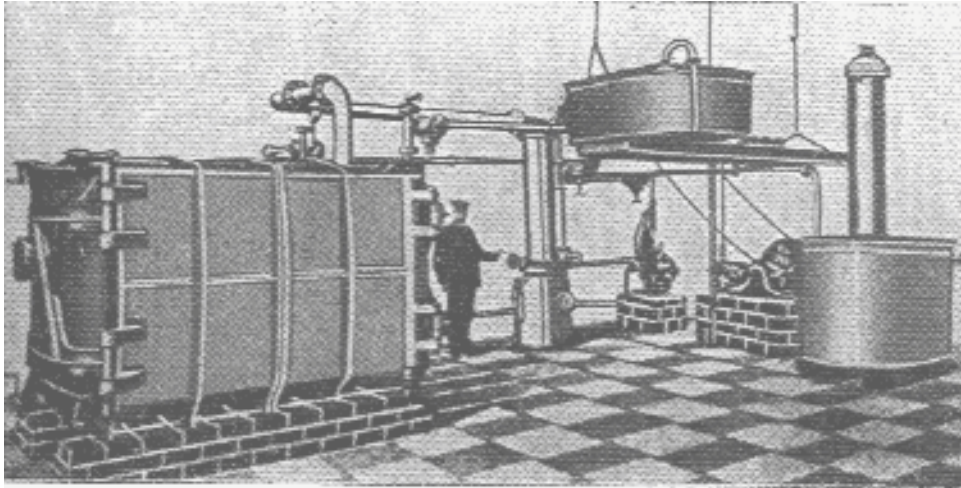
Konečné odstraňování rozpouštědla z nitrocelulosy se uskutečňuje několikerým způsobem:

Sušením za sníženého tlaku při 30 °C, sušením za atmosférického tlaku při 50 - 60 °C nebo sušením infračerveným zářením.

Máčením prachu ve studené nebo v horké vodě a potom sušením. **Sušení za sníženého tlaku** bylo velmi rozšířeno v Německu a v mnoha případech umožnilo vypustit máčení prachu. Sušárny pro tento účel (obr. 142) byly zhotoveny z kotlového plechu a obsahovaly lísky zahříváné horkou vodou na 60 - 80 °C. Válec byl s obou stran uzavřen víky, hermeticky k němu přiléhajícími. Utěsnění se dosáhlo šrouby.

Prach se nasypává na mušelín, napjatý v dřevěných rámech, a na nich se uloží na lísky. Sušárna se potom uzavře víkem a evakuuje se vývěvou. Sušárna pracuje obvykle za tlaku 100-150 mm Hg. Jakmile se tlak ustálí - uvolní se šrouby na víku a víko vnějším přetlakem vzduchu dále hermeticky přiléhá. Sušárna tak funguje až do konce sušení. Tento postup je diktován i bezpečnostními hledisky. Při vznícení prachu dojde pouze k odhození víka. Kdyby byla víka držena šrouby, mohlo by hoření v uzavřeném prostoru přejít ve výbuch, který by sušárnu zničil.



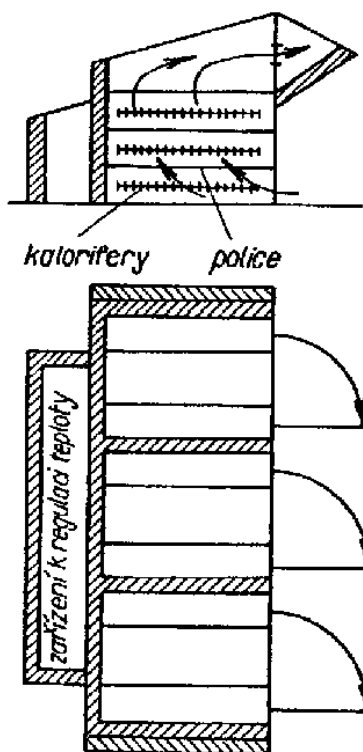


**Obr. 143. Sušárna a zařízení na regeneraci rozpouštědla za sníženého tlaku**

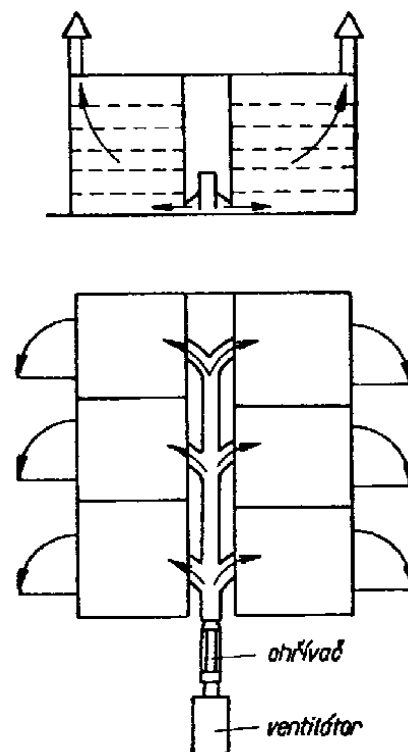
Kapacita sušárny je 1000-1200 kg prachu (na váhu suché nitrocelulosy). Tento typ sušáren je určen převážně pro výrobu jemnozrnného (na př. destičkového puškového) prachu. Sušení tohoto prachu trvá asi 24 hodin při 80 °C. Prach sušený za sníženého tlaku má tu výhodu, že je méně pórovitý než prach, ze kterého se rozpouštědlo odstraňovalo máčením. Po sušení za sníženého tlaku se může ještě dodatečně máčet, aby se odstranily zbytky rozpouštědla. Musí se potom ovšem opět usušit. Máčení již nezvětšuje pórovitost destiček.

S vakuovou sušárnou je spojeno kondenzační zařízení na regeneraci rozpouštědla, tj. převážně alkoholu (obr.143). Zařízení pracuje za atmosférického tlaku. Skládá se z kolony chlazené studenou vodou, ve které kondensuje ether, a ze zásobníku, v němž kondensuje alkohol s vodou a etherem. Na 100 kg prachu se podle ročního období regeneruje 10 - 25 kg 95 %ního alkoholu (v zimě více, v létě méně).

**Sušení za atmosférického tlaku.** Pro sušení prachu za atmosférického tlaku se používá sušáren různého typu. Ve Francii je běžně zavedena sušárna s přirozenou cirkulací vzduchu (obr.144). Je to železobetonová budova s třemi tlustými stěnami a čtvrtou lehkou (výfukovou). Budova je rozdělena na několik místností. V každé se suší 600-1000 kg prachu. Tloušťka stěn jednotlivých oddělení je volena tak, aby snesly tlak při požáru prachu. Zničí se pouze lehká - výfuková stěna. Nad dveřmi v lehké stěně je železobetonový přístřešek, který má při dešti chránit před vodou a při požáru usměrnit plamen. V dolní části lehké stěny a ve dveřích i v horní části nad přístřeškem jsou otvory zakryty mosaznou mřížkou. Dolními otvory vzduch vstupuje dovnitř, horními vystupuje. Cirkulaci vzduchu (naznačenou šipkami) zajišťují kalorifery otápané horkou vodou. Kalorifery jsou uloženy pod železnými policemi, na kterých se ukládají lísky s prachem. Lísky jsou z drátěné sítky, napjaté na dřevěném rámu. Suší-li se jemnozrnný prach, překrývá se síťka mušelinem. V oddělené místnosti je zařízení pro regulaci teploty vody v kaloriferu. Teplota musí být o 5 °C vyšší než teplota v sušárně (většinou 60 °C, protože v sušárně bývá teplota 55 °C.)



Obr. 144. Sušárna nitrocelulosového prachu



Obr. 145. Sušárna s mechanickou ventilací

Sušení při 55 °C trvá nejméně 24 hodin. Záleží částečně i na tloušťce zrna. Orientačně lze počítat s touto závislostí doby sušení páskového prachu při 55 °C na tloušťce :

Tloušťka, mm	Doba sušení, hodin
0,8 - 1,5	24
2,3 - 2,5	36
3,2 - 7,5	48

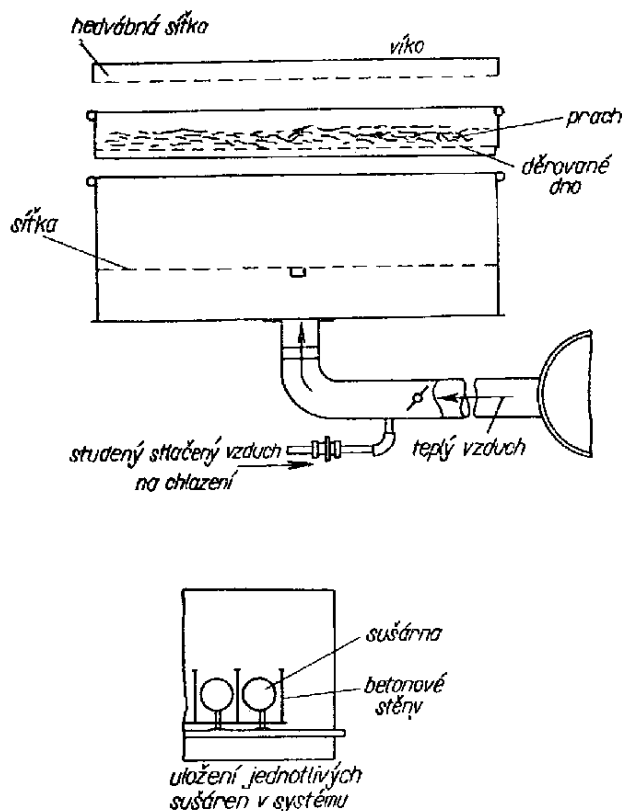
Po vysušení prachu se uzavře přívod horké vody do kaloriferu a otevřou se na 3 hodiny dveře, aby prach vychladl.

Popsaná sušárna je velmi ekonomická, protože nevyžaduje mechanický pohon. Závadou je dosti slabá cirkulace vzduchu a tím i dlouhá doba sušení. Poměrně dlouhé působení vysoké teploty na prach má nepříznivé následky.

Sušárny s **mechanickou ventilací** jsou velmi různorodé. Jedním z nejjednodušších typů jsou komorové sušárny (obr. 145). V nich se prach nasypává na průlinčité lísky, umístěné na policích. Vzduch hnaný ventilátorem prochází ohříváčem a rozvádí se spodem potrubím do jednotlivých oddělení sušárny. Dveře sušárny se otevírají ven. Vnější chodby

(na obrázku nevyznačené) musí být dostatečně široké, aby jimi mohl projíždět vozík dopravující prach k sušení a od sušení.

Jiný systém sušení (systém de Quinana - obr. 146) je založen na tom, že se prach suší v nízkých válcových (nebo jinak utvářených) mosazných vanách, vyložených zevnitř plátnem. Dno van je děrované. Ventilátor žene zahřátý vzduch dnem. Vzduch odchází horem odtahem ve střeše budovy. Po vysušení se prach chladí studeným stlačeným vzduchem. V mechanicky větrané sušárně probíhá sušení přibližně dvakrát rychleji než v sušárně s přirozeným prouděním. Nevýhodou mechanicky větraných sušáren je to, že silný proud vzduchu podporuje oxydaci difenylaminu obsaženého v prachu a prach snadno tmavne (zabarvení až temně modré nebo temně zelené). Dříve bylo sušení jednou z nejnebezpečnějších operací. Jakmile však byly objeveny příčiny nebezpečí a nalezeny způsoby, jak je odstranit, stalo se sušení operací, která není o nic nebezpečnější než ostatní operace při výrobě nitrocelulosového prachu. Je ovšem nutné zachovávat tyto zásady



**Obr. 146. Sušárna systému Quinana**

1. Všechny police a kovové součásti v sušárnách musí být uzemněny.
2. Dveře v sušárnách se musí zavírat závory z dřev a nebo z nejiskřícího kovu.
3. V místnostech sušárny se musí udržovat čistota a hlavně se z nich musí odstraňovat rozsypaný prach. Prach, který ležel delší dobu rozsypan na

policích nebo na podlaze, se časem rozkládá a už nejednou se stal příčinou požáru v sušárně. Zvláště důležité je čištění kaloriferů.

4. Ze sušárny se nemá prach vybírat, dokud je horký, nýbrž teprve po vychladnutí na teplotu asi 30 °C.

**Sušení infračerveným zářením.** Podle prací Brunových a Ratouisových (1954) může použití infračervených paprsků zkrátit sušení dvacetinásobně až stonásobně. Je však dražší ze dvou důvodů :

1. Teplo dodané infračerveným zářením je nejméně třikrát dražší než teplo z vodní páry.

2. Sušit lze pouze tenké vrstvy prachu, protože jinak se může horní vysušená vrstva vznítit, ačkoli pod ní je ještě vrstva nevysušená (nevýhodou je tedy malá rovnoměrnost sušení, vyplývající z jeho velké rychlosti).

Poslední důvod je také hlavní příčinou, proč se infračerveným zářením nesuší nitroceluloseový prach.

**Máčení prachu.** Methody konečného odstraňování rozpouštědla máčením použil po prvé A. Suchiňskij v Itusku roku 1892. Rozpouštědlo se z prachu odstraňuje daleko rychleji než jinými methodami. Máčení prachu se hodně používalo při výrobě nitroceluloseových prachů za první světové války, protože urychlilo výrobu. Tehdy se při máčení volila teplota 80 °C a dokonce až 90 °C. To však je nežádoucí ze dvou důvodů:

1. Vysoká teplota vody způsobuje, že se část difenylaminu rozpouští a obsah stabilisátoru v prachu se zmenšuje. Mimo to se difenylamin při vysoké teplotě daleko rychleji oxyduje.

2. Vysoká teplota vody způsobuje částečnou koagulaci nitrocelulosey z koloidního stavu a její větší pórovitost, která může být nežádoucí.

Máčený prach lze od nemáčeného snadno rozlišit. Nemáčený zůstává průzračný, kdežto máčený je matný, neprůzračný a kromě toho obvykle tmavý (šedozelený) v důsledku reakcí difenylaminu při vysoké teplotě za přítomnosti vody.

Máčení je nejúčinnější tehdy, použije-li se ho u prachu, který byl pouze předsoušen a nebyl ještě sušen při zvýšené teplotě. Při sušení za zvýšené teploty (50-60 °C) vzniká na povrchu prachu suchá vrstva, která brání rozpouštědlu difundovat z nitra prachu do vody. Proto je nejvýhodnější máčet prach z počátku při nižší teplotě (30 °C) a postupně teplotu zvyšovat (na 50-60 °C).

Energické máčení (dlouhodobé a při vysoké teplotě) může podobně jako dlouhodobé sušení zmenšit, stabilitu prachu. Podle názoru některých

odborníků je zhoršení stability zvláště zřetelné při máčení nesušeného prachu, který ještě obsahuje hodně rozpouštědla.

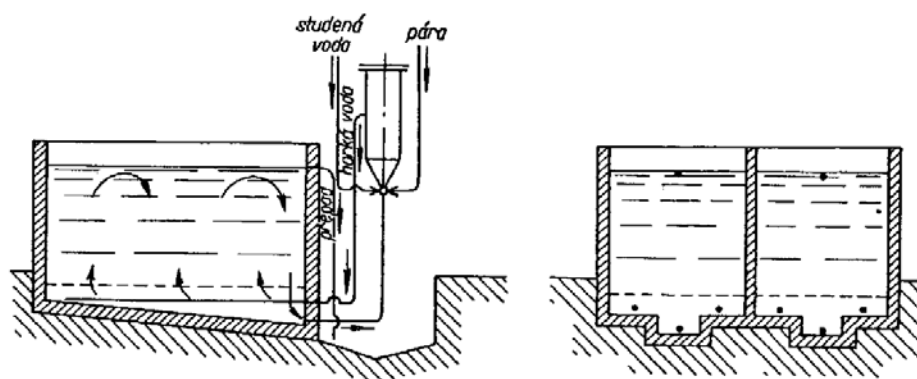
Mnohaletými výzkumy bylo zjištěno, že předsoušení čerstvě vylisovaného prachu ve vlhké atmosféře, v níž prachovina zvlhne, má nepříznivý vliv na stabilitu prachu. Předsouší-li se prach v uzavřeném prostoru v proudě suchého vzduchu za nepřístupu vlhkosti, jeho stabilita se nezhorší. V posledním případě je jedno, máčí-li se prach po sušení či nikoliv. Při použití moderních předsoušecích zařízení není důvod k obavám, že se zmenší stabilita při máčení, není-li příliš energické (máčení při teplotě 90 °C a vyšší se považuje za škodlivé; také při 80 °C se nemá prach máčet déle než 72 hodin atd.).

V určitých případech, kdy chceme získat hodně pórovitý prach (např. velmi živý druh do lovecké nebo cvičné munice), máčí se neřezané prachové zrno ihned po lisování. Při tom dojde k rychlému vypaření rozpouštědla, prachový pás nebo šňůra se rozepe a vznikne uvnitř kanálek (metoda Bazylewicze-Kniazykowského a Partyky, 1931). Pórovitosti lze také dosáhnout tím, že se do prachoviny přidávají soli rozpustné ve vodě, které se při máčení extrahují. Nejčastěji se používá dusičnanu draselného; ten však z části v prachu zůstane a zvětšuje jeho živost.

Nitrocelulosový prach, pro jehož přípravu bylo použito alkoholu a etheru, se musí máčet tak, aby se mohlo regenerovat rozpouštědlo (hlavně alkohol), které přešlo do vodného roztoku. Nitroglycerinový prach, vyráběný s použitím těkavého rozpouštědla, na př. acetonu, se nemáčí, poněvadž voda by mohla z prachu odplavit část nitroglycerinu.

Často lze máčení nahradit sušením za sníženého tlaku, jak již bylo uvedeno dříve (Passburg, 1884-1890). Musí se však k tomu použít nákladných a rozsáhlých zařízení, a proto se tento způsob volí zřídka nebo se uplatňuje jen v menším měřítku.

Máčí se buď ve studené, neohřívané vodě při normální teplotě (15-30 °C), nebo při zvýšené teplotě (do 95 °C).



**Obr. 147. Betonová kád' na máčení prachu**

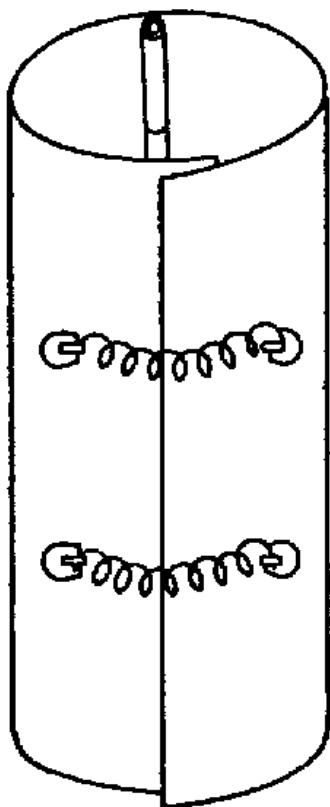
V prvním případě se používá velkých betonových nádrží, které musí být zevnitř vyloženy glazovanými kachličkami. Jemnozrnný prach se ukládá v plátěných pytlících, což má tu nevýhodu, že se tím znesnadňuje proudění vody mezi zrny. Páskový nebo trubičkový prach se může máčet v koších z mosazné síťoviny nebo z děrovaného mosazného plechu. Lze také použít dřevěné skříně s otvory, jež usnadňují cirkulaci vody. Cirkulaci při máčení za studena lze zlepšit zařazením čerpadla. Výkon čerpadel bude záviset na objemu kádě (na př. u kádě objemu 3,5 m<sup>3</sup> je oběh vody asi 300 l/h). Aby se usnadnilo plnění a vyprazdňování, lze použít elektrického výtahu, ovšem v nejiskřivém provedení.

Při máčení v horké vodě se postupuje podobně. Výhodné je použít kádi menšího objemu. Zařízení pro zahřívání musí zároveň zajišťovat oběh vody v kádi.

Na obr. 147 je znázorněna máčecí káď používaná ve Francii. Je vyrobena z betonu a rozdělena přepážkou na dvě části (dlouhé 2,3 m, široké 1,0 m a hluboké 1,4 m). Vnější stěny kádě jsou tlusté asi 10 cm. Náplň je asi 300-700 kg. V určité výšce nad dnem je tlustý mosazný děrovaný plech a pod ním jsou umístěny trubky přivádějící horkou vodu a odvádějící z nižších míst vodu k zahřívání. Každá káď má vlastní topné zařízení s parním injektorem a je opatřena přepadem, kterým se odvádí přebytek vody do zvláštního zásobníku. Výhodné je použít velkých zásobníků k ohřívání vody na 50 °C, která se potom čerpá k máčení. V popsanych kádích se spotřebuje toto množství páry: k ohřátí vody na 50 až 80 °C asi 580 kg/h, k udržování teploty 80 °C asi 650 - 850 kg/h.

Doba máčení závisí na teplotě a na druhu prachu. Máčení je tím delší, čím nižší je teplota vody a čím tlustší jsou destičky nebo stěny trubiček. Orientačně se na některých závodech pro tlustší prachy předpokládá (tloušťka stěny zrna přibližně 7 mm), že snížení teploty máčení o 10 °C vyžaduje trojnásobného prodloužení máčení. Např. trvá-li při 80 °C máčení 32 hodin, trvá při 70 °C 96 hodin a při 60 °C 288 hodin.

Podle jiných údajů, vztažených na tenčí prachy (lisované na tloušťku 0,5 až 2 mm), musí se ke snížení teploty o 10 °C prodloužit máčení o 50 %. Doba máčení závisí také na tom, byl-li prach před máčením sušen (na obsah 1,5-2 % těkavých podílů) nebo pouze předsoušen (na 10-15 % těkavých podílů). Ve druhém případě je máčení mnohem účinnější, ale může se při něm zhoršit stabilita. Máčení je velmi účinný způsob zvyšování živosti. Konečný stupeň živosti je závislý na způsobu máčení. Závislost účinnosti máčení na tom, byl-li prach předem sušen nebo nikoliv, ukazuje tento příklad: Část prachu se před máčením sušila 24 hodin při 55 °C a potom se máčela 12 hodin při 80 °C a opět sušila 24 hodin při 55 °C. Druhá část prachu se máčela přímo bez sušení po 8 hodin při teplotě 50 °C, potom 10 hodin při 80 °C a nakonec sušila po 24 hodin při 55 °C.



**Obr. 148. Mosazné manžety na držení prachových pásků nebo trubiček při máčení (podle Jegorova)**

Zjistilo se, že prach máčený přímo je živější. V dělu ráže 75 mm uděloval střele počáteční rychlost o 9 m/s větší a také tlak v hlavni byl o 37 kg/m<sup>2</sup> větší.

V tab. 95 jsou uvedeny hodnoty charakterisující vliv dodatečného máčení (po hlazení) na zvýšení živosti destičkového puškového prachu.

Energické máčení může mít nepříznivý vliv na tvar máčení (podle Jegorova) prachového zrna, zejména u tlustších druhů. Často se proto doporučuje máčet za postupně zvyšované teploty, např. po 12 hodin při 30 °C, 24 hodin při 45 °C a 48 hodin při 60 °C. Aby se zabránilo deformaci zrna při máčení (zejména za vyšší teploty, svírají se v některých výrobnách pásky nebo trubičky do mosazných manžet s mosaznými pružinami (obr. 148).

Po máčení se prach suší, aby se odstranila vlhkost a s ní zbytky rozpouštědla. Suší se při 55 °C po dobu 4-160 hodin, podle tloušťky prachu (tyto údaje platí pro sušárny s přirozenou konvekcí).

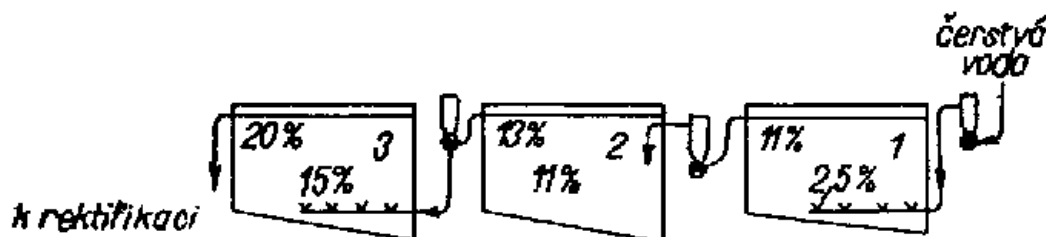
Po vysušení se dělový prach, tedy pásky nebo trubičky, podruhé třídí, ježto při máčení mohlo dojít k deformaci nebo prach mohl změnit barvu.

Dodatečné máčení		Zvýšení o hodnotu	
Doba, hodin	Teplota, °C	$\Delta v$ , m/s	$\Delta p$ , kg/cm <sup>2</sup>
24	70	36 - 44	300 - 450
24	85	45 - 60	350 - 550
24	90	60 - 70	500 - 600

## Regenerace rozpouštědla z vody po máčení

S máčením je spojen problém regenerace rozpouštědla (většinou alkoholu), které se dostává do vody. Zachycovat rozpouštědlo se vyplácí jen tehdy, je-li obsah alkoholu ve vodě větší než 5 %. Použitím protiproudného máčení v bateriích lze obsah alkoholu ve vodě zvýšit na 15-20 %. Tím se regenerace stává ekonomickou.

Za první světové války se ve Francii používalo baterie složené ze tří kádí (obr. 149). Do kádě 1 se napouštěla čerstvá voda, zahřívána parním injektorem.



Obr. 149. Baterie kádí pro máčení prachu (na obrázku je uvedena koncentrace alkoholu, na různých místech v kádích)

Voda z této kádě přecházela přepadem přes injektor do horní části kádě 2 a odtamtud přepadem do dolní části kádě 3, opět přes injektor. Čerstvý prach se vnášel opačným směrem, tedy do kádě 3, odkud se po máčení přenesl do kádě 2 a potom do kádě 1. Máčením při 50 °C se v kádích dosáhlo této koncentrace alkoholu :

kádě 1	2,5 %	v dolní části
	11 %	v horní části
kádě 2	11 %	v dolní části
	13 %	v horní části



káď 3	15 %	v dolní části
	20 %	v horní části

Voda se z kádí čerpá při průměrném obsahu 18,5 % alkoholu na rektifikaci. Obavy, že při této metodě budou vznikat mnohem větší ztráty difenylaminu než při jednorázovém máčení ve vodě (kdy koncentrace alkoholu je na konci máčení menší než 6 %), se ukázaly neopodstatněné. Ztráty difenylaminu nepřesahují při máčení popsáním bateriovým způsobem 0,01 %.

Vedle problému regenerace alkoholu z vod je třeba ještě řešit problém regenerace etheru a alkoholu z par uvolňujících se při máčení za horka. Na příklad prach obsahující 23 % těkavých podílů (pouze předsoušený a nikoli sušený) dává z par při máčení kondensát o složení uvedeném v tab. 96 (podle Bonneauda, 1918).

Tabulka 96

Složky plynné fáze	Máčení při 50 °C		Máčení při 80 °C	
	začátek	konec	začátek	konec
Ether	92%	85%	82%	52%
Alkohol	5%	10 %	13 %	32 %
Voda	3%	5%	5%	16%

Množství kondensátu z par uvolněných při máčení prachu za teploty 80 °C bylo při těchto pokusech 2-3 %, přepočteno na množství prachu.

V praxi se k zachycování par rozpouštědla, uvolněných při máčení za horka, opatřuje káď hermetickým víkem a potrubím pro odvod par. Na 70 kg prachu se v kádi získalo 30 kg kondensátu obsahujícího 96 % etheru.

V jiné továrně se na 100 kg prachu máčeného při 60-80 °C zachytily 4 kg kondensátu, obsahujícího 71 % etheru a 16 % alkoholu.

## **Množství rozpouštědla a vlhkosti zbylé v prachu**

Prach vyrobený pomocí těkavého rozpouštědla musí být dokonale zbaven rozpouštědla. Příliš velký obsah rozpouštědla by totiž mohl působit na jeho balistickou stabilitu. V nitrocelulosových praších má být zbytků rozpouštědla přibližně 1 %. Tlustší prachy obsahují rozpouštědla o něco více, tenčí méně. Prachy želatinované na povrchu kafrem obsahují v povrchové

vrstvě též určité množství kafru, který může při zahřívání nebo uložení vytékat.

Kromě zbytků rozpouštědla obsahuje prach také trochu vody, která buď nebyla odstraněna sušením, nebo byla do prachu přidána při zvlhčování.

Nitrocelulosový prach je poněkud hygroskopický, protože obsahuje podíl vláknité neželatinované nitrocelulosity, která je hygroskopická. Koloidní podíl prachu je méně hygroskopický, obsahuje však určité množství zbytků rozpouštědla, hlavně alkoholu, který svou hydrofilností celkovou hygroskopičnost zvyšuje. Hygroskopičnost nitrocelulosového prachu závisí hlavně na celkovém obsahu dusíku v nitrocelulose. Nitrocelulosa s větším obsahem dusíku je méně hygroskopická (str. 161, díl II). Prach z nitrocelulosity s celkovým obsahem 13 % dusíku pohlcuje 1,0-1,5 % vody. Při obsahu 12,0-13,0 % dusíku stoupá vlhkost prachu na 1,5-2,0 %. Tyto hodnoty platí pro středoevropské podnebí. V suchém podnebí jsou menší, ve vlhkém klimatu větší. Podle Hansena (1911) lze hygroskopičnost destičkového nebo trubičkového prachu tloušťky nad 0,8 mm vyjádřit vzorcem

$$y = a/x$$

kde  $a$  je konstanta,

$x$  - tloušťka destičky nebo trubičky prachu,

$y$  - obsah vlhkosti, určený sušením při 80 °C po 3 hodiny

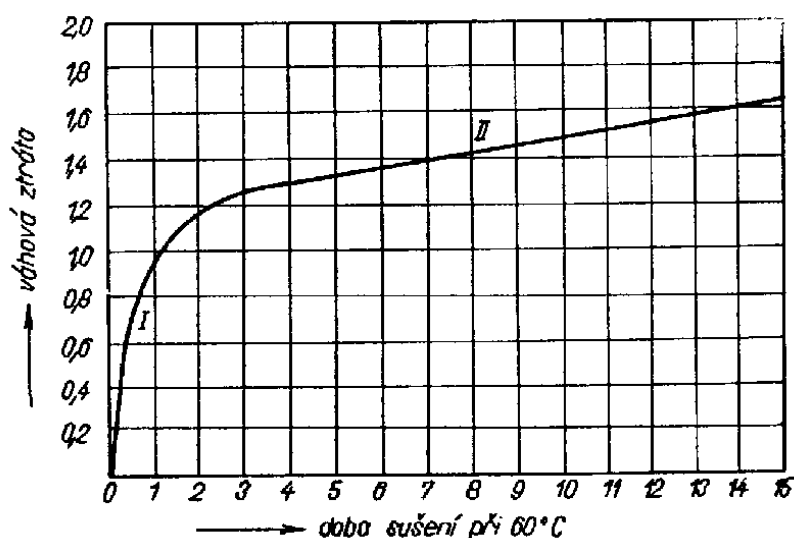
Méně hygroskopické jsou nitrocelulosové prachy želatinované na povrchu centralitem, kafrem nebo nitrosloučeninami. Povrchová vrstva gelu je nehygroskopická a chrání vnitřek před vlhkostí. Málo hygroskopické jsou nitrocelulosové prachy, obsahující aromatické nitrosloučeniny, např. dinitrotolueny (DNT) nebo dinitroxyleny (DNX).

Davis (1943) uvádí tyto hodnoty, charakterisující hygroskopičnost pyrokolodiového prachu, obsahujícího různé látky:

Pyrokolodiová bavlna s obsahem	Hygroskopičnosti
5% hydrocelulosity	2,79 %
10% krystalického DNX	2,09 %
10% olejovitého DNX	1,99 %
10% krystalického DNT	1,93 %
20% krystalického DNT	1,23 %

Nejméně hygroskopické (prakticky nehygroskopické) jsou nitroglycerinové a nitrodiglykolové prachy, protože gel nitroglycerinu nebo nitrodiglykolu s nitrocelulosou je prakticky nehygroskopický. Proto jsou nehygroskopické dokonce i nitroglycerinové a nitrodiglykolové prachy, obsahující vysoce nitrovanou celulosu, která je částečně vláknitá.

Vzhledem k vlivu vlhkosti a zbytků rozpouštědla na balistické vlastnosti prachu jsou velmi důležité **analytické způsoby stanovení obsahu rozpouštědla a vlhkosti v prachu.**



**Obr. 150. Váhové ztráty nitrocelulosového prachu při teplotě 60 °C za 0-15 dní:**

*I* - unikání vlhkosti, *II* - unikání rozpouštědla

V jednotlivých zemích se používá různých method. Za první světové války se určoval obsah vlhkosti v nitrocelulosovém prachu takto:

v Rusku sušením po dobu 6 hodin při 100 °C

ve Francii sušením po dobu 4 hodin při 60 °C

v Americe sušením po dobu 6 hodin za sníženého tlaku při 60 °C

Vieille sledoval váhové ztráty nitrocelulosového prachu při teplotách od 40 do 130 °C. Zjistil typickou křivku (obr. 150), která je složena ze dvou částí: *I* - velmi strmá, *II* - zvolna stoupající.

Část křivky *I* platí pro odstraňování vlhkosti, část *II* pro únik zbytků rozpouštědla.

Srovnáním ztrát zbytků rozpouštědla při 110, 75 a 40 °C zjistil Vieille, že stejné ztráty nastanou zahříváním prachu po stejný počet

hodin při 110 °C

dní při 75 °C

měsíců při 40 °C

Na základě Vieilleových pokusů se ve Francii určuje ztráta na váze za první 4 hodiny sušení při 110 °C (tzv. *eliminace*, úsek *I*) a ztráta za dalších 16 hodin (tzv. *koeficient emise*, úsek *II*).

**Koeficient emise** je funkcí obsahu rozpouštědla v prachu. Obvykle bývá 0,30-1,00 %, je-li obsah rozpouštědla vyjádřen hodnotami 1,5-3,5 %. Zjištění koeficientu emise je výhodná a rychlá metoda přibližného určování obsahu zbytků rozpouštědla.

Celkový obsah rozpouštědla se stanovuje tak, že odvážený vzorek prachu se rozpustí (částečně) v rozpouštědle (směsi etheru s alkoholem) a potom se vysrážejí vodou klky nitrocelulosity. Po odpaření k suchu a několikrát opakovaném rozpouštění a srážení se zjistí váha nitrocelulosity. Rozdíl mezi vzorkem prachu a vahou nitrocelulosity je váha zbytků rozpouštědla.

Davis (1921) rozlišuje:

1. Celkový obsah těkavých podílů (TV = total volatile).
2. Vnější vlhkost (určenou sušením po 1 hodinu při 100 °C, EM = external moisture).
3. Zbytky rozpouštědla (RS = residual solvent, vypočtené z rozdílu  $RS = TV - EM$ .)

Zvětšování obsahu vlhkosti zmenšuje živost prachu. Podle Vieille klesá koeficient živosti prachu ( $dp/dt$ ) o 13 % při zvětšení vlhkosti prachu o 1 %.

V ručních palných zbraních a v malorážových dělech zpomaluje zvětšení obsahu vlhkosti o 0,1 % počáteční rychlost střely o 4-5 m/s a zmenšuje tlak o 50-70 kg/cm<sup>2</sup>.

Ve středoevropském podnebí se má vlhkost určená sušením po 4 hodiny při 60 °C udržovat v rozmezí 1-2 %. Je-li obsah omezen přísnějšími podmínkami, je hodnota pochopitelně větší.

## **Povrchová úprava prachu**

Zkoušelo se zlepšit s balistického hlediska jemnozrnné (destičkové nebo trubičkové) puškové prachy jejich povlečením pomaleji hořící vrstvou. Taková zrna by měla lepší balistický účinek, protože jakmile se začne povrch destiček hořením zmenšovat, umožní větší rychlost hoření prachoviny udržet pod touto vrstvičkou konstantní tlak.

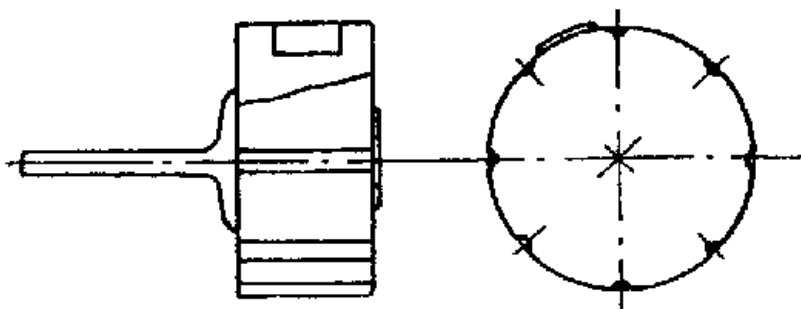
Z počátku se zkoušelo dosáhnout toho potahováním vrstvou arabské gumy nebo želatiny. Vodný roztok těchto látek vytvářel po vysušení flegmatisující vrstvu. Balistický účinek těchto prachů byl skutečně o něco lepší. Problém však byl rozřešen teprve povrchovou želatinací zrn centralitem, kafrem nebo dinitrotoluenem. Protože nitrocelulosový prach obsahuje velké množství vláknité neželatinované nitrocelulosity, vzniká při zpracování povrchu netěkavým želatinátorem úplně koloidní, pomalu hořící vrstvička. Koncentrace rozpouštědla postupně klesá směrem do hmoty zrna a rychlost hoření prachu proto s ohořováním roste.

Želatinace povrchu se téměř vždy spojuje s hlazením zrn za použití menších množství grafitu. Doba želatinace a teplota závisí ve značné míře na druhu želatinátoru. čím je želatinátor účinnější, tím nižší teplotu a kratší dobu želatinace lze zvolit. Na příklad při použití kafru (který želatinuje nejsilněji) lze použít teploty 30-35 °C, kdežto u centralitu se volí teplota 50-55 °C a pro dinitrotoluen (který želatinuje nejslaběji) teplota 80-90 °C.

## **Povrchová úprava puškového prachu**

Destičkový nebo trubičkový prach se povrchově želatinuje a zároveň se potahuje grafitem. Je to nejchoulostivější část výroby puškového prachu (pro zbraně od ráže 7,6 do 20 mm).

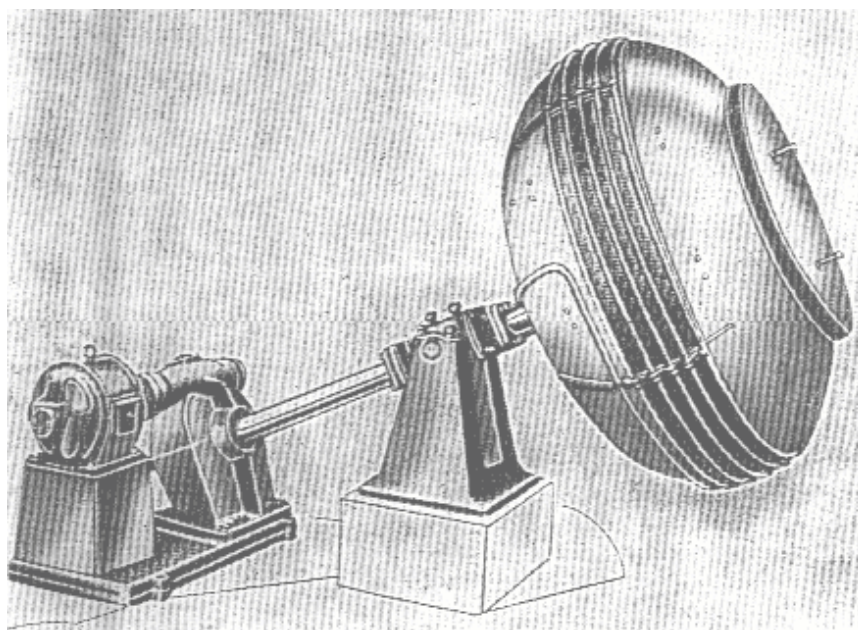
Hladí se obvykle v měděných nebo mosazných bubnech. Mohou to být válcové bubny v horizontální poloze s otvorem pro sušení, manipulaci a vstřikování (obr. 151). Používá se také tzv. dražovacích bubnů, které jsou běžné v průmyslu cukrovinek nebo ve farmaceutickém průmyslu (obr. 152). Některé konstrukce dražovacích bubnů jsou vybaveny topným pláštěm, který obaluje vlastní hladicí nádobu a umožňuje udržovat vyšší teplotu (50-80 °C).



**Obr.151. Schema hladicího bubnu pro jemnozrnný nitrocelulosový prach**

V hladicích bubnech jsou uvnitř žebra (prahy), která zvětšují jejich účinnost. Žebra totiž umožňují udržet při otáčení bubnu prach na stěně do výšky co největší. Kapacita bubnu se pohybuje v mezích 100-300 kg prachu. Používá se přibližně 30 ot/min.

Postup povrchové úpravy je v podstatě tento: Do bubnu se nasype grafit v množství asi 0,1 % na váhu prachové náplně.



**Obr. 152. Dražovací buben pro hlazení jemnozrnného nitrocelulosového prachu**

Přítomnost grafitu na začátku hlazení již zvětšuje elektrickou vodivost a brání hromadění statické elektřiny v prachu, která může být při povrchové úpravě nebezpečná.

Po několika minutách počátečního hlazení "na sucho" se otvorem v boční stěně bubnu vpustí dovnitř alkoholický roztok želatinátoru - centralitu (přibližně 3 % na množství prachu) nebo kafru (1,5 - 2 %). Tyto látky se také obvykle vstříkují ve formě rozprašeného 10-20 %ního roztoku stlačeným vzduchem.

Roztok musí mít teplotu asi 50 °C pro centralit a 30-35 °C pro kafr. Prach v bubnu musí mít teplotu 40-50 °C při želatinaci centralitem a 25-30 °C při použití kafru. Těto teploty se dosáhne vytopením místnosti. V místnosti však musí být teplota o několik stupňů nižší, než je požadovaná teplota v bubnu, protože třením se teplota náplně zvýší nad teplotu prostředí.

Po napuštění roztoku se buben uzavře víkem a ponechá se po určitou dobu v chodu (od jedné do několika hodin). Potom se otevře boční otvor a umožní se vypaření alkoholu a tedy postupné vysušení prachu. Při této operaci se přidá zbylé množství grafitu, čímž se jeho celkový obsah zvýší na 0,25-0,30 %. Odpařování alkoholu z bubnu lze spojit s jeho zachycováním. Proto se nesnímá víko, ale buben se připojí na odsávací potrubí. Rozpouštědlo se odsává a může se rekuperovat buď kondensací nebo adsorpcí.

Celá povrchová úprava trvá 4-20 hodin, podle metody, která je v závodě zavedena. Povrchovou úpravou se také částečně zlepší sypná váha. Sypná váha prachu je před úpravou asi 0,700 g/cm<sup>3</sup> a po úpravě 0,800 - 0,900 g/cm<sup>3</sup>. V některých závodech se při povrchové úpravě destičkového prachu přidávají k náplni dřevěné kuličky v množství jedné třetiny váhy prachové náplně. Kuličky mají urychlit hlazení povrchu prachových destiček a dosažení potřebné sypné váhy. Zabráňují zároveň slepování zrn želatinátorem.

Popsaná metoda má též různé modifikace, např. vnášení centralitu nebo kafru bez rozpouštědla nebo v horké vodní emulsi (na příklad 80 °C teplé). Konečným stadiem povrchové úpravy je potom odstranění vody. Použitím nakloněných bubnů s topným pláštěm se tento proces (vytěkání vody i rozpouštědla) značně urychlí.

Velmi důležité je máčení prachu (spojené se sušením) po povrchové úpravě. Stačí krátkodobé máčení 4-8 hodin při teplotě 50-80 °C. Máčením po povrchové úpravě se z prachu odstraňuje přebytek želatinátoru, který není vázán na nitrocelulosu, čímž se stabilisuje obsah želatinátoru v prachu. Byl-li prach po povrchové úpravě pouze sušen a nikoli máčen, může při skladování měnit balistické vlastnosti (klesá rychlost střely a roste tlak, čili zmenšuje se progresivita prachu). Vysvětluje se to tím, že přebytek želatinátoru, který není vázán s nitrocelulosou v namáčeném prachu, proniká během skladování do hlubších vrstev prachu.

V některých zemích (USA) se místo centralitu nebo kafru používá na povrchovou úpravu trubičkového puškového prachu dinitrotoluenu. Povrchově se upravuje za přítomnosti vody při 80 °C, tj. nad teplotou tání dinitrotoluenu. Během povrchové úpravy se odstraňuje voda odpařováním za sníženého tlaku a dinitrotoluen zůstává na povrchu trubiček.

**Bezpečnost** při povrchové úpravě byla velmi nedostatečná, dokud se nezavedlo řádné uzemnění bubnů a veškerého potrubí pro alkoholické

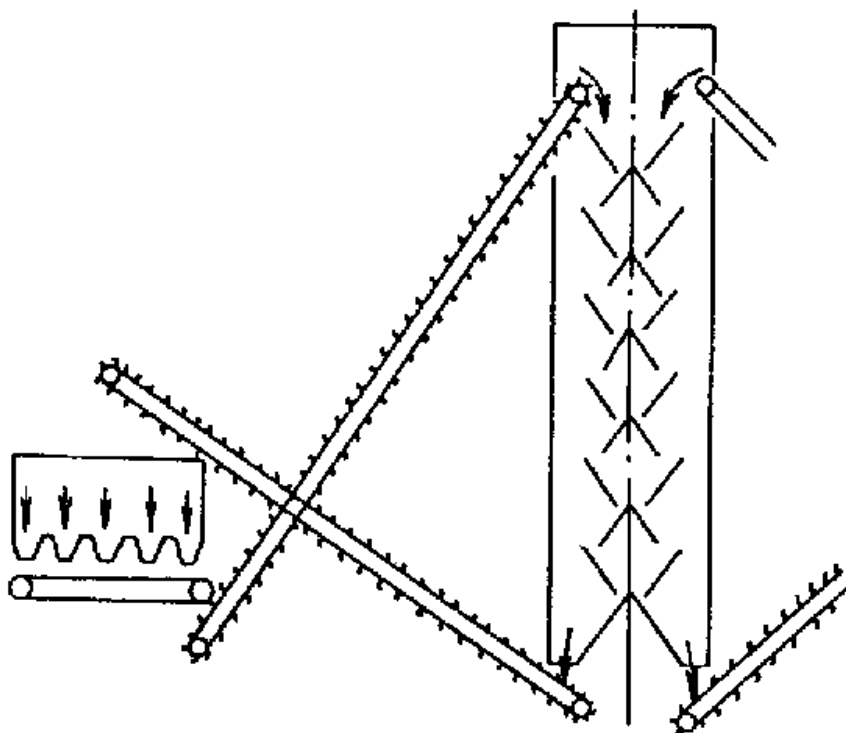
roztoky. Před provedením těchto opatření byly nehody při povrchové úpravě časté a nabývaly značných rozměrů.

Povrchově upravený prach, vymáčený a vysušený, se musí opět třídít, aby se vyřadily zlomky a slepená prachová zrna.

## Konečná úprava prachu

Konečná úprava prachu se skládá ze dvou operací: míšení (homogenisace) a vlhčení prachu.

**Míšení.** Úkolem míšení je připravit větší homogenní sérii produktu (od 5000 do 50000 kg prachu). Prach se připravuje v malém množství (v hnětáku po 60 kg, v lisu ještě menší šarže) a je obtížné dosáhnout vždy stejného produktu.



**Obr. 153. Schema zařízení na kontinuální míšení (seriování) prachu**

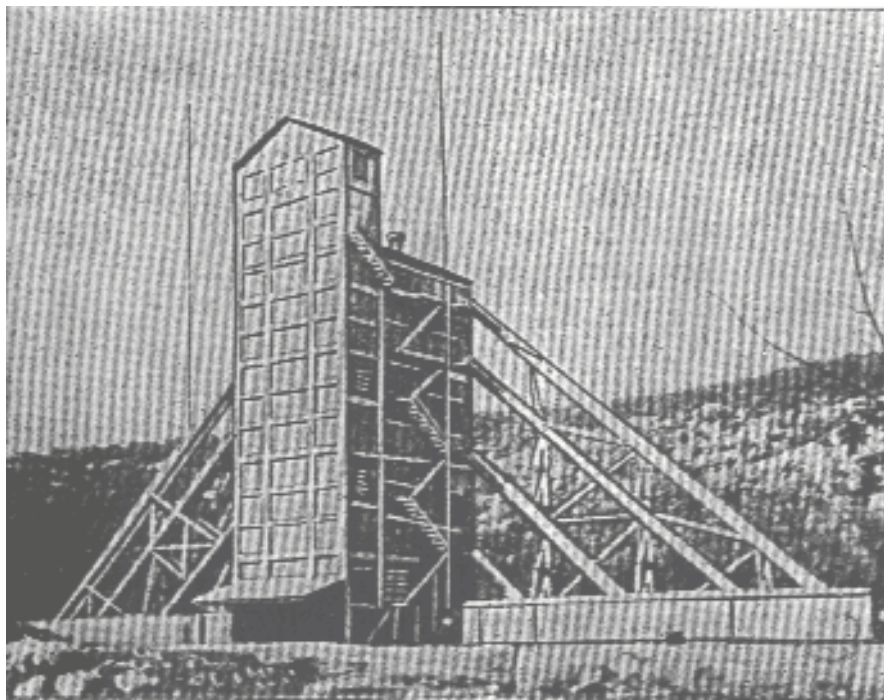
Je to způsobeno hlavně drobnými odchylkami při vážení  $NC_1$  a  $NC_2$ , při přidávání rozpouštědla, difenylaminu atd. Při dalším zpracování se homogenní šarže zvětšují a dosahují velikosti dané kapacitou máčecích kádí nebo sušáren. Proto se připravují šarže řádově po 1000 kg. U puškového prachu je homogenní šarží náplň hladicího bubnu, tj. asi 300 kg prachu.

Pro prachy, které vyžadují velkou výrobní přesnost (povrchově upravené puškové prachy), se určují balistické vlastnosti prachu z každé šarže v



bubnu. Náplně jednotlivých bubnů se potom mísí tak, aby se získal aritmetický průměr.

Při míšení obvyklých dělových prachů, jejichž balistické vlastnosti lze snadněji zvládnout, se nekontroluje každá jednotlivá šarže. Ve výjimečných případech, např. po dlouhé výrobní přestávce, při použití nového druhu nitrocelulosity nebo při obavě o kvalitu produktu, se kontroluje s balistického hlediska každá vyrobená šarže (např. každá náplň sušárny) a mísí se způsobem dále popsaným.

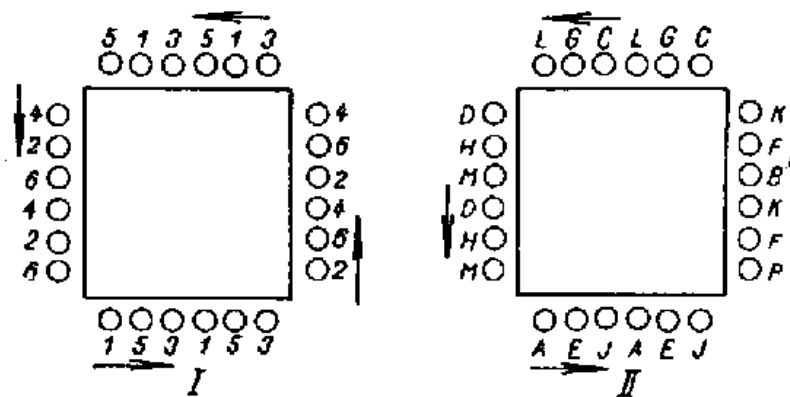


**Obr. 154. Celkový pohled na kontinuální míšicí zařízení prachu podle Davise (1943)**

Způsob míšení závisí na tom, máme-li zpracovat destičkový zrnitý prach, krátké trubičky, páskový prach nebo delší trubičky.

V prvním případě (zrnitý dělový a puškový prach) je míšení snazší a lze používat jednoduchého zařízení, podobného jako pro seriování černého zrnitého prachu (str. 299). V Americe se k homogenisaci používá kontinuálního mechanického zařízení ve tvaru věží. Ve věžích jsou homogenizační zařízení, složená ze série nálevek, umístěných jedna nad druhou (obr. 153, 154). Do horní nálevky se nasypává prach z různých sušáren, např. po jednom pytli z každé sušárny. Prach propadáva postupně všemi nálevkami, částečně se mísí a padá na transportér, který jej dopravuje do jiného systému nálevek atd. Po několika obězích se prach dostatečně promíchá.

Prach páskový nebo prach ve tvaru dlouhých trubiček se mísí ručně. Převážně se postupuje takto: Pytle s prachem z různých sušáren se postaví kolem plátna, na které dělníci vyhadují svazky prachových zrn.



Obr. 155. Schema míšení prachu

Dále se prach promísí pohybem plátna. Takto promíšený prach se opět nasypává do pytlů a postup se opakuje.

Na obr. 155 je uvedeno schema dokonalého seriování. Schema *I* uvádí rozestavení pytlů, na př. od 6 jednotek (sušáren), určených ke smíšení. Schema *II* znázorňuje konečné rozestavení pytlů. Podle každé strany jde podle šipek dělník (schema *II*) a postupně vyhazuje prach. Po smíšení na plátně se obsah sesypává do několika pytlů označených stejným písmenem (A). Další cyklus dává novou, více méně homogenní směs, kterou jsme označili jiným písmenem (B). Po smíšení obsahu pytlů, rozestavených okolo plátna, se opakuje homogenisace prachu z pytlů již smíšených, označených A, B atd. Několikerým opakováním tohoto postupu získáme dostatečně homogenní produkt.

**Vlhčení.** Po máčení a sušení obsahuje prach většinou méně vlhkosti, než je předepsáno technickými podmínkami, a musí se proto vlhčit. Stejně jako metody míšení závisí i metody vlhčení na tom, je-li prach jemnozrný nebo má-li hrubší zrno.

U jemnozrného prachu je postup nejjednodušší. Prach se nasype do hladicího bubnu a vstříkuje se k němu voda v množství stanoveném analýsou. Po 30 minutovém chodu bubnu s nasazeným víkem je vlhkost prachu rovnoměrná.

Páskový nebo trubičkový prach se vlhčí tak, že se uloží do místnosti na lísky nebo mříže ležící na zemi. Na podlahu se postaví nádoby s vodou nebo se voda po zemi rozlije. Po několika hodinách až desítkách hodin se odeberá vzorek a stanovuje se jeho vlhkost. Po 24 hodinách nebo po několika dnech, když vlhkost vyhovuje normě, se prach vyjme a uloží se do hermetických nádob.

Podle technických podmínek může vlhkost v určitých mezích kolísat. To výrobci umožňuje dosáhnout prachu požadovaných balistických vlastností. Je-li prach živější, držíme se horní meze vlhkosti, je-li málo živý, vlhčíme na dolní mez. Při určování obsahu vlhkosti se řídíme podle tohoto praktického

pravidla: Zvětšení obsahu vody o 0,1 % zmenšuje u puškového prachu počáteční rychlost  $v_0$  o 4-5 m/s a tlak o 50-70 kg/cm<sup>2</sup>. Pro dělový prach jsou změny balistických vlastností při změně obsahu vlhkosti menší a závisí na druhu prachu a na ráži děla.

## **Přepřerování odpadu**

V podstatě rozlišujeme dvojí druh odpadu:

(A) odpad nemáčeného prachu,

(B) odpad máčeného prachu.

Využití těchto odpadu je velmi rozdílné: Odpad A se vrací do výroby do hnětáků, kdežto odpad B se zpravidla, již do normální produkce nevrací. Obecně se soudí, že máčený prach se nemá přidávat k plastické prachovině, protože zhoršuje její chemickou stabilitu. Výjimkou mohou být případy, kdy je prach určen k rychlé spotřebě.

Odpad A pochází z různých fází výroby prachů před máčením; mohou to být :

1. výškrabky z hnětáků a transportních nádob,
2. zdeformované pásy nebo trubičky z lisu,
3. koláč zbylý v lisu mezi lisovacím trnem a matricí,
4. destičky, pásy a trubičky nevyhovující rozměrově nebo tvarově, vytríděné při řezání, nesušené nebo i v určitých případech sušené (byl-li po sušení prach tříděn).

Množství odpadu (2) a (4) je tím větší, čím menší jsou rozměry vyráběného prachu.

Přepřerování těchto odpadů je v podstatě založeno na jejich rozpouštění ve směsi etheru s alkoholem, rozhnětení na těsto a přefiltrování na hydraulickém lisu, aby se odstranily mechanické nečistoty. Takto připravená prachovina se potom přidává k čerstvému materiálu v hnětáku.

Poněvadž odpad (1) a (2) obsahuje značné množství rozpouštědla (60 až 100 %), vnáší se přímo do hnětáku, přidá se rozpouštědlo a hněte se 1-2 hodiny. Uhnětená prachovina se filtruje na lisu, ve kterém je matrice nahrazena ocelovou deskou s kruhovými otvory o světlosti 1 mm. Protože rozpouštědlo zbylé v prachu je chudší na ether než původně přidávaná směs, musí se přísada do hnětáku podle toho upravit (přibližně 70 váh. % etheru a 30 váh. % alkoholu).

Odpad (4) se musí rozpouštět déle, poněvadž obsahuje méně zbylého rozpouštědla (20-30 %). Proto se v hermeticky uzavřených plechovkách (po 30-35 kg) přelije rozpouštědlem tak, aby celkové množství rozpouštědla bylo 100-150 %.

Podobně jako u odpadů (1) a (2) používá se i zde rozpouštědla bohatého etherem (25-30 % alkoholu a 75-70 váh. % etheru). Po nalití se plechovka hermeticky uzavře, převrátí se na bok a obrací se vždy po 15 až 30 minutách o 90 ° po 2 - 4 hodiny. Rozpouštění trvá tím déle, čím je prachové zrno tlustší. Nakonec se plechovka obrátí dnem vzhůru a po několika hodinách se opět postaví na dno.

U tenkého prachu (lisovací tloušťka 0,5-1,5 mm) lze již po několika hodinách vnést obsah plechovek do hnětáků a tam hmotu homogenisovat. U hrubších prachů trvá rozpouštění odpadů v plechovkách čtyři dny i déle. Např. při tloušťce 3 mm trvá rozpouštění 4 dny, kdežto při tloušťce 7 mm trvá až 20 dnů. Po uhnětení se těsto filtruje a přidává se k normální prachovině z hnětáčích.

Odpad (3) se přepracovává v podstatě stejně jako odpad (4), jenže vyžaduje více rozpouštědla, protože koláče jsou tlusté a pomaleji se rozpouštějí. K urychlení procesu se doporučuje rozřezat koláče před rozpouštěním na několik dílů.

Množství odpadu přidávaného do hnětáků s náplní čerstvé prachoviny je proměnlivé. Závisí na množství odpadu, které ve výrobě vzniká. Na 100 kg čerstvé nitrocelulosity lze přidat 20 až 90 kg odpadu. Odpad se samozřejmě vybírá tak, aby měl vhodnou celkovou rozpustnost a obsah dusíku.

Odpadního máčeného prachu se používá hlavně k orientačním balistickým zkouškám. Dá se také přepracovat na méně hodnotné prachy pro rychlou spotřebu (cvičné a lovecké). K tomu účelu se prach zpracuje rozpouštědlem podobně jako při zpracovávání odpadu (4). Zpracování pochopitelně trvá déle. Za války, kdy se prachy rychle spotřebovávají, lze také přepracovávat máčený odpad.

## **Stabilisace málo stabilního prachu**

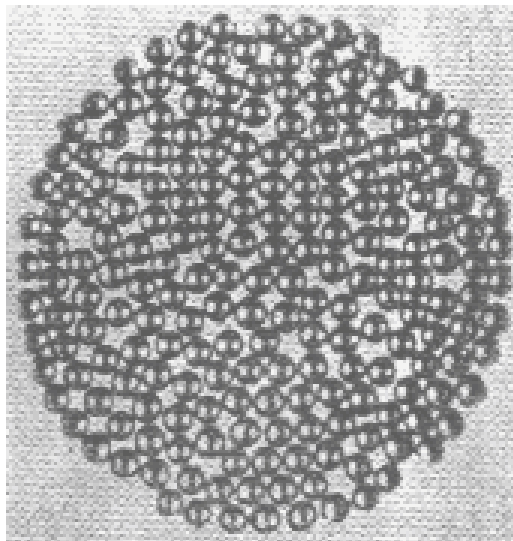
Nedostatečná stabilita prachu, pokud se příliš neliší od požadované normy, se dá zlepšit máčením prachu v alkoholickém roztoku difenylaminu. Prach se ukládá do válcovitých nádob, přelije se roztokem difenylaminu, hermeticky se uzavře a nechá se několik dnů v klidu. Volí se taková koncentrace difenylaminu, aby jeho celkové množství bylo 0,5-1,0 % v poměru k váze prachu.

Při některých metodách se používá alkoholického roztoku s menším množstvím etheru, např. 1 díl etheru na 5 dílů alkoholu. Ether způsobí

botnání nitrocelulosity a usnadní pronikání difenylaminového roztoku do prachového zrna. Množství etheru se volí tak, aby nerozpouštěl nitrocelulosu.

## Kuličkový prach

V letech 1936-1940 vypracoval Olsen se spolupracovníky metodu výroby kuličkového nitrocelulosového prachu (obr. 156). Při přípravě tohoto prachu se postupuje tak, že se nitrocelulosa, vystabilisovaná v parácích, vnáší ve formě vodné suspence do nádoby s míchadlem, která obsahuje ethylacetát s menším množstvím difenylaminu. Přítomnost vody nebrání rozpouštění nitrocelulosity v ethylacetátu. Difenylamin dodatečně stabilisuje nitrocelulosu a váže stopy kyselin. Podle Olsena se proto nemusí používat úplně vystabilisované nitrocelulosity. Stačí nitrocelulosa, která neprošla konečnou stabilisací ve vařících.



**Obr. 156. Bezdýmný kuličkový prach**

Po rozmíchání se k obsahu přidává 0,5 hodiny roztok arabské gumy nebo škrobu, aby se stabilisoval koloidní stav. Nádoba se uzavře víkem s deflegmátorem a obsah se míchá až do vzniku malých kuliček. Jakmile se toho dosáhne, sníží se v nádobě tlak a ethylacetát se oddestiluje. Při destilaci kuličky tvrdnou a mají zachovat svůj tvar. Je-li rychlost oddestilování rozpouštědla příliš velká, nabývají zrna protáhlého tvaru. Oddestilování smí probíhat jenom takovou rychlostí, aby se rozpouštědlo odpařovalo z povrchu zrn pomaleji, než jak difunduje z nitra zrn na povrch. Z počátku se proto destiluje pomalu a rychlost destilace se zvyšuje až ke konci, kdy je již povrch zrn dostatečně tvrdý.

Ethylacetát se rekuperuje z destilátu a vrací se do výroby. Po ochlazení suspence kuliček ve vodě lze kuličky ještě povrchově upravovat, např. nitroglycerinem. Do vodné suspence zrn se přidá vodná emulze nitroglycerinového roztoku v toluenu. Množství nitroglycerinu bývá 15 % na váhu prachu. Zahříváním za sníženého tlaku se oddestiluje toluen a zrna se potáhnou tuhým roztokem nitrocelulosity v nitroglycerinu. Dodatečně se ještě mohou povléci centralitem. Pracuje se podobným způsobem s emulzí centralitu rozpuštěného v rozpouštědle, které nerozpouští nitrocelulosu ani se nemísí s vodou (tedy na př. v toluenu). Mokrá zrna se třídí na sítích, suší se, grafitují a mísí.

Místo nitrocelulosity lze (podle Olsena) k výrobě tohoto druhu prachu použít starého nitrocelulosového prachu, vyřazeného pro malou chemickou stabilitu. Tento prach se rozele pod vodou v desintegrátoru. Voda obsahuje suspensi uhličitanu vápenatého, který neutralisuje kyselé zplodiny rozkladu. Vzniká hrubé zrno, jež se po odstranění přebytečné vody vnese do ethylacetátu, obsahujícího difenylamin. Materiál se stabilisuje a odstraní se stopy kyselin. Další postup byl popsán výše.

Protože kuličkový tvar není výhodný z balistického hlediska, lze kuličky před konečným vysušením nechat projít mezi válci, čímž se zploští a dostanou vhodnější tvar.

Výhodou tohoto druhu výroby prachu je zkrácení doby výroby. Zkrátí se stabilisace nitrocelulosity, odpadne hnětení, lisování a řezání. Kromě toho je proces velmi bezpečný, protože probíhá převážně ve vodě.

## **Nitrocelulosový nekoloidní prach**

(typu Schulzeho)

Výroba nekoloidního nitrocelulosového prachu je založena na stejném principu jako výroba černého prachu. Nitrocelulosa se mísí v koloběhu s vodou, ledkem a lepidlem (na př. arabskou gumou, agar-agarem nebo škrobem). Takto vzniklá hmota se granulují protlačováním přes síta a suší se. Při sušení zrna ztvrdnou podobně jako zrna černého prachu.

Ke směsi lze ještě přidávat vaselinu, usnadňující slevování zrn, nebo kafr, který rovněž působí lepivě želatinací nitrocelulosity. Prachy tohoto typu hoří velmi rychle. Používá se jich do lovecké nebo cvičné munice. Složení některých z nich je uvedeno v tab. 97.

Podle metody zavedené ve Francii je technologický proces složen z těchto operací:

**1. Míšení složek** na koloběhu s přísadou 10% vody. Trvá asi 1 hodinu. Někdy se místo vody přidává určité množství směsi etheru s alkoholem (na př. 50-60 % na váhu nitrocelulosity). Aby se zabránilo ztrátám na alkoholu a etheru, musí se pracovat v uzavřeném hnětáku. Po rozmíšení a částečném rozpuštění nitrocelulosity se hmota přenesse do koloběhu a po zhutnění se dále zpracovává.

Tabulka 97

### Složení loveckých prachů Schulzeho typu

Složky	EC	Amberite	Schulze	Kynoch	Chasse M
NC <sub>1</sub>	40	13	31	-	56
NC <sub>2</sub>	40	59	32	53	15
KNO <sub>3</sub>	4,5	1,5	2	1,5	5
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,5	19	26	22,5	20
Vaselina	-	6	5	-	-
Škrob	-	-	4	-	-
Dřevná moučka	4	1,5	-	3	-
Agar-agar	-	-	-	-	1
Dinitrotoluen	-	-	-	20	-
Kafr	4	-	-	-	3
Výbuchové teplo kcal/kg	762	745	786	807	-

**2. Protírání prachoviny sítem** o rozměrech ok 1,5-2 mm. Vznikají tak konglomeráty prachových zrn.

**3. Granulace** je založena na tom, že se konglomeráty zrn míchají v rotujících dřevěných bubnech. Prach se rozdrobí na různě velká kulatá zrna.

**4. Sušení.** Kuličky připravené v dřevěných bubnech se suší při 45 °C. Odpařením vody zrna ztvrdnou.



**5. Třídění.** Vysušená zrna se třídí proséváním síty s oky 0,5-1,5 mm.

**6. Hlazení.** Vytríděná zrna se uloží do malých rotačních mosazných bubnů. K prachové náplni v bubnech se vstříkuje alkoholický roztok kafru nebo směs acetonu s alkoholem nebo etheru s alkoholem. Rozpouštědlo vytvoří na zrnech tvrdší vrstvu a zároveň zvětší progresivnost prachu. Vrchní vrstva hoří pomaleji než vnitřek zrn. Také sypná váha hlazením poněkud vzroste. Na příklad u prachu *chasse M* stoupne z 0,380 na 0,400-0,430 g/cm<sup>3</sup>.

**7. Sušení a konečné třídění** je stejné jako při (4) a (5).

Byla sestrojena zařízení, umožňující provést operace (3), (4) a (5) v jediném aparátu, který je zároveň granulačním bubnem, suškou a třídičem. Je to dlouhý, nakloněný rotační buben se soustavou sít. Vnitřkem bubnu se prohání teplý sušící vzduch. Zrna se při rotaci hladí, proudem vzduchu se suší a síty třídí.

## Nitroglycerinové prachy

Stejně jako u nitrocelulosových prachů je i u prachů nitroglycerinových nutné považovat dále uvedené popisy technologických procesů za typové, od kterých jsou možné odchylky. Stejně se autor snažil podle možností objasnit rozdíly mezi metodami používanými v různých zemích.

Bezdymné prachy, obsahující nitroglycerin, dělíme na prachy připravené za použití těkavého rozpouštědla a na prachy připravené bez něho.

Prachů vyrobených s těkavým rozpouštědlem se přestává používat a vyrábějí se jen v nemnoha zemích (Anglie), kdežto nitroglycerinové prachy bez těkavého rozpouštědla nabývají neustále většího významu. Pro označení nitroglycerinových prachů bez těkavého rozpouštědla se používá tohoto označení: v Polsku prach *BR*, v SSSR se po číslicích označujících rozměry trubiček uvádí písmeno *N*, v Německu *RPC*, ve Francii *SD*, v Anglii cordite *SC*. V Československu se používá dvojího označení: *ng* a *dg* (diglykolové prachy). V anglosaských zemích se nitroglycerinové prachy nazývají prachy "s dvojím základem" (double base powder), tj. prachy připravené ze dvou výbušných komponent - nitroglycerinu a nitrocelulosity.

K nitroglycerinovým prachům bez těkavého rozpouštědla patří také moderní bezplamenné prachy, obsahující guanidin.



## Nitroglycerinové prachy s těkavým rozpouštědlem

### Kordit Mk I a MD

Typickým představitelem tohoto druhu prachu je anglický kordit (cordite). Jsou známy dva druhy korditu - starší typ (*mark I*) a novější *MD*. Liší se od sebe složením (tab. 98):

Tabulka 98

#### Složení korditů, %

Složky	Mark I (zkratka Mk I)	MD
Nitrocelulosa (12,9-13,1 % N)	37	65
Nitroglycerin	58	30
Vaselina	5	5

Zlepšeným prachem je kordit *MD*. Obsahuje méně nitroglycerinu než *Mk I* a je proto méně erodivní. Kordity mají tvar nití (cord.). Rozměry nití (průměr) se označují průměrem matrice v setinách palce. Na př. kordit 50 (cordite 50) znamená prach ve tvaru nitě, lisovaný matricí o průměru 1/2 palce (tj. 50/100 palce). Způsob výroby korditu *MD* je velmi podobný výrobě nitrocelulosového prachu.

**Sušení nitrocelulosity.** Odvodňování alkoholem není možné, protože alkohol není složkou rozpouštědla. Aby se zvýšila bezpečnost práce v sušárně a aby se zabránilo tvorbě prachu, lisuje se vlhká nitrocelulosa před sušením do válcových bloků. K sušení nitrocelulosity se používá sušáren s přirozeným oběhem vzduchu. Při 43 °C trvá sušení několik dní. Je to nebezpečná operace vzhledem k citlivosti nitrocelulosity ke tření a její snadné vznětlivosti. Musí se proto zachovávat značná opatrnost, zejména při vyprazdňování sušárny. Materiál se musí vybírat vychladlý a je třeba zabránit jakémukoliv tření. Velmi důležité je také pečlivě odstraňovat prach nitrocelulosity, zametat podlahu a čistit kalorifery, police atd.

#### Dávkování nitrocelulosity a nitroglycerinu, počáteční míšení

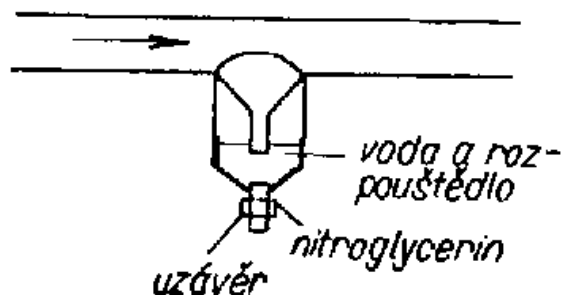
K tomu slouží speciální stůl pokrytý olověným plechem, který má tvar koryta. Jedna část koryta je trochu zdvižena a jsou v ní otvory průměru 1-1,5 mm, které tvoří jakési síto. Bloky suché nitrocelulosity se uloží v korytě a nalije se na ně odvážené množství nitroglycerinu. Dělník s pryžovými ochrannými rukavicemi materiál rozmíchá a potom jej opatrně protírá přes olověné síto. Potřebný materiál se sesypává do podloženého pryžového pytle.

Prachovina se hněte v hnětácích systému Werner-Pfleiderer. Hnětáky se plní směsí nitrocelulosity s nitroglycerinem a přidává se vaselina s acetonem. Acetonu bývá v poměru k nitrocelulose 50-60%. Hnětení trvá 2,5-3,5 hodiny.

Do nití se prachovina formuje lisováním v hydraulických lisech za použití matric příslušného rozměru.

Lisování nitroglycerinového prachu je dosti nebezpečná operace. Kordit vycházející z lisu se nejednou vznítit. Vznícení není tak nebezpečné, poněvadž se používá lisů s malými válci. Lisy se musí instalovat tak, aby obsluha mohla při požáru okamžitě opustit budovu

**Sušení.** Rozpouštědlo se ze zformovaného korditu odstraňuje sušením při 38-43 °C během několika dní až několika desítek dní. Suší se na obsah 0,4 až 0,6 % těkavého rozpouštědla. Sušení závisí na tloušťce prachových nití. Kordit *MD* uvolňuje rozpouštědlo lépe než *Mk I*, a proto potřebuje k sušení kratší dobu.



**Obr. 157. Zařízení na zachycování strženého nitroglycerinu v potrubí**

Sušárny korditu jsou místnosti s policemi zahřívány zdola vodními kalorifery. Cirkulace vzduchu je buď přirozená, nebo někdy nucená. Vzduch ze sušárny, obsahující aceton, se vede do regeneračních věží, zkrápěných vodou. Tak se získá zředěný vodný roztok acetonu, který se potom rektifikuje. Lepšího výsledku při regeneraci acetonu se dosáhne při zkrápění věží kyselým siřičitanem sodným, který se s acetonem slučuje (metoda Robertsonova a Rintoulova, 1901). Roztok se zahustí a po okyselení se vydestiluje aceton.

Potrubí pro vzduch s acetonem ze sušárny (zejména je-li oběh vzduchu nucený) musí být opatřeno zařízením pro zachycování strženého nitroglycerinu (obr. 157). Tím se zabrání vniknutí nitroglycerinu do mechanismů, (na př. do ventilátoru).

**Míšení a balení.** Jednotlivé partie korditu se homogenisují podle obvyklých zásad. Po zhomogenisování se výrobek ukládá do polohmetických dřevěných beden, protože není hygroskopický.

## Kordit RDB

Za první světové války se v Anglii pro nedostatek acetonu používalo k výrobě korditu jako rozpouštědla směsi alkoholu s etherem ve váhovém poměru 2:3. Protože nitrocelulosa, obvykle používaná k výrobě korditu (12,9-13,2 % N), se v této směsi nerozpouští, nahrazuje se méně nitrovanou nitrocelulosou, obsahující 12,2 % N. Ta se ve směsi etheru s alkoholem rozpouští. Kordit RDB měl toto složení:

nitrocelulosa (12,2% N)	52 %
nitroglycerin	42 %
vaselina	6 %

K rozpouštění se používalo 90 % rozpouštědla, obsahujícího 25 % etheru a 42 % alkoholu. Výroba korditu RDB byla v podstatě stejná jako u obvyklého druhu. Rozdíl byl v tom, že se místo sušení vlhká nitrocelulosa odvodňovala alkoholem. V hnětáku se potom přidávalo potřebné množství etheru a chybějící množství alkoholu. Kordit RDB se přestal vyrábět hned po válce, poněvadž neměl balistické vlastnosti obvyklých korditů.

Prachy typu korditů se kromě v Anglii nikde trvale neujaly. Po určitou dobu před první světovou válkou používalo korditu americké námořnictvo. V Rakousku-Uhersku se před první světovou válkou a za války vyráběl do dalekonosných děl nitroglycerinový trubičkový prach, který měl složení podobné jako kordit. Obsahoval 30-40 % nitroglycerinu a 60-70 % nitrocelulosity (13,2 až 13,4% N). Jako rozpouštědla se používalo acetonu. V Německu se do roku 1912 vyráběl podobný prach s obsahem 25-30 % nitroglycerinu.

## Nitroglycerinové prachy bez těkavého rozpouštědla

V úplně želatinovaných nitroglycerinových a nitrodiglykolových praších jsou příslušné nitráty netěkavými a s hlediska výbušinářského aktivními rozpouštědly. Podobný úkol má i triethylenglykoldinitrát (nitrotriethylenglykol), přidávaný jako složka do některých prachů bez těkavého rozpouštědla.

Aktivními rozpouštědly mohou být také aromatické nitrosloučeniny. Za první světové války se jimi nahrazoval nedostatek nitroglycerinu. Tyto nitrosloučeniny se také uplatnily v novější době ke zmenšování výbuchového

tepla a plamene prachu. I za druhé světové války se jich používalo částečně z téhož důvodu a částečně k doplnění deficitních netěkavých rozpouštědel jako centralitů, akarditů a urethanů.

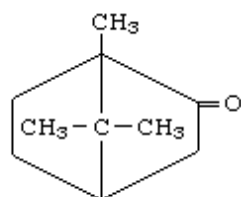
Centralit, akardit a urethan patří k netěkavým a inaktivním (z výbušinářského hlediska) rozpouštědlům. V určitém množství jsou součástí nitroglycerinových a nitrodiglykolových prachů a umožňují zvětšit podíl nitrocelulosy na úkor aktivního želatinátoru, čímž vzniká méně kalorický a méně erosivní prach. Netěkavá rozpouštědla se také hodí k povrchové želatinaci (úpravě) nitrocelulosového puškového prachu, částečně želatinovaného (viz předešlé, str. 373). Vzniká přitom vnější, úplně koloidní vrstva, pomalu hořící a zlepšující progresivitu prachu.

Ke stejnému účelu se používá i kafru, který má proti centralitu tu výhodu, že lépe rozpouští nitrocelulosu. Stačí ho proto menší množství a nitrocelulosu lze želatinovat za nižší teploty.

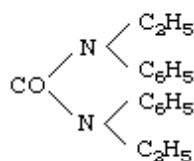
Centralitu - *sym*-diethyldifenylmočoviny (připravené v Centralstelle für wiissenschaftlich-technische Untersuchungen v Neubabelsbergu) bylo po prvé použito do prachů roku 1906. Krátce potom byl připraven a použit homolog této látky - *sym*-dimethyldifenylmočovina. Diethylderivát se nazývá centralit I a dimethylderivát centralit II. Později byly připraveny ještě další deriváty močoviny, např. akardit, který je asymetrickou difenylmočovinou.

Za druhé světové války se k výrobě nitroglycerinového prachu používalo ve velké míře N-arylurethanů, např. ethylfenylurethanu, difenylurethanu, o-tolylurethanu. V menší míře se používalo N-aryl-substituovaných amidů alifatických kyselin, např. formyldifenylaminu.

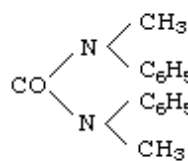
Vzorce nejdůležitějších netěkavých rozpouštědel jsou uvedeny dále. Pro všechny je charakteristická přítomnost karbonylové skupiny a s výjimkou kafru i amidoskupiny -CO-N=



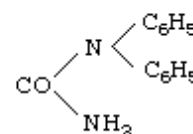
kafr



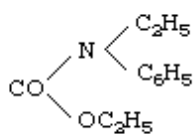
centralit I



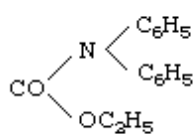
centralit II



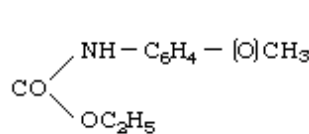
akardit



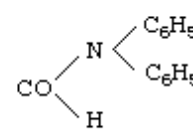
ethylfenylurethan



difenylurethan



o-tolylurethan



N-formyldifenylamin

Pro výrobu některých nitrocelulosových a nitroglycerinových prachů se používá také netěkavých esterů kyseliny ftalové, např. dibutylftalátu.

Různá netěkavá rozpouštědla (želatinátory) mají různou schopnost rozpouštět nitrocelulosu. Marqueyrol a Florentin (1921) uvádějí tyto hodnoty pro minimální množství rozpouštědla potřebného k přípravě homogenní želatinové blány (tab. 99).

Tabulka 99

Rozpouštědlo	NC <sub>1</sub>	NC <sub>2</sub>
Dimethyldifenyl-o-tolylmočovina	260	65
Dimethyldifenylmočovina	-	80
Ethylsebakát	320	65
Ethylftalát	360	95

Davis (1922) zjistil, že netěkavá rozpouštědla mají různou želatinační schopnost pro nitrocelulosu, podle druhu kapaliny, ve které jsou rozpuštěny. Želatinační schopnost pro pyrokolodiovou bavlnu charakterisují údaje v tab. 100.

Tyto hodnoty udávají počet dílů netěkavého rozpouštědla, potřebných k úplné želatinaci 100 dílů pyrokolodiové bavlny. Zvláště dobře želatinují symetricky substituované deriváty močoviny a z nich nejlépe tetrasubstituované.

**Technologický proces** výroby nitroglycerinových (a také nitrodiglykolových) prachů bez těkavého rozpouštědla se liší od výroby prachů s těkavým rozpouštědlem tím, že se nitrocelulosa nedoželatinuje v hnětáku, nýbrž na válcích, zahřátých na vyšší teplotu (80-90 °C). Při lisování se používá zvýšené teploty proto, aby se zvětšila plasticita prachoviny.

Nitroglycerinové prachy jsou známy v podobě výrobně jednoduššího destičkového prachu (tzv. balistitu) nebo ve tvaru trubičkového prachu.

# Balistry

Původní balistit obsahoval stejná váhová množství nitroglycerinu a rozpustné nitrocelulosy NC<sub>2</sub> za přísady anilinu nebo difenylaminu jako stabilisátorů. Zjistilo se však, že přítomnost anilinu a difenylaminu není příznivá pro stabilitu prachu, a proto se od jejich přísady upustilo.

Tabulka 100

Rozpouštědlo rozpuštěné	v alkoholu	v benzenu
Methylmočovina	100	100
Ethylmočovina	100	100
sym-Dimethylmočovina	60	70
sym-Diethylmočovina	50	50
asym-Dimethylmočovina	100	100
Tetramethylmočovina	80	-
sym-Difenylmočovina	100	100
asym-Difenylmočovina	100	100
Trifenylmočovina	-	35
Tetrafenylmočovina	160	30
Centralit II	70	25
Centralit I	70	30
asym-Dimethyldifenylmočovina	60	-
Karbaminan ethylnatý	140	80
Methylkarbaminan ethylnatý	90	60
Ethylkarbaminan ethylnatý	90	60
Fenylkarbaminan ethylnatý	20	90
Fenylkarbaminanfenolát	200	200
Difenylkarbaminanfenolát	80	70
Methylftalát	95	70
Ethylftalát	95	50
Isoamylftalát	95	50
Dinitroxylen [olej]	120	130
Trinitrotoluen	-	300

Jakmile byly zjištěny výhody centralitu, bylo započato s jeho přidáváním. Kromě stabilizačního účinku se ještě využilo jeho schopnosti rozpouštět nitrocelulosu.

Tím způsobem se vyvinul nynější balistit 50/50 tohoto složení:

nitrocelulosa NC <sub>2</sub>	49 - 49,5 %
nitroglycerin	49 - 49,5 %
centralit	1 - 2 %

Byl také vyroben balistit 40/60 se zmenšeným obsahem nitroglycerinu, obsahující 60 % nitrocelulosity NC<sub>2</sub> a 40 % nitroglycerinu. Do této směsi se přidávalo 1-2 % centralitu.

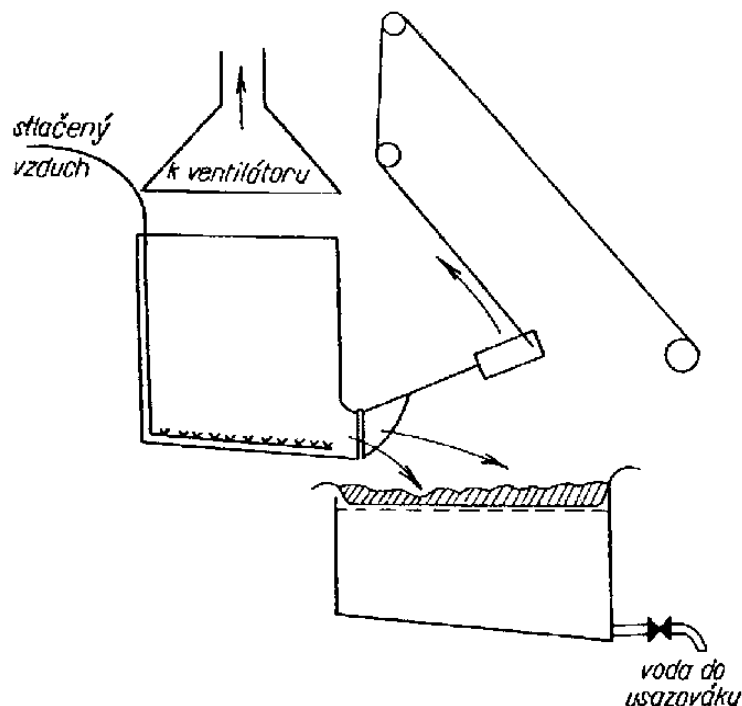
Technologický proces výroby balistitu se skládal z těchto operací:

**Míšení nitroglycerinu s nitrocelulosou.** Obě složky se mísí v teplé vodě stlačeným vzduchem. Při míšení se postupuje takto: Do kádě z olověného plechu (obr. 158) se napustí teplá voda (60 °C) a za míchání stlačeným vzduchem se vsype odvážené množství nitrocelulosity. Do takto vzniklé suspence se vlije odvážené množství nitroglycerinu. V nitroglycerinu již může být potřebné množství centralitu rozpuštěno. Při míchání nitrocelulosa pohlcuje nitroglycerin. Po 15-30 minutách, když je nitrocelulosa s nitroglycerinem rozmíchána, vylévá se obsah kádě na plátěný filtr. Kádě se obvykle vyprazdňují nakloněním (konvertorový princip) nebo otevřením klapky přitisknuté pákou k otvoru ve dně.

Vodu lze odstranit odstředěním. Popsané zařízení je primitivní a poněkud zastaralé, ale pro výrobu balistitu vyhovuje, a proto se ho dosud používá. Modernější zařízení, ve kterém se připravuje homogenní hmota s rovnoměrně rozptýleným nitroglycerinem, je založeno na použití vodné emulze nitroglycerinu (viz str. 397).

**Sušení válcováním.** Vlhká hmota se protlačuje mezi válci zahříványými na 50-60 °C, čímž se odstraní většina vody a proběhne počáteční želatinace nitrocelulosity nitroglycerinem. Hmota se slepí v kousky, které jsou místy průzračné. Při této operaci se nejčastěji používá ležatých válců (obr. 159). Pod válci je plechová mísa, na kterou stéká voda vytěsněná z prachoviny mezi válci a kousky prachoviny. Válcování je skončeno, jakmile se z prachoviny přestane voda uvolňovat. Další průběh výroby bývá různý. Po odvodnění se prachovina podrobí konečnému válcování.

**Konečné válcování.** Účelem této operace je příprava homogenní, úplně želatinované prachoviny ve tvaru plachty rovnoměrně tloušťky. Válcuje se při zvýšené teplotě (80-95 °C). Válcování je založeno na několikerém proběhnutí na několikrát složené plachty několika směry mezi válci. Ke konečnému válcování se obvykle používá kalandrů (obr. 160). Povrch válců je pečlivě obroben a jejich rozteč lze přesně regulovat (na 0,5 mm).



**Obr. 158. Nádoba na přípravu směsi nitroglycerinu s nitrocelulosou (starý typ používaný k výrobě balistitu)**

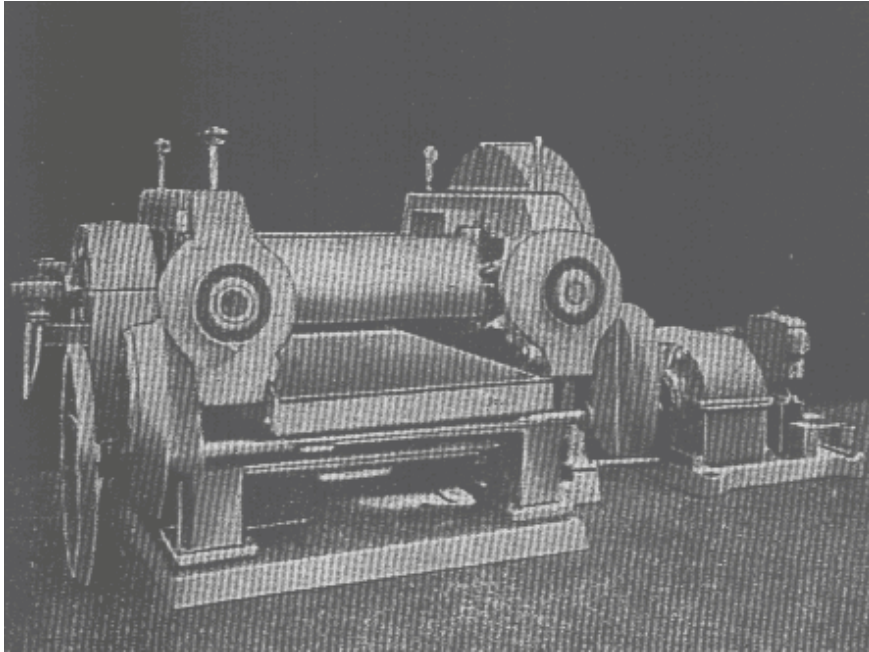
Válcování se považuje za skončené, jakmile vznikne úplně homogenní plachta (poloprůzračná, bez pruhů a skvrn). V některých závodech se při konečném válcování přidává centralit posypáváním plachty během válcování.

**Řezání.** Horká (asi 50 °C) plachta se řeže na guillotínové řezačce na čtverce tak, že se nejprve podélně nařeže na pásy a ty se pak příčně rozřezou na čtverce. Plachta musí být teplá, aby měla pro řezání dostatečnou plasticitu. Studená plachta je tvrdá a křehká a řeže se velmi obtížně. Nože se snadno otupují a nařezané destičky nejsou dost pravidelné.

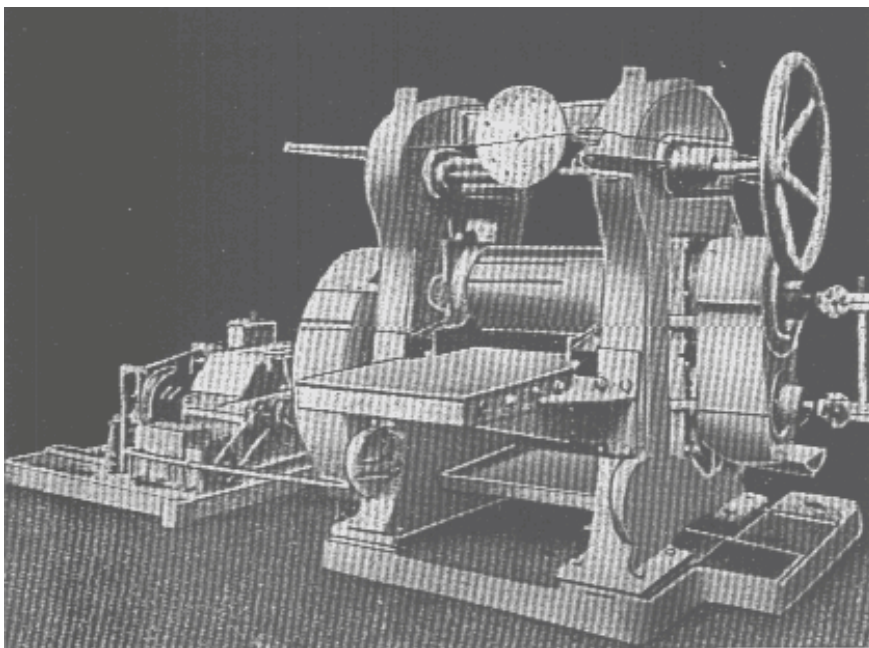
Balistit se převážně řeže na "čtverečky" o hraně 10krát větší, než je jejich tloušťka (vyrábějí se např. destičky 1 x 10 x 10 mm, 3 x 30 x 30 mm). Poměr rozměrů může být také poněkud jiný; zejména pro lovecký balistit, u kterého záleží na největší živosti, se volí rozměry 0,1 x 1,5 x 1,5 mm.

**Třídění.** Po nařezání se prachové destičky třídí na vibračních sítích. Dobré destičky se oddělují od zlomků a větších nebo deformovaných zrn. Nevhodný materiál se vrací zpět do odvodněné hmoty, určené ke konečnému válcování.





**Obr. 159. Horizontální sušící válce**



**Obr. 160. Kalibrační válce (kalandr)**

**Grafitace.** Destičky balistitu se grafitují v bubnech. Přidává se proto k prachu 0,1 % grafitu a buben je v chodu několik minut až půl hodiny. Po grafitaci se prach podrobuje konečnému třídění. Je opět převážně založeno na přesévání a odstraňuje se při něm grafitový prášek a úlomky vzniklé při zaoblování ostatních hran prachu. Po konečném třídění je prach hotov. Jeho balistické vlastnosti se kontrolují a homogenisuje se buď v nálevkách, nebo v bubnech.

Popsaná metoda výroby balistitu dává dobré výtěžky pouze při použití úplně rozpustné nitrocelulosity, která netvoří příliš viskosní roztoky. Velká viskositeta želatinaci škodí, kdežto příliš malá viskositeta způsobuje, že gel je křehký a plachta je potom také křehká, takže se zvětší množství odpadu při řezání a destičky jsou nedostatečně odolné k mechanickému namáhání, např. při dopravě. Je proto velmi důležité, aby továrna vyrábějící balistit používala vždy nitrocelulosity stejných vlastností, zejména pokud jde o rozpustnost a viskositetu.

Některé továrny (na př. v Rakousku), které při výrobě balistitu před první válkou i za války narazily na uvedené potíže, modifikovaly proces tak, že se po odvodňovacím válcování přenášela prachovina do hnětáku a přidávalo se k ní menší množství acetonu (2-8 %). Tím se konečné válcování velmi usnadní a dá se provést při nižší teplotě.

Takto připravený prach obsahuje určité množství acetonu, které při konečném válcování nevytéká. Proto se prach po řezání, třídění, grafitaci a konečném třídění musí ještě asi dva dny sušit při teplotě 40-43 °C.

Balistit je prakticky nehygroskopický a lze jej proto dopravovat v polohermetických bednách. Jsou to pečlivě vyrobené dřevěné bedny, vyložené plátnem nebo voskovaným papírem, s víkem upevněným mosaznými šrouby.

**Zeslabené balistity.** V některých zemích se zejména za první světové války, kdy byl nedostatek nitroglycerinu, nahrazovala jeho určitá část aromatickými nitrosloučeninami, např. kapalným dinitrotoluenem (kapalnou směsí isomerů dinitrotoluenu a trinitrotoluenu). Kromě toho se nahrazením části nitroglycerinu jinou látkou zmenšovalo výbušné teplo a snižovala teplota plamene při výbušné přeměně, čímž se zmenšila i erosivnost prachu.

Takový v Německu vyráběný destičkový balistit WP (Würfelpulver) měl toto složení :

nitrocelulosa NC <sub>2</sub>	61 %
nitroglycerin	20 %
trinitrotoluen	15,25 %
dinitrotoluen	3,50 %
centralit	0,25 %

V Německu se vyráběl též jiný druh zeslabeného balistitu (*WP*), který obsahoval více nitrocelulosity na úkor nitroglycerinu a měl toto složení:

nitrocelulosa (12,6-12,7 % N, rozpustnost 50-70 %)	60 %
nitroglycerin	40 %

Do prachoviny se přidávalo 0,6-1,0 % centralitu.

Ve Francii se za první světové války i v pozdější době používalo zeslabených balistitů (Ballistite ATT atténuée), ve kterých byla část nitroglycerinu nahrazena dinitrotoluenem. Aby se prach příliš neoslaboval, nahrazovala se část nitrocelulosy NC<sub>2</sub> výše nitrovanou nitrocelulosou NC<sub>1</sub>:

nitrocelulosa NC <sub>1</sub>	30 %
nitrocelulosa NC <sub>2</sub>	30 %
nitroglycerin	25 %
dinitrotoluen	15 %

Dinitrotoluen má zároveň také funkci stabilisátoru.

**"Lepené balistity"**. Aby se dosáhlo dobré progresivity balistitu, zkoušelo se slepovat destičky z několika vrstev. Vnější vrstvy byly ze zeslabeného balistitu, obsahujícího např. místo části nitroglycerinu dinitrotoluen. Zjistilo se však, že tento prach si zachovává své výhody pouze po několik měsíců. Postupně se totiž difusí vyrovná složení všech tří vrstev a prach své balistické výhody ztrácí.

## Bezpečnost práce při výrobě balistitů

Nebezpečnou výrobní operací je konečné válcování prachové plachty. Dochází při něm ke vznícení prachu, zejména tehdy, zpracovává-li se na malé tloušťky (pod 1 mm). Příčiny vznícení prachu jsou rozličné. Někdy je příčinou cizí předmět (např. zrnko písku), který zvětší tření, nebo prudké stlačení vzduchu, uzavřeného v přehybu, když se válcuje složená plachta.

Horká plachta hoří velmi rychle. Používá se proto speciálního automatického zařízení, které umožňuje požár co nejrychleji uhasit velkým proudem vody. Na válci je zavěšena nádoba naplněná vodou, kterou udržuje v rovnováze pásek bezdýmného prachu. Plamenem se pásek přepálí, nádoba se převrhne a voda hasí požár.

Jiný způsob je založen na vpuštění vody do hasicích trysek pomocí fotonky, reagující na světlo plamene.

Obsluha musí nosit ochranný oblek z hrubé vlny, kůže nebo asbestu, který chrání před ožehnutím krátkodobým, ale horkým plamenem. Ruce musí být chráněny rukavicemi, ale protože musí zůstat zachován cit v prstech (jinak by mohla být dělníková ruka snadno vtažena mezi válce), musí být konce prstů u rukavic odřezány.

Při práci se nelze vyhnout vdechování nitroglycerinových par. Ve většině případů si na to organismus zvykne bez škodlivých následků. Horní dýchací cesty jsou však také drážděny parami centralitu, které se vyskytují v ovzduší. Je proto účelné opatřit pro dělníky lehké respirátory s vatou nebo tenkou pohlcovací vrstvou.

## **Prachy bez rozpouštědla, s malým obsahem nitroglycerinu**

Prach s malým obsahem nitroglycerinu se obvykle jednoduše nazývá prach bez rozpouštědla (BR). Pod tímto názvem rozumíme uvedený prach a nikoli balistit.

Obvykle má prach BR tvar trubiček. Po prvé byl vyroben v továrně v Dünebergu v roce 1912 pod názvem *RPC/12* (Röhrenpulver mit Centralit 1912) Z počátku se vyráběl tímto postupem: K želatinaci se brala snadno rozpustná nitrocelulosa (11 % N) a přidávalo se k ní tolik nitrocelulosity NC<sub>1</sub>, aby celkový obsah dusíku byl 11,7 %. Nitroglycerinu se přidávalo asi 25 % a centralitu jako netěkavého rozpouštědla dosti značné množství (4-5 %).

Výroba se skládala z těchto operací:

1. přípravy směsi složek,
2. odvodňovacího a želatinačního válcování,
3. lisování hmoty za horka (při 90 °C) na trubičky.

Protože prach neobsahuje těkavé rozpouštědlo, nemusí se dlouho sušit (srovnej výrobu korditu). Suší se jen několik hodin, aby se vyrovnala vlhkost jednotlivých trubiček.

Možnost rychlé výroby prachu *RPC/12* byla jedním z faktorů, jež centrálním mocnostem za první světové války umožnily klást tak dlouho odpor. Ani nedostatek acetonu nebrzdil výrobu tohoto prachu v německých továrnách.

Výhodou prachu bylo také to, že se do prachoviny mohly přidávat různé přísady, např. k odstraňování záblesku při střelbě. Za první světové války k těmto látkám patřil šfavelan a vlnan draselný, odstraňující záblesk (tyto soli nelze přidávat do nitrocelulosového prachu, poněvadž by se vyloužily při máčení). Z téhož důvodu byl zkoušen i kyselý uhličitán draselný a vaselina (zároveň i jako stabilisátor).

Ukázalo se, že prachy typu *RPC/12* jsou málo erosivní. Z hlediska erosivnosti nejsou horší než obvyklé nitrocelulosové prachy. Jediným jejich nedostatkem je to, že výroba je dosti nebezpečná. Válcování prachu je často spojeno s nebezpečím vznícení a lisování za horka bylo nejednou příčinou výbuchu. Výroba tohoto prachu byla udržována v tajnosti a stala se známou až po první světové válce. Tehdy se objasnily hlavní zásady výroby. Velmi záleží na druhu nitrocelulosy, použité k výrobě prachu. Musí se používat směsi nitrocelulos, protože prachové trubičky jsou rovnoměrnější a přítomnost neželatinované  $NC_1$  usnadňuje zážeh prachu a zvětšuje jeho živost. Prach z jednotné nitrocelulosy, obsahující 11,7 % N, je nestejněměrný, má menší živost, obtížněji se zažehuje a nemá stejnoměrné balistické vlastnosti. Rovnoměrných balistických vlastností prachu *RPC/12* se dosáhlo pečlivou výrobou a zvláště přísnou kontrolou výroby, založenou na stanovení výbuchového tepla prachu, které bylo udržováno v úzkých mezích kolem předepsané hodnoty.

Po první světové válce se začal vyrábět prach bez rozpouštědel v jiných zemích - v SSSR, ve Francii, v Anglii pod názvem cordite, SC (Solventless Cordite). V té době se zdokonalovalo jeho složení (např. přísadou malého množství grafitu, který usnadňuje svým mazacím účinkem lisování trubičkového prachu). V mnoha případech byl centralit nahrazen akarditem nebo fenylethylurethanem, po případě difenylurethanem. V Japonsku se používalo formyldifenylaminu.

V SSSR bylo zavedeno originální složení prachu bez rozpouštědla, ve kterém byla část nitroglycerinu nahrazena organickými nitrosloučeninami, např. dinitrotoluenem. Dinitrotoluen má úlohu netěkavého rozpouštědla, působícího také stabilisačně a zmenšujícího výbuchové teplo. Poslední vlastnost způsobuje, že tyto prachy jsou bezplamenné nebo mají tlumený záblesk.

Za druhé světové války se vyrábělo velké množství bezplamenného prachu, obsahujícího nitrodiethylenglykol a nitroguanidin. Nitroguanidin má tu výhodu, že se nerozpouští v nitrocelulose a je proto mechanicky poutanou složkou v koloidní prachovině.

Velmi důležité jsou ve výrobě prachu bez rozpouštědel dva faktory:

1. dobré promíšení složek (příprava galety),
2. rovnoměrné lisování prachových trubiček za horka.

**Míšení.** Komponenty se mísí v podstatě tak, že se nejprve připraví suspenze nitrocelulosity ve vodě a za míchání se k ní přidá nitroglycerin s rozpuštěným centralitem. Při přípravě prachu bez rozpouštědla nelze dosáhnout dostatečné rovnoměrnosti směsi \*) ani nepřetržitým mícháním. Homogenita ještě vyhovuje, má-li surová prachovina sloužit k přípravě balistitu, protože obsah nitroglycerinu je poměrně velký (40-50 %) a výroba končí vyválnčováním plachty a řezáním. Je-li obsah nitroglycerinu malý (20-30 %) a z plachty se mají vylisovat trubičky, je však homogenita hmoty, připravené uvedeným primitivním způsobem, nedostatečná. Ani hnětením v hnětáku se homogenita dostatečně nezlepší. Jedinou účinnou methodou zlepšování stavu surové prachoviny je ponechat ji v klidu ve vlhkém stavu (po odsátí nebo odstředění) několik dní až několik desítek dní (obvykle dva týdny). Je to údobí "dozrávání", při kterém se částečně vyrovná složení prachoviny difusí kapalného nitroglycerinu, botnáním nitrocelulosity a částečným jejím rozpouštěním v nitroglycerinu.

Toto řešení má zřejmě vážné nedostatky:

1. technologický proces se značně prodlužuje,
2. je zapotřebí velké budovy s betonovými boxy pro uložení dozrávající prachoviny.

Potíže při přípravě homogenní prachoviny byly překonány, jakmile se k míšení s nitrocelulosou ve vodné emulsi použilo nitroglycerinu nebo dinitrodiethylenglykolu. Adsorpce nitroglycerinu z vodné emulze nitrocelulosou probíhá rovnoměrně. Takto připravená galeta se může po odstranění vody ihned dále zpracovávat.

Na obsah 30% se voda nejvhodněji odstraňuje odstředivkou a další odvodnění (na 8-10 %) se doporučuje provést ve šnekových lisech.

**Válnčování prachu.** Homogenisovaná prachovina se nejprve mezi válci odvodňuje a potom se želatinuje v podstatě stejně jako při výrobě balistitu. Kontrola prachoviny, určené pro výrobu prachu bez těkavých rozpouštědel, musí být velmi pečlivá. Prachovina musí obsahovat vždy stejné množství vody a musí se válcovat mezi válci zahřátými vždy na stejnou teplotu a také obvodová rychlost válců má být vždy stejná (při použití válců menšího průměru se musí příslušně zmenšit počet jejich otáček). Podobně musí být stejná i rozteč mezi válci, množství válcovaného materiálu a počet průchodů mezi válci. Počet průchodů je v podstatě větší než při výrobě balistitu. Projevuje se to příznivě rovnoměrností lisovaných trubiček a velkou hladkostí jejich povrchu. Příliš velký počet průchodů může znesnadnit lisování a zvětšit potřebný lisovací tlak, protože prachovina bude velmi dobře želatinována.

Válnčování prachu, obsahujícího dinitrodiethylenglykol, je mnohem bezpečnější než válcování prachu s nitroglycerinem.

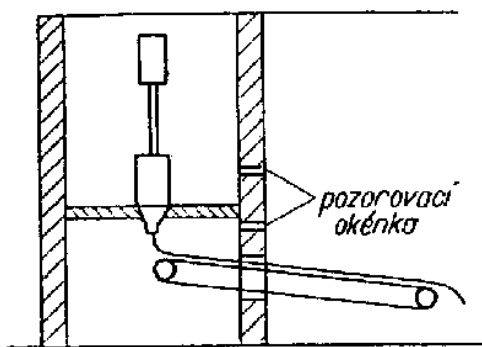
**Lisování.** Lisování je velmi důležitá operace, protože na ní závisí ve značné míře jakost prachových trubiček, jejich balistické vlastnosti atd. Lisovat se má rovnoměrně, nevelkým tlakem. Mají vznikat stejnoměrné, hladké trubičky konstantních rozměrů.

Z želatinované plachty, stočené do balíku, se trubičky lisují za horka tlakem. Používá se k tomu hydraulického lisu s lisovacími válci ohřívány mi horkou vodou na teplotu 90 °C. Poněvadž lisování je dosti nebezpečné a dochází při něm k explosím prachoviny, jsou rozměry válců nevelké, obvykle pro 10 až 25 kg prachoviny.

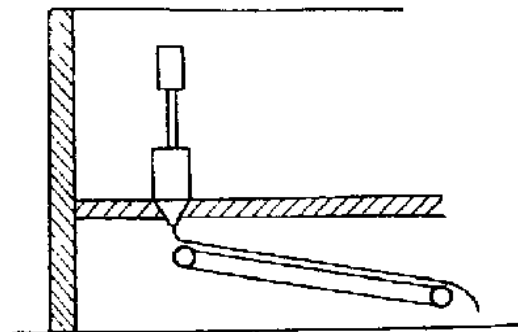
\*) Nazývá se surová prachovina nebo též galeta a je to vlhká, neželatinovaná směs všech složek prachu. (Pozn. překl.)

Z bezpečnostních důvodů je nutné oddělit lis stěnou nebo stropem od dopravníku odvádějícího vylisované trubičky (obr. 161 a 162).

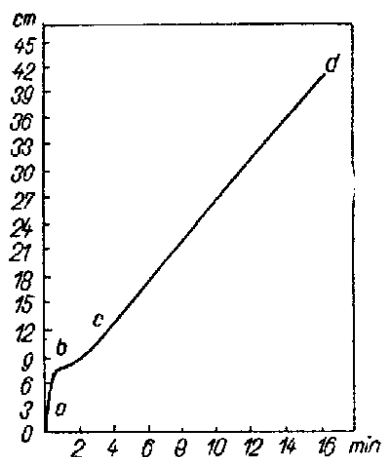
Příčiny explosí při lisování horké prachové hmoty bez rozpouštědla nejsou dostatečně objasněny a názory se rozcházejí. Příčinou může být elektrostatický výboj vyvolaný velkým třením nebo samotné tření a stlačení horkého vzduchu mezi vrstvami prachu. Fleury a Lambert (1930-1931) vyslovili ještě další hypotézu, podle které se téměř celá práce lisovacího pístu mění v tepelnou energii, takže může dojít k parciálnímu přehřátí nad teplotu vzbuchu prachoviny.



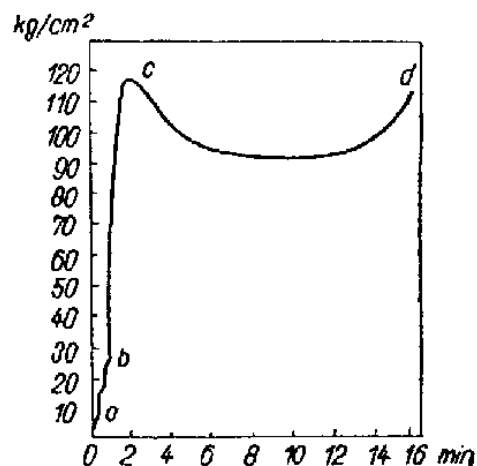
**Obr. 161. Způsob instalace lisu  
k lisování trubičkového prachu  
bez rozpouštědla**



**Obr. 162. Jiný způsob instalace  
lisu na lisování trubičkového  
prachu bez rozpouštědla**



**Obr. 163. Rychlost pístu při lisování prachu**



**Obr. 164. Tlak hydraulické kapaliny v závislosti na čase**

Prachovina se skutečně lisuje za takové teploty, při které je výbušina (zejména obsahuje-li složky citlivé ke tření a nárazu, jako je nitroglycerin a nitrocelulosa), zvláště citlivá k mechanickým podnětům (tržení, nárazu i přívodu tepla). Pak stačí minimální mechanická nebo tepelná iniciace, aby došlo k explozi.

Podrobná znalost lisovacího procesu je nutná k tomu, aby se mohly eliminovat nebezpečné momenty. Proto Fleury a Lambert (1930-1931) studoval zjevy provázející lisování prachoviny bez rozpouštědla. Průběh lisování zachycovali na těchto diagramech:

1. diagram rychlosti pohybu lisovacího pístu (obr.163),
2. diagram závislosti průběhu hydraulického tlaku na čase (obr.164),
3. diagram zrychlení pohybu trnu (křivka V na obr. 165) a diagram práce pístu (křivka P na obr. 165).

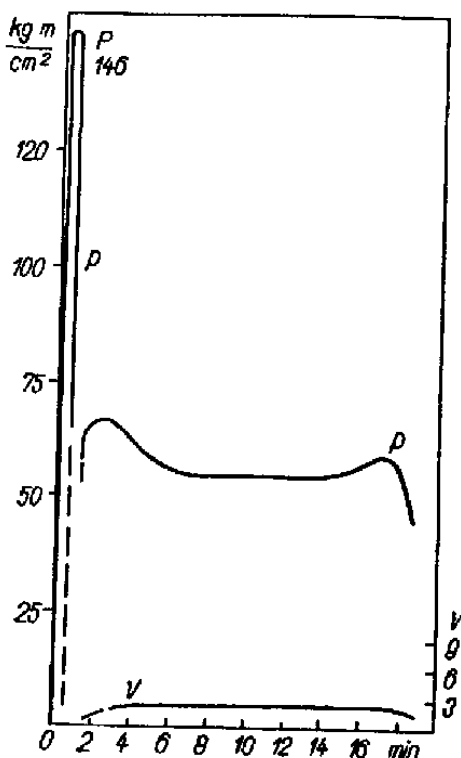
Na křivce rychlosti pístu obr.163 pozorujeme dva zřetelné úseky - *ab* a *cd*, lišící se rychlostí pohybu pístu. Počáteční rychlost na úseku *ab* je mnohem větší, pak následuje krátký úsek přechodný a nakonec se ustálí rychlost *cd*. Z diagramu na obr. 164 vyplývá, že od bodu *b* začíná prudký vzestup tlaku (*bc*), který trvá první dvě minuty. Z křivky P na obr. 165 je vidět, že během první půlminuty se práce pístu rychle zvětšuje (což vede k rychlému uvolňování tepla), potom klesá na nulu a opět stoupá. Tyto skoky odpovídají těmto fázím lisování : V první půlminutě probíhá hnětení prachoviny; později se píst zabrzdí, protože tlak je ještě malý. Potom tlak stoupá a prachovina začne vytékat.

Fleury a Lambert využili uvedených diagramů k objasnění mnoha explozí při lisování, ke kterým došlo v září a v říjnu roku 1929 v pokusném závodě Sevran-Livry.



Vždy nastaly exploze v počátečním stadiu lisování (body *b*) v diagramech na obr. 163 a 164, kdy je tlak mnohem nižší (kolem 40 kg/cm<sup>2</sup>), ale rychlost pístu je dosti velká (úsek *ab* na obr. 163) a množství tepla vzniklého přeměnou práce pístu v tepelnou energii je velmi značné (křivka *P* na obr. 165).

Fleury a Lambert došli k názoru, že se pro každou fázi lisování musí vždy rychlost pístu pro danou prachovinu a lis stanovit experimentálně. Během celého procesu musí být rychlost pístu taková, aby množství vzniklého tepla nemohlo vésti k explozi.



Obr. 165. Práce *P* pístu v závislosti na čase; zrychlení pístu *V*

Zvláště velké je nebezpečí v počáteční etapě lisování, protože množství uvolněného tepla může být obzvláště značné.

Dále budou uvedeny nejdůležitější faktory, jež mají vliv na vlastní proces lisování.

**Homogenita vyválnované prachoviny** je nejdůležitější podmínkou pro dobré lisování. Závisí hlavně na rovnoměrnosti rozmíšení složek ve vodě a na rovnoměrnosti želatinace na válcích. Nedostatečné nebo nesprávné provedení obou těchto operací má velmi nepříznivý vliv na průběh lisování a někdy je prostě znemožní.

Kromě toho závisí úspěch lisování na tom, aby lisovací válec byl balíkem prachoviny pokud možná zcela vyplněn, a na udržování stejnoměrné teploty ve válci (u nitroglycerinových prachovin asi 90 °C a u

nitrodiethylenglykolových asi 70 °C). Co nejuplněnějšího vyplnění prostoru se dosáhne vhodným postupem plnění. Z plachty lze lisovat kolace vhodného průměru nebo se může svinout do balíku takového průměru, který odpovídá světlosti válce. První metoda je méně hospodárná, protože při lisování koláčů vzniká mnoho odpadu. Odpad se sice vrací k opětovnému zpracování, ale náklady tím stoupají. Při balení balíku vzniká málo odpadu - pouze ořezané nerovné okraje válce. Proto se většinou volí tento způsob.

Aby se v lisovacím válci udržela konstantní rovnoměrná teplota, nesmí povrch koláče nebo svinutého balíku při ořezávání a ostatních operacích před lisováním vychladnout. V mnoha závodech se proto tyto operace vykonávají na stolech otápěných horkou vodou. Pak se prachovina musí rychle vložit do lisu. Vychladnou-li koláče nebo balíky, budou z matrice vycházet nerovné, potrhané trubičky, které se musí dát do odpadu.

**Rovnoměrnost tlaku** závisí na rovnoměrnosti naplnění lisu. Velikost použitého tlaku závisí na mnoha činitelích. Např. vyšší teplota prachoviny usnadňuje vytékání prachoviny matricí, protože se zvětšuje její plasticita. Pak lze lisovat, jak již bylo uvedeno dříve, menším tlakem.

Velký vliv na lisovací tlak má složení prachoviny. Např. ve značné míře závisí tlak na obsahu dusíku v nitrocelulose. Největšího tlaku se musí použít pro nitrocelulosu s 12,0-12,3 % N. Při menším nebo větším obsahu dusíku stačí menší tlak. Také zvětšení obsahu želatinátoru (na př. centralitu nad 9 %) může způsobit růst tlaku při lisování. Stejně stoupá tlak i při použití prachoviny s větším obsahem nitrocelulosy. Lisovací tlak lze značně zmenšit přísadou různých látek do prachoviny, např. grafitu nebo kysličníku hořečnatého nebo obou společně. Tyto přísady působí jako mazivo a zmenšují vnitřní tření. Kromě toho zmenšuje přítomnost grafitu nebezpečí elektrisace prachových trubiček při lisování. Lisování se také usnadňuje ponecháním několika procent vody v prachovině.

**Na stejnoměrnost (hladkost) povrchu trubiček**, vycházejících z lisu, mají vliv tyto faktory:

zvětšení počtu průchodů při válcování,

zvětšení délky matrice.

Příznivý vliv na hladkost povrchu trubiček má také použití nitrocelulosy s obsahem dusíku pod 12 %. Výše nitrovaná celuloza (např. s 13 % N) nezhoršuje hladkost trubiček, byl-li celý výrobní proces dobře proveden.

Povrch se stává méně hladký při:

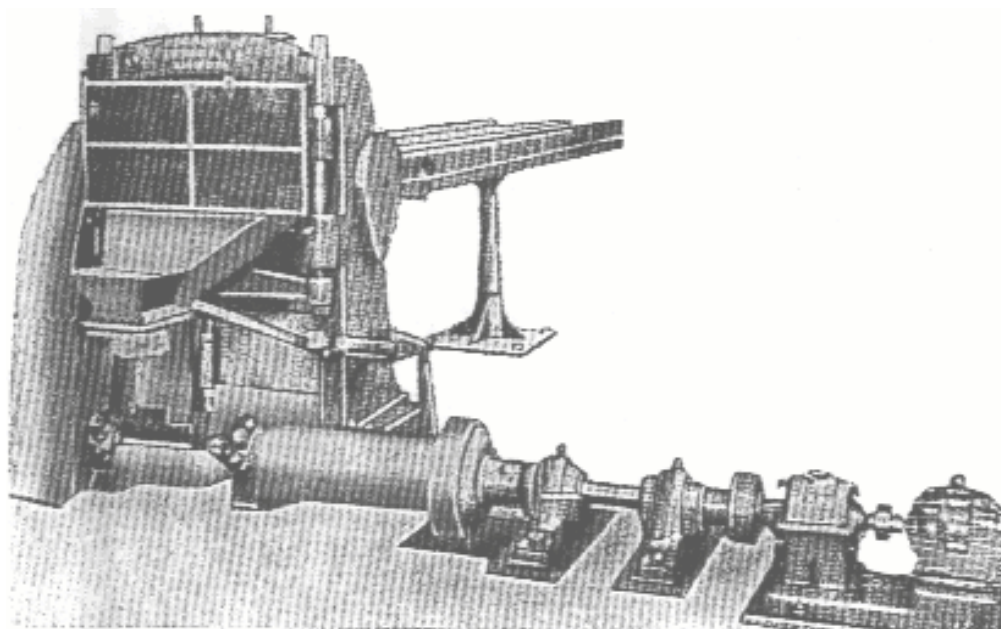
zvětšení rychlosti vytékání trubiček,

zvýšení teploty prachoviny v lisovacím válci.

**Povrch trubiček se zhoršuje** při zvětšení obsahu centralitu v prachovině (nad 9 %) a naopak se zlepšuje při použití prachoviny s větším obsahem nitrocelulosity (nad 50%). Pokusně bylo zjištěno, že velmi dobře želatinovaná prachovina s 50 % nitrocelulosity, obsahující 12 % N, může dávat drsné trubičky nerovného povrchu. Naproti tomu prachovina z nitrocelulosity se stejným obsahem dusíku, připravená smíšením nižší (asi s 11,0 % N) a vyšší (asi 13,0 % N) nitrocelulosity, dává velmi hladký povrch.

**Vnější průměr trubiček** vycházejících z matrice je o něco větší a vnitřní o něco menší, než jsou rozměry matrice. Příčinou toho je určitá pružnost prachoviny a její expanse po přerušení tlaku. Rozepnutí je tím větší, čím je matrice kratší. Delší matrice však vyžaduje větší tlak. Např. při tlaku asi 230 kg/cm<sup>2</sup> a při délce matrice asi 1 mm může činit rozepnutí trubiček asi 12 %. Při mnohem větší délce matrice - kolem 25 mm - je nutné zvýšit tlak pro stejnou prachovinu na 400 kg/cm<sup>2</sup>, aby rychlost výtoku byla stejná. Za těchto podmínek dosahuje rozepnutí pouze 5 % (uvedené hodnoty platí pouze pro určitý sledovaný druh prachu - u jiných druhů mohou být číselné hodnoty jiné).

Rozpínání trubiček závisí ještě na jiných faktorech. Stoupá s rychlostí lisování, s teplotou prachoviny ve válci a se zvětšováním obsahu centralitu v prachovině. Také zvětšení počtu průchodů mezi válci může podporovat rozpínání trubiček. Rozpínání prachoviny závisí i na obsahu dusíku v nitrocelulose a je tím větší, čím je obsah dusíku menší. Na příklad při použití nitrocelulosity obsahující 11 % N je rozpínání mnohem větší, než při použití nitrocelulosity s 12,3 % N.



**Obr. 166. Řezačka na trubičkový prach**

**Stálost průměru** lisovaných prachových trubiček se mění podle různých činitelů. Nejstálějšího průměru se dosáhne při použití delší matrice a při větším počtu průchodů mezi válci. Zmenšení obsahu nitrocelulosity na 50 %

zhoršuje rovnoměrnost rozměrů trubiček. Podobný vliv může mít i zvětšení obsahu centralitu.

**Řezání.** Vylisované trubičky se řezou na guillotínové sekačce (obr. 166). Protože prach musí být při řezání teplý (asi 50 °C), zahřívá se žlab řezačky teplou vodou. Prach potom nechladne, zůstává pružný a při řezání nepraská.

## Výroba prachů bez rozpouštědel v německých továrnách

Podle popisu výroby v Krümmelu a Dünebergu (za druhé světové války) se nejprve připravila surová prachovina tohoto složení (počítáno na sušiny):

nitrocelulosa	70 %
"trhací olej"	30 %
(nitroglycerin, nitrodiethylenglykol, nitrotriethylenglykol, nitrometriol)	

**Nitrocelulosa** používaná k výrobě prachoviny byla směsí vysokonitrované nitrocelulosity S (13,15 - 13,25 % N) s rozpustností asi 10 % a stupněm rozmělnění 85 cm<sup>3</sup> \*) a nízkonitrované nitrocelulosity EH (11,3 - 11,45% N) s rozpustností 100 % a rozmělněním kolem 90 cm<sup>3</sup>.

V nitrocelulose přivezené v hermetických zásobnicích (obsahuje 35-40 % vody) se stanoví obsah vody (sušením po 12 hodin při 45 °C) a potom se oba druhy smísí v takovém poměru aby vznikla směs s požadovaným obsahem dusíku. V Krümmelu se používalo směsi s tímto celkovým obsahem dusíku:

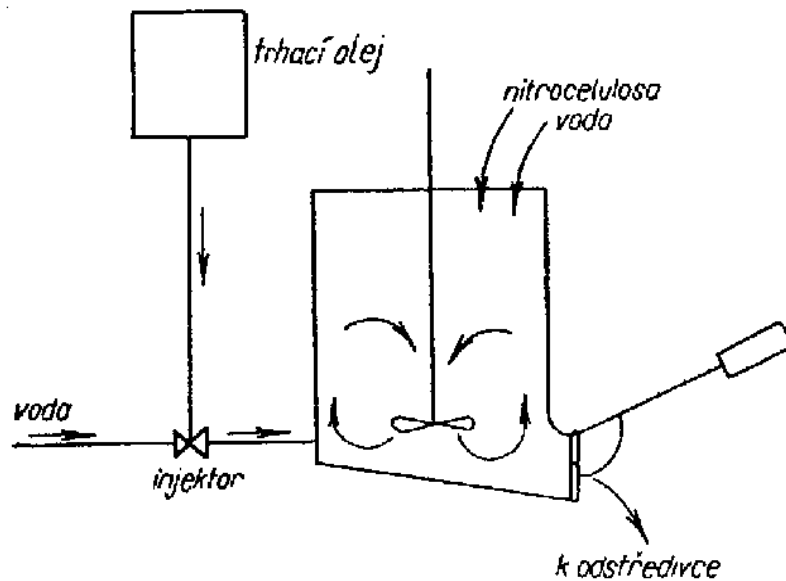
I	11,5 % N	IV	12,6 % N
II	12,0 % N	V	12,75 % N
III	12,2 % N	VI	13,0 % N

Nejčastěji se používalo směsi II, IV a VI.

Nitrocelulosa se odvažuje v pytlích potažených pryží a na elektrickém vozíku se dopravuje do mísírny.

**Trhacího oleje** (nejčastěji dinitrodiglykolu) se používá ve formě vodné emulze. Olej se přivádí z dřevěných, olovem vyložených zásobníků dávkovačem do vodního injektoru, kde vzniká vodná emulze oleje. Tato

emulze se zavádí do mísiče naplněného vodnou suspensí nitrocelulosity (obr. 167).



**Obr. 167. Schema zařízení pro přípravu galety, vybaveného injektorem pro přípravu emulze výbušného oleje ve vodě**

**Míšení.** Do mísiče objemu 3 m<sup>3</sup> se napustí asi 1,6 m<sup>3</sup> vody a nasype 280 kg nitrocelulosity (váha sušiny). Spustí se míchadlo a po 10 minutách míchání, tj. po vytvoření homogenní suspence nitrocelulosity, se vpustí 120 kg trhacího oleje ve vodné emulsi. Obsah se 10 minut míchá a potom se vypustí do odstředivky. Po odstředění obsahuje galeta asi 35 % vody. Odstředivka se vyprazdňuje spodem a prachovina se ukládá do pytlíků potažených vrstvou pryže a ty do velkých plátěných pytlů. V tomto balení se transportuje elektrickým vozíkem do skladu surové prachoviny.

Voda vytékající z odstředivky se zachycuje do velkých zásobníků, kde se usazují částičky prachoviny, vodou stržené. Po usazení se vody používá do mísiče a nahromaděná sedlina ze dna zásobníku se vždy po určité době vybírá.

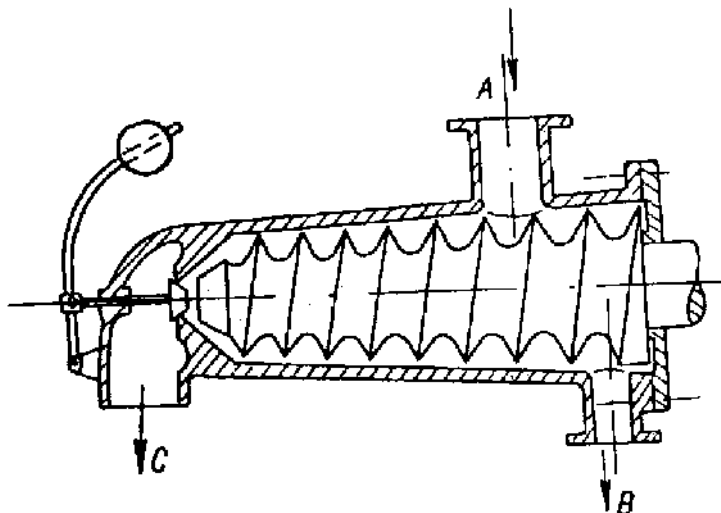
**Skladování.** Ve skladu surové prachoviny se pytlíky vyprazdňují do dřevěných beden a materiál se rozprostírá do tenkých vrstev. Obsah jedné bedny je asi 10 000 kg. Ke zpracování na prach se prachovina odebírá ve svislých vrstvách, čímž se dosáhne značné homogenity jejího složení.

\*) Tento údaj znamená objem vrstvy nitrocelulosity, usazené ze suspence 10 g nitrocelulosity v 250 ml vody. Hodnota je tím menší, čím důkladněji je nitrocelulosa rozmělněna.

Surová prachovina byla zasílána do sousední továrny v Dünebergu, kde se zpracovávala na konečný produkt.

Homogenisovala se ve velkém dřevěném bubnu a potom se vnášela do otápěných (na teplotu asi 50 °C) Wernerových-Pfleidererových hnětáků. Tam se přidaly zbylé komponenty (centralit nebo akardit, grafit, kysličník

hořečnatý a jiné, podle typu prachu). Prachovina z hnětáků se ukládala do utěsněných plechovek. Pro zlepšení výsledku dalších operací se doporučuje nechat galetu několik dní zrát (asi týden). Po dozrání ji lze válcovat, ale musí se nejprve zmenšit její vlhkost ze 30 % na 8% šnekovým lisem (obr. 168), což usnadňuje válcování.



**Obr. 168. Šnekový lis**

A - otvor pro vnášení mokré galety (s obsahem 30 % vody); B - otvor, kterým odchází voda; C - otvor, kterým odchází galeta obsahující asi 8 % vody

**Válcuje se** na horizontálních válcích průměru 40 cm, dlouhých 100 až 120 cm a otáčejících se rychlostí 11 ot/min. Pro dinitrodiglykolovou prachovinu stačí udržovat teplotu 70-80 °C. Zpracovává se šarže asi 15 kg, což trvá 18-30 minut. Z válců vycházejí úplně želatinované plachty. Pro dělové prachy se v plachtě ponechává 3-5 % vody, protože se tím usnadní formování trubiček v lisu.

K plnění lisu se svinou jedna až dvě plachty (po odřezání nerovných okrajů) na mosazné tyči průměru asi 4 cm. Vzniknou tak balíky, vážící 15 - 30 kg, které se vkládají do válců hydraulického lisu. Průměr lisovacích válců je 17-24 cm, teplota při lisování dinitrodiglykolového prachu má být 70 až 80 °C.

K lisování prachu větších rozměrů se používalo lisu typu *Mamut*, jehož válec má průměr 52 cm, výška náplně je 65 cm, a váha prachu 210 kg. Použitý tlak byl 60-70 kg/cm<sup>2</sup>. Když se lisoval vlhký prach (s 3-5 % vlhkosti), musel se po vylisování sušit na obsah 1,0-1,2 % vlhkosti.

## Tlumiče záblesku a bezplamenné prachy

Tlumičí náplně vznikly za první světové války. Na základě Dautricheova pozorování (1908), že přísada černého prachu zmenšuje a oslabuje záblesk a úplně potlačuje sekundární plamen, přidávali Francouzi černý prach k nitrocelulosoému. Na př. do kulometového střeliva používali náplně z 9 dílů nitrocelulosoého a 1 dílu černého prachu. Do dělostřeleckého střeliva přidávali tlumiče. Byly to hedvábné pytlíky naplněné kyselým vínanem draselným. Protože přídavek vínanu draselného zmenšoval počáteční rychlost střely, používalo se přídavné náplně bezdýmného prachu. Na příklad do lodního děla ráže 155 mm se k náplni 10 kg prachu BM 7 se zažehovačem obsahujícím 115 g černého prachu přidávaly 3 pytlíky po 500 g kyselého vínanu draselného a 305 g prachu BM 7 k udržení původní počáteční rychlosti střely.

Jiný způsob používaný ve Francii byl založen na přísadě tlumících pastilek k prachové náplni. Tyto pastilky byly složeny ze 4 dílů dusičnanu draselného a 1 dílu dinitrotoluenu. Pastilky byly 2 mm vysoké, průměr měly 15 mm a vážily 1 g. Zašívaly se do hedvábného pytlíku. Na př. do děla ráže 155 mm se používalo pytlíků s 200 - 300 pastilkami. Tyto pastilky byly do určité míry střelivinou a nezmenšovaly proto počáteční rychlost střely.

Němci používali do dělových prachových náplní tlumičí náplně obsahující chlorid draselný. Náplně se vkládaly zabaleny v bavlněných pytlících nebo v pytlících z umělého hedvábí mezi prachovou náplň a dno střely.

Po první světové válce byl v Americe vyroben prach FNH - bezplamenný a nehygroskopický, který podle jednoho patentu (1941) obsahuje :

nitrocelulosity (13,15 % N)	76 - 79 %
dinitrotoluenu	21 - 24 %
difenylaminu	1 %
nebo	
nitrocelulosity	84 %
dinitrotoluenu	10 %
dibutylftalátu	5 %

Bezplamennosti se dosáhlo zmenšením výbuchového tepla přísadou dinitrotoluenu. Zároveň se však zvětšil dým při výstřelu.

V jiných patentech z meziválečného období nacházíme zmínky o přidávání látek bohatých na uhlík, na př. práškové hydrocelulosity. V SSSR se používalo nitroglycerinového prachu, ve kterém byla část nitroglycerinu nahrazena aromatickými nitrosloučeninami. Za druhé světové války se zvláště rozsáhle používalo bezplamenného prachu s nitroguanidinem (tzv. "gudolového" prachu). Obtížnost výroby byla v tom, že nitroguanidin se musel vnášet do prachové hmoty v jemně rozptýlené formě, jinak byl prach nehomogenní. V souvislosti s tím byly v různých závodech vypracovány metody výroby nitroguanidinu ve formě jemného prášku.

Zavedení velkého množství nitroguanidinu do prachu by bylo velmi obtížné, kdyby se současně nitroglycerin nenahrazoval dinitrodiethylenglykolem, který dodává prachu větší pružnost. Teprve potom lze do prachoviny vnést "cizí látku", která si zachovává svou krystalickou formu.

Prach s nitroguanidinem má nedostatky - je křehčí než obvyklý prach bez rozpouštědla vlivem přítomnosti nitroguanidinu - látky, která nevstupuje do koloidní soustavy prachu. Výhodou je to, že přítomnost nitroguanidinu nezvětšuje zřetelně dým. K těmto prachům se přidávala také menší množství jiných tlumicích látek, na př. síranu sodného, a někdy i takové látky, jako je práškovitá hydrocelulosa. Složení tohoto druhu prachů, vyráběných v Německu za druhé světové války, je uvedeno v tab. 101-106.

V Anglii se k nitroglycerinovému prachu s nitroguanidinem přidávalo menší množství sodného nebo draselného kryolitu (fluoridu hlinitodraselného). Prach s 55 % nitroguanidinu a s kryolitem nedává podle Pringa (1948) záblesk při střelbě z děl všech ráží až do 16 palců (40 cm). Náplně tohoto prachu se však obtížně zažehují. K zážehu je třeba většího množství černého prachu, což zvětšuje dým, protože při střelbě bezdýmným prachem pochází největší část dýmu ze zažehovací náplně černého prachu.

Z jiných látek, navržených místo nitroguanidinu do bezplamenného prachu, je nutné uvést aminotetrazol (který byl zavržen pro svou hygroskopičnost) a methylenmočovinu.



Tabulka 101

**Destičkový prach do minometů, houfnic a lehkých děl**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %										
				Nitrocelulosa		Nitro-diglycol	Nitro-diglycol	Nitro-guanidin	Centralit	Arkadit	Grafit	MgO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Jiné složky
					dusík, %									
1	Minomet 8 cm	destičky 1 x 1 x 0,2	1250	54,5	13,0	44,0			1,1		0,05			0,35
	Pěchotní dělo 7,5 cm	kotoučky 0,4 x 60/30	1250	54,5	13,0	44,0			1,1		0,05			0,35
	Pěchotní dělo 7,5 cm	kotoučky 73,5 x 0,8	1250	54,5	13,0	44,0			1,1		0,05			0,35
2	Lehká polní houfnice 10,5 cm	destičky 3 x 3 x 0,8	1050	60,2	13,0		39,0		0,3					0,5
	Lehká polní houfnice 10,5 cm	destičky 4 x 4 x 1,2	1050	60,2	13,0		39,0		0,3					0,5
3	Lehká polní houfnice 10,5 cm	destičky 10 x 10 x 0,2	1050	60,2	13,0		39,0		0,5		0,05			0,25
4	Těžká houfnice	kotoučky 1,9 x 15/4	1050	59,1	13,0		40,0		0,3		0,05	0,05		0,5
5	Podrobnosti neznámý (prachová náplň)	?	1050	63,65	13,0		35,8			0,5	-	0,05		
6	Podrobnosti neznámý (prachová náplň)	?	1050	54,4	13,0		44,5			0,5	0,05	0,05	0,5	
7	Podrobnosti neznámý (prachová náplň)	?	1050	38,0	13,0		31,2	30,0		0,5	0,1	0,2		
8	Zesílení zážehové náplně	?	1250	54,2	13,0	44,0				1,3	0,05	0,05		

Tabulka 102

**Trubičkový prach bez nitroguanidinu do těžkých a protiletadlových děl**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %								
				Nitrocelulosa		Nitro-diglycol	Centralit	Dibutyl-ftalát	Grafit	MgO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vaseline
					dusík, %							
1	Dělo (PL) 3,7 cm	195 x 2/ 0,85	820 - 870	68,2	12,0	29,2	2,2 nebo 1,7 + arkadit 0,5	-	0,1	0,1 - 0,25	0,05 - 0,2	-
2	Dělo (PL) 8,8 cm, těžké dělo 10 cm K 18	490 x 4,9/2,1	825	67,65	12,0	29,0	3	-	0,1	0,25	-	-
3	Dělo (PL) 8,8 cm	?	730	64,1	12,0	27,5	5,3	0,9	0,1	0,25	-	1,85
4	Tankový kanon 7,5 cm (40)	420 x 3,8/1,5	690 - 700	61,5 - 64,1	12,0	26,4 - 27,0	7,5 - 8,0 (nebo 9,25 a 0,8 difenylurethan)	0,65 - 0,8	0,1	0,25	0,2	1,6 - 1,8

Tabulka 103

**Trubičkový dělový prach s nitroguanidinem**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %									
				Nitrocelulosa		Nitro-diglycol	Nitro-guanidin	Ethyl-fenyl-urethan	Difenyl-urethan	Arkadit	Grafit	MgO	KNO <sub>3</sub>
					dusík, %								
1	Dělo (PL) 8,8 cm	?	750	43,5	12,0	18,65	30	3,75	3,25	0,5	0,1	0,25	-
2	Dělo (PL) 8,8 cm	?	750	39,5	12	16,9	30	5	4,25	-	0,1	0,25	4

Tabulka 104

**Trubičkový prach s náhradními komponentami**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %													
				Nitrocelulosa		Nitro-diglykol	Nitro-guanidin	Dinitro-toluen	Nitro-naftalen	Centralit	Arkadit	Ethylfenyl-urethan	Difenyl-urethan	Hydro-celulosa	Grafit	MgO	KNO <sub>3</sub>
					dusík, %												
1	Dělo 8,8 cm (PL) a jiná děla pozemního dělostřelectva	490x4,9/2,1	690-730	69,8	12,0	14,8-15	-	10	2	3	-	-	-	-	0,1	0,2	-
2	Do všech důležitějších děl ("univerzální prach")	?	730	60,55	12,0	25,95	-	4	2,5	3,8	-	-	-	3	0,1	0,2	-
3	Do různých děl	?	720	44,0	12	18,85	20,0	3,5	2	-	0,4	1,5	1,5	4	0,1	0,2	4

Tabulka 105

**Raketový prach**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %										
				Nitrocelulosa		Nitro-diglykol	Arkadit	Ethylen-glykol-urethan	Difenyl-urethan	Hydro-celulosa	Vosk E	Vaseline	MgO	KNO <sub>3</sub>
					dusík, %									
1	"Univerzální" prach do hnacích náplní	?	900	60,1	12,6	35,3	-	1,4	1,0	1,5	0,35	0,25	0,3	0,8
2	Hnací náplně pro ráži 30 mm	?	860	59,1	12,6	34,8	0,5	1,9	-	3	-	0,5	0,3	-

Tabulka 106

**Trubičkový prach do lodních děl**

Č.	Určení	Rozměry	Výbuchové teplo, kcal/kg	Složení, %													
				Nitrocelulosa		Nitro-diglykol	Nitro-triglykol	Nitro-guanidin	Nitro-naftalen	Centralit	Arkadit	Ethylfenyl-urethan	Difenyl-urethan	Dibutyl-ftalát	Grafit	MgO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
					dusík, %												
1	Všechna důležitější děla	?	820	69,38	12,2	25,27				5				0,1	0,3	0,8	
2	Všechna důležitější děla	?	730	65,5	12,2	23,9				5				0,1	0,3		
3	Všechna důležitější děla	?	730	65,7	12,2	23,95			7	2,5	0,5			0,1	0,3		
4	Do signálních náplní	?	650	58,55	12,2	-	25,1			12				0,1	0,3		
5	Dělo 37 cm SCK/32	?	820	35,5	12,2	21,75		40,0			0,5	0,7	0,7	0,1	0,3	0,5	
6	Do nejdůležitějších děl	?	730	42,5	12,0	18,2		25,0				4,5	4,5	0,1	0,3	5,0	

## Bezdýmný prach s pentritem

Za druhé světové války zkoušeli Němci použít pentritu jako složky bezdýmného prachu. Ačkoli pentrit je dusičný ester, nitrocelulosu nerozpouští. Udrží si v prachovině krystalickou strukturu a způsobuje křehkost prachu (podobně jako nitroguanidin). Proto vnesení většího množství pentritu do prachoviny bylo možné teprve po zavedení dinitrodiethylenglykolu, který, jak známo, dává velmi elastický a mechanicky odolný prach. Prach s pentritem - tzv. nipolit - se vyráběl jen v menším rozsahu a jeho použití nepřekročilo rámec pokusů. Výrobní metoda byla v zásadě stejná jako u jiných nitroglycerinových prachů. Složení nipolitů je uvedeno v tab. 107.

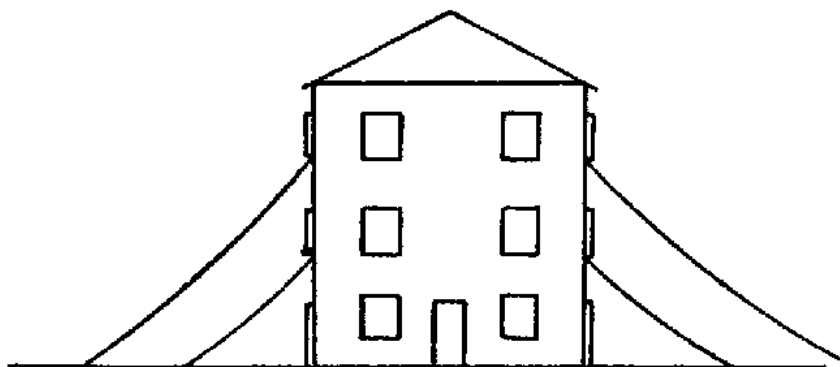
Tabulka 107

### Složení nipolitů

Složka	Trubičky 80 x 27/9,1	Tyče 50 x 9,1
Nitrocelulosa (12,6 - 12,7 % N)	34,1	29,1
Dinitrodiethylenglykol	30	20
Pentrit	35	50
Kysličník hořečnatý	0,05	0,05
Grafit	0,1	0,1
Centralit nebo urethan	0,75	0,75

## Bezpečnostní předpisy

Při výrobě bezdýmného prachu je hlavním nebezpečím požár a nikoliv výbuch. Mají proto jednotlivé budovy převážně zdi normální tloušťky. Tam, kde se hromadí větší množství prachu, na př. v sušárnách, lze použít výfukové konstrukce budovy s jednou lehkou stěnou. Podobnou konstrukci mají i budovy, ve kterých je nebezpečí exploze směsi par rozpouštědla se vzduchem. Budovy jsou zpravidla přízemní. Někdy však zařízení (na př. lis) vyžaduje patrovou budovu. V těchto případech se z horních podlaží vedou na zem šikmé záchranné skluzy (obr. 169), kterými lze rychle opustit prostory budovy.



**Obr. 169. Záchranné skluzy v patrových výrobnách prachu**

Aby se dělníkům umožnil únik, vyžadují v některých zemích předpisy, aby dveře nebyly vzdáleny od kteréhokoli místa více než 4,5 m. Samozřejmě, že se dveře (jako ve všech výbušinářských továrnách a laboratořích) otevírají směrem ven.

Okolo budov, ve kterých se provádějí zvláště nebezpečné operace, se umísťují záchranné kádě s vodou, v zimě zahřívanou. Při zapálení oděvu se dělník může zachránit skokem do vody. Proto se voda musí často vyměňovat, aby se udržela čistá a popálený se neinfikoval.

Elektrická instalace musí být hermetická, nejiskřivá, a žárovky zabezpečeny dvojitým příklopem. Elektromotory musí být mimo místnosti, ve kterých se vyrábí prach. Všechny stroje, zásobníky s rozpouštědlem a potrubí musí být pečlivě uzemněny, aby se svedl elektrostatický výboj.

## **Prachy koloidního typu pro pohon raket**

Pro menší rakety (na př. ráže 2 palců (5 cm) používané ve Velké Británii) se používalo náplní z bezdýmného nitroglycerinového prachu ve formě trubic vhodného vnějšího a vnitřního průměru.

Pokusy s používáním těchto a podobných náplní z nitroglycerinového prachu vedly k názoru, že výroba prachových trubic velkého průměru je spojena s určitým nebezpečím. Po vylisování při chladnutí vzniká ve stěnách trubice napětí. Při hoření může trubice vlivem místního zeslabení, napětí a snad i tlaku plynů prasknout. Zvětší se tím plocha ohořování prachu a tím i tlak, takže raketa se může roztrhnout.

V menších sovětských a německých raketách se používalo jako prachových náplní svazků prachových trubiček menšího průměru (např. 20 mm). V těchto trubičkách nebylo napětí materiálu tak veliké a tím se uvedené nebezpečí vyloučilo.

Pro velkorážové rakety se ve Velké Británii a ve Spojených státech používalo náplní křížového profilu, bez vnitřního otvoru. U těchto náplní nemělo vnitřní napětí takový význam jako u trubic.

Proto se také používalo technologie založené na co nejpomalejším chladnutí náplní po jejich vylisování a nařezání. Vyvolávalo to však další komplikace, protože bylo zapotřebí velkých investic a prodlužovala se doba výroby.

Složení nitroglycerinového prachu pro pohon raket se zásadně neliší od složení normálního prachu.

Fedosjev a Sinjarev (1956) uvádějí složení raketových prachů podle tab. 108.

Tabulka 108

Název	Složení		Výbuchové teplo, kcal/ kg	Výbuchová teplota, t °C	Síla, f
	Název	Váh. %			
I. P.	Nitrocelulosa (13,75 % N)	52,2	1230	2900	10000
	Nitroglycerin	43,0			
	Diethylftalát	3,0			
	Difenylamin	0,6			
	Ledek draselný	1,1			
	Nigrosin	0,1			
I. P. N.	Nitrocelulosa (13,25 % N)	51,1	1230	2900	10000
	Nitroglycerin	43,0			
	Diethylftalát	3,0			
	Centralit	1,0			
	Sířičitan draselný	1,25			
	Saze	0,2			
	Vosk kandelia	0,05			
Pomalů hořící prach	Nitrocelulosa (12,2 % N)	56,5	880	2060	7600
	Nitroglycerin	28,0			
	Dinitrotoluen	11,0			
	Centralit	4,4			
	Vosk kandelia	0,1			

Podle Leye (1954) měl britský bezdýmný prach pro rakety ráže 2 palce toto složení:

nitroglycerin	50 %
nitrocelulosa	41 %

centralit	9 %
-----------	-----

Prach měl tvar trubic průměru asi 4 cm a délky přibližně 1 metr. Německý prach pro startovací rakety (Giessling Pulver) měl toto složení:

tritol	50 - 52 %
nitrocelulosa	28 - 30 %
dimethylenglykoldinitrát	17 - 18 %
centralit	0,5 %
difenylamin	0,5 %

Prachovině se dával tvar trubic nebo prutů. Pruty měly průměr přibližně 50 cm a délku asi 100 cm.

Do raket typu Nebelwerfer ráže 21 cm se používalo prachových náplní ve tvaru bloku, s devíti otvory a vrubovaným povrchem. Náplň měla průměr přibližně 12,5 cm, délku asi 40 cm a váhu přibližně 6,0 kg. Prach měl toto složení :

nitrocelulosa	63 %
diethylenglykoldinitrát	35 %
centralit	0,5 %
vosk	0,2 %
grafit	1,2 %

Japonské rakety ráže 10 - 20 cm byly laborovány prachem tohoto složení :

nitroglycerin	27 %
nitronaftalen	7 %
nitrocelulosa	60 %
centralit	3 %
siřičitan draselný	3 %

Nedostatky, které má bezdýmný prach jako náplň pro rakety a o kterých již bylo pojednáno dříve, tj. obtíže výroby prachových zrn velkých rozměrů a

značné výrobní náklady, vedly k hledání hnacích náplní založených na jiném principu.

Velmi se rozšířily a obecně se uplatnily raketové prachy ze dvou základních složek:

- a) koloidního, většinou makromolekulárního paliva,
- b) anorganické soli, účinkující jako okysličovadlo.

Protože palivo má povahu plastické hmoty, je také mechanicky velmi odolné.

Pravzorem tohoto typu raketového prachu byl americký prach zvaný galcit 53 (1949). Byl složen z asfaltu jako paliva a z chloristanu draselného jako okysličovadla, které byly za horka zhomogenisovány. Z počátku se materiál za horka lisoval do raket. Protože při velkých tlacích plamen pronikal mezi naplně a stěny rakety a způsoboval prudký růst hořícího povrchu a tím i tlaku, začala se prachovina lisovat do bloků oddělených od stěn rakety.

V přítomné době se podle velmi skoupých literárních údajů používá těchto paliv polymerního typu :

1. polymethylmethakrylátu,
2. thiokolu.

Tyto polymery musí mít velkou mechanickou odolnost a elasticitu. S tohoto hlediska se zdá thiokol zvláště výhodným materiálem.

Okysličovadly jsou tyto soli:

dusičnan draselný

dusičnan amonný

chloristan draselný

chloristan amonný

Směsi chloristanu s polymethylmethakrylátem se nazývají *aeroplex*. Jsou známy dva druhy těchto směsí: *aeroplex N* s chloristanem amonným a *aeroplex K* s chloristanem draselným.

Z nečetných prací o fyzikálně chemických vlastnostech těchto směsí stojí za zmínku práce Altermannova a Katchalského (1955), ve které autoři udávají řadu fyzikálně chemických konstant směsí polymethylmethakrylátu s chloristanem draselným.

Hodnoty zjištěné těmito autory jsou uvedeny v tab. 109.

Tabulka 109

Složení, váh %		Hustota, g/cm <sup>3</sup>	Spec. teplo, kcal/g	Výbuchové teplo, kcal/kg	Teplota plamene, °K	Teplota zážehu při zpoždění 20 s, °K	Rychlost hoření cm/s pod tlakem		
Polymethylmethakrylát	KClO <sub>4</sub>						30 atm	50 atm	100 atm
20	80	1,88	0,241	800	3750	925	1,41	-	-
22,5	77,5	1,88	0,247	832	3770	927	1,43	2,34	5,48
25	75	1,86	0,254	859	3778	930	1,38	2,33	-
30	70	1,82	0,267	828	3518	936	1,17	2,12	-

Nápadná je značně vysoká teplota plamene těchto směsí (u většiny bezdýmných nitrocelulosových nebo nitroglycerinových prachů je 2000 - 3000 K).

Výhodou uvedených směsí je také to, že neobsahují složky rozkládající se při skladování (zejména za zvýšené teploty), jaká je nitrocelulosa a nitroglycerin. Nemusí se tedy neustále kontrolovat chemická stabilita prachu, což je u bezdýmných prachů pracnou a nákladnou nezbytností.

## LITERATURA

### Nitraminy

Atkinson E., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc. **73**, 4443 (1951)

Aubertein P., Mém. poudres **30**, 143 (1948)

Avogadro, Mém. Artill. franc. **10**, 875 (1931)

Backer H. J., Die Nitramine - Ahrens Sammlung 18, Stuttgart 1912

Badische Anilin und Soda Fabrik, něm. pat. 303929 (1915)

Bachmann W. E. a spolupracovníci, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2769 (1951)



Bachmann W. E., Sheehan J. C., J. Am. Chem. Soc. **71**, 1842 (1914)

Bamberger E., Ber. **30**, 1248 (1897)

Bamberger E., Kirpal A., Ber. **28**, 402, 535 (1895)

Bamberger E., Landsteiner K., Ber. **26**, 490 (1893)

Barrott J., Gillibrand M. I., Lamberton A. H., J. Chem. Soc. 1282 (1951)

Barton S. S., Ross H. H., Wright G. F., J. Am., Chem. Soc. **73**, 2201 (1951)

Bennett G. M., J. Chem. Soc. **115**, 576 (1919)

Blanksma, Rec. Trav. chim. **21**, 254 (1902); **23**, 129 (1904); **27**, 40 (1908)

Carlton-Sutton T., Trans. Faraday Soc. **34**, 992 (1938)

Cason J., Whitmore F. C., J. Am. Chem. Soc. **69**, 495 (1947)

Le Clark R. V., brit. pat. 367713 (1930); něm. pat. 530701 (1931); Ind. Eng. Chem. **25**, 1385 (1933), **26**, 554 (1934)

Clarkson C. E., Holden I. G., Malkin T. J. Chem. Soc. 1556 (1950)

Costain W., Cox E. G., Nature 160, 826 (1947)

Cox, amer. pat. 2125221 (1939)

Crater W. C., amer. pat. 1996146 (1936)

Čičibabin a Razorjenov, Ž. russ. chim. obč. **47**, 1286 (1915)

Davis T. L., amer. pat. 1607059 (1926)

Davis T. L., J. Am. Chem. Soc. **44**, 868 (1922); The Chemistry of Powder and Explosives, New York 1943

Davis T. L., Abrams, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1043 (1925); Proc. Am. Ac. Sci. 61, 437 (1926)

Davis T. L., Allen, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1063 (1924)

Davis T. L., Ashdown, Couch, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1063 (1925)

Davis T. L., Blanchard, J. Am. soc. **51**, 1790 (1929)

Davis T. L., Elderfield, J. Am. Chem. Soc. **55**, 731 (1933)

Davis T. L., Rosenquist, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2114 (1937)

Delepine M., Bull. [4] **9**, 1025 (1911)

Desseigne G., Mém. poudres **28**, 156 (1938)

Desvergues L., Mém. poudres **19**, 217 (1922); Chim. et Ind. **22**, 37 (1930)

Domański, Mieszkis, Wiad. Techn. Uzbrojenia **44**, 309 (1939)

Dubsky J. V., Ber. **49**, 1045 (1916)

Van Duin, Van Lennep Rec. Trav. chim. **39**, 145 (1920)

Dunning K. W., Dunning W. J., J. Chem. Soc. 2920 (1950)

Dunning W. J., Millard B., Nutt C. W., J. Chem. Soc. **12**; 64 (1952)

Edwards G., Trans. Faraday soc. **49**, 152 (1953)

Epstein S., Winkler C. A., Can. J. Chem. **29**, 731 (1951)

Van Erp H., Rec. Trav. chim. **14**, 40 (1895)

Euler H., Ber. **39**, 1607 (1906)

Farmer R. C., J. Chem. Soc. **117**, 1603 (1920)

Franchimont A. P. N., Rec. Trav. chim. **2**, 96, 343 (1883); **4**, 196 (1885); **10**, 231 (1891); **13**, 308 (1894)

Franchimont A. P. N., Van Erp H., Rec. Trav. chim. **14**, 224 (1895)

Franchimont A. P. N., Klobbie, Rec. Trav. chim. **5**, 280 (1886); **7**, 17, 239 (1888)

Ganapathi, Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci, **22A**, 343 (1945)

Garner W. E., Abernethy C., Proc. Roy. Soc. **99**, 213 (1925)

Gillibrand M. I., Lanberton A. H., J. Chem. Soc. 1883 (1949)

Giua M., Il monitore tecnico (1915), podle Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **10**, 111 (1915)

Grottanelli, Chimia e Industria **20**, 801 (1938)

Haid A., Becker F., Dittmar P., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **30**, 66, 105 (1935)

Haid A., Schmidt A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **26**, 253, 293 (1931)

Hale G. C., J. Am. Chem. Soc. **47**, 2754 (1925); amer. pat. 2011578 (1935)

Hantzsch A., Wiegner, Z. phys. Chem. **61**, 485 (1908)

Hantzsch A., Dollfus F. E., Ber. **52**, 258 (1902)

Hantzsch A., Metcalf, Ber. **29**, 1680 (1896)

Henning G. F., něm. pat. 104280 (1899); 298412, 299028, 298539 (1916)

Herz E., angl. pat. 145791 (1921); 367713 (1932); něm. pat. 530704, 543174 (1930)

Hirst E. L. a spolupracovníci, podle Lambertona A. H.; Quart. Revs. **5**, 75 (1951)

Hodgson H. H., Turner, J. Chem. Soc. 584 (1942)

Hughes E. D., Ingold C. K., Quart. Revs. **6**, 48 (1952)

Hultgren R., J. Chem. Phys. **4**, 84 (1936)

Izzo, Riv. Artigl. a Genio 373 (1932)

Jefremov N. N., Chajbašev, Izvestila Sektora fiz.-chim. analiza A. N. **17**, 130 (1949)

Jefremov N. N., Tichomirovová A., Izvestija Ind. fiz.-chim. analiza **3**, 269 (1926); **4**, 92 (1928)

Jones W. H., J. Am. Chem. Soc. **76**, 826 (1954)

Jones E., Mitchell D., Nature **161**, 98 (1948)

Jousselin, Compt. rend. **85**, 548 (1877); **88**, 814, 1086 (1876); Bull. [2] **30**, 186 (1878)

Karpuchin P. P., Četyrkin V. N., Trudy Charkovsk. chim. tehnol. Inst. Kirova **4**, 143 (1944); podle Chem. Abstr. **42**, 5918 (1948)

Kast. H., Spreng-u. Zündstoffe, Braunschweig, 1921; Z. angew. Chem. **35**, 72 (1923)

Kumler W. D., J. Am. Chem. Soc. **75**, 3092 (1953); **76**, 814 (1954)

Kumler W. D., Sah P. P. T., J. Org. Chem. **18**, 669, 676 (1953)

Lamberton A. H., Quart. Revs. **5**, 75 (1951)

Lamberton A. H., Gillibrand M. I., J. Chem. Soc. 1833 (1949)

Lamberton A. H., Lindley C., Owston P. G., Speakman J. C., J. Chem. Soc. 1641 (1949)

Lang F. M., Compt. rend. **227**, 1384 (1948)

Lehmstedt, Zumstein, Ber. **58**, 2024, 1925

Lenze F., Jahresber. Mil. Vers.-Amt. **2**, 6 (1895)

Lindley C., Speakman J. C., J. Chem. Soc. 1657 (1949)

Llewellyn F. J., Whitmore F. E., J. Chem. Soc. 1316 (1948)

Lukin A., Roginskij S. Z., Acta Physicochim. SSSR, **2**, 385 (1935)

Majrich A., Mém. Artill. franp. **14**, 127 (1935)

Malmberg E. W., Trueblood K. B., Wangh T. D., Anal. Chem. **25**, 901 (1953)

Marqueyrol, Lorette, švýc. pat. 87384 (1947)

Marshall J., Ind. Eng. Chem. **12**, 336 (1920)

Martin, Siber Azide und Fulminate, Darmstadt 1913

Médard L., Mém. poudres **33**, 45 (1951)

Mertens K. H., Ber. **10**, 995 (1877); **19**, 2123 (1886)

Mayer F., Ber. **21**, 2883 (1888)

Michler W., Meyer K., Ber. **24**, 17 92 (1891)

Michler W., Pattinson, Ber. **14**, 2161 (1881)

Michler W., Salathe, Ber. **22**, 1790 (1889)

Moran, amer. pat. 1560427 (1925)

Muraour H., Annis G., Mém. poudres **25**, 91 (1932-33)

Naoum Ph., Meyer K. F., něm. pat. 505852 (1929)

Patard G., Mém. poudres **13**, 153 (1905-6)

Pelizzari, Gazz. chim. ital. **21** (II), 405 (1891)

Picard J. P., Meen R. H., Canad. J. Chem. **30**, 102 (1952)

Recchi V., Z. ges. Schiess Sprengstoffw. 1, 286 (1906) VI. Kongres Chem. **2**, 580 (1906)

Rinkenbach W. H., Regard E. D., amer. pat. 1940811 (1934)

Robertson A. J. B., Trans. Faraday Soc. **43**, 85 (1949)

Robertson R., J. Chem. Soc. **119**, 1 (1921)

Romburgh P.; Rec. Trav. chim. **2**, 103, 111 (1883); **3**, 414 (1884); **5**, 240 (1886); **6**, 368 (1887); **7**, 3 (1888); **8**, 215, 274 (1889); **41**, 38 (1922); Chem. Weekblad **31**, 728 (1934)

Romburgh P., Schepers, Versl. Kon. Akad. Wetensch. **22**, 293 (1913)

Selle K., Jahresber. Chem. Techn. Reichsanstalt **8**, 121 (1929)

Schiessler R. W., Ross J. H., amer. pat. 2434230 (1948)

Scholl R. a spolupracovníci, Ber. **37**, 4437, 4681 (1904)

Simmons W. H., Forster A., Bowden R. C., Ind. Chemist. **24**, 429, 530, 593 (1948) Sokolov A. M., Spravočník po proizvodstvu vzryvčatých veščestv, Moskva-Leningrad, 1934

Somlo F., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **35**, 175 (1940)

*Spojenecké zprávy o německém průmyslu:*

BIOS 116 Pharmaceuticals, I. G. Farbenindustrie, str. 24 (jedovatost hexogenu) BIOS (JAP) PR 921 Japanese Explosives (1947)

CIOX XXVII-4 I. G. Farbenindustrie, Hoechst/Main

CIOX XXVII-84 I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, Oppau

CIOX XXXII-8 G.M.B.H. zur Verwertung chemischer Erzeugnisse, Fabrik Bobingen

Technical Report P. B. 262 RDX Manufacture in Germany US Dept. of Commerce, Washington (1945)

Technical Report P. B. 925 Explosive Plants D. A. G. Krümmel, Düneberg, Christianstadt, U. S. Dept. of Commerce, Washington (1945)

Technical Report P. B. 4272, Hexogen Manufacture at Bobingen, US Dept. of Commerce, Washington (1945)

Stevens T. S., podle Lambertona. Quart. Revs. **5**, 75 (1951)

Tabouis F., Ortiques M., Aubertein P., Mém. poudres **33**, 59 (1951)

Taylor W., Cope, Us Bureau of Mines, Techn. Pap. 145 (1916); J. Soc. Chem. Ind. **35**, 1181 (1916)

Taylor W., Rinkenbach W. H., J. Am. Chem. Soc. **45**, 104 (1923)

Terpstra P., Z. Kristallogr. **64**, 150 (1924j)

Thiele J., Ann. **270**, 1 (1892)

Thiele J., Arin. **296**, 108 (1897)

Thiele J., Lachmann A., Ann. **288**, 267 (1895)

Tonegutti M., Chim. et Ind. **17**, 517 (1935)

Traube W., Ann. **300**, 81 (1898)

Troup, Brit. J. Ind. Med. **3**, 20 (1946)

Urbański T., Wiad. Techn. Uzbrojenia IV, 3 (1935); Roczniki Chemii **16**, 334 (1936); **17**, 591 (1937); Przemysl Chemiczny **20**, 179 (1936)

Urbański T., nepublikovaná práce (1936)

Urbański T., Galinowski S., J. Chem. Soc. 2169 (1948)

Urbański T., Kapusciński Z., Wiad. Techn. Uzbr. **38**, 525 (1939)

Urbański T., Kapusciński Z., Wojciechowski W., Wiad. Techn. Uzbr. **4**, 35 (1935)

Urbański T., Krawczyk, Wiad Techn. Uzbr. **45**, 490 (1939)

Urbański T., Kwiatkowski B., Roczniki Chemii **13**, 585 (1933)

Urbański T., Lemenczuk A., Bull. Acad. Polon. Sci. **C 1**, III., **5** (1957)

Urbański T., Malendowicz, Roczniki Chemii **18**, 856 (1938)

Urbański T., Pillich, Wiad. Techn. Uzbr. **43**, 79 (1939)

Urbański T., Rabek-Gawrońska I., Roczniki Chemii **14**, 239 (1934)

Urbański T., Sameńczuk A., Bull. Acad. Polon. Sci., C1. III, **5** (1957)

Urbański T., Schuck, nepublikovaná práce (1951)

Urbański T., Skrzynecki J., Roczniki Chemii **16**, 353 (1936)

Urbański T., Weselowski T., Wiad. Techn. Uzbr. **18**, 28 (1932)

Urbański T., Zacharewicz J., Wiad. Teehn. Uzbr. **18**, 16 (1932)

Urbański T., Zacharewicz J., Wesolowski I., IX. Congr. Quimica, Madrid **4**, 438 (1934) Vernazza E., Atti R. Acad. Sci. Torino **70**, 404 (1935)

Vieille P., Mém. poudres **11**, 173 (1901)

De Vries J. E., Gantz, Clair E. St., J. Am. Chem. Soc. **76**, 1008 (1954)

Watt G. W.; Makosky R.C., Ind. Eng. Chem. **46**, 2599 (1954)

Westphalish-Anhaltische Sprengstoff A. G., něm. pat. 203190 (1907), 291830 (1915) Wilson F. G., Forster A., Roberts E., angl. pat. 658978 (1951)

Witkowski, Fischer, Murdock, J. Amer. Med. Assoc. **119**, 17 (1942)

Woodcock D., J. Chem. Soc. 1635 (1949)

Wright G. F., Dickey, Towne, J. Org. Chem. **20**, 499 (1955)

Wright G. F. a spolupracovníci, Cand. J. Res. **B26**, 89, 114, 138, 257, 271, 294 (1948); **B27**, 218, 462, 469, 489, 503, 520 (1949)

Wright G. F., Mc Kay A. F., J. Am. Chem. Soc. **70**, 430 (1948)

### **Třaskaviny**

Alexejev D., Ž. fiz. chim. **2**, 535 (1931)

Angehco F., Atti R. Accad. Lincei, **10**, 476 (1901)

Baeyer A., Villiger, Ber. **32**, 3626 (1899); **33**, 858, 2479 (1900)

Bartlett B.E., Tompkins F. C., Young D. A., J. Chem. Soc. 3323 (1956)

Basilus Valentinus, podle Feldhause Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **4**, 258. (1909)

Beckman A.O., Dickmson R. G., J. Am. Chem. Soc. **50**, 1870 (1928); **52**, 124 (1930)

Bellot, podle Kasta, Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921

Benton A. F., Cunningham G. L., J. Am. Chem. Soc. **57**, 2227 (1935)

Berchtold J., Eggert J., Naturwiss. **40**, 55 (1953)

Berthelot M., Sur la Force des Matieres explosives, Paříž 1883; Ann. chim. [4] **9**,393 (1866); [6] **28**, 138 (1893)

Berthelot M., Delepine, Compt. rend. **129**, 362 (1899)

Berthelot M., Vieille P., Compt. rend. **90**, 946 (1880); Bull. [3] **11**, 744 (1894); Mém. poudres **1**, 99 (1882-1883); **2**,3 (1884-1889); **9**, 7 (1895-1896)

Bhaduri, Z. anorg. Chem. **76**,419(1912); **79**, 355(1913)

Bickford, angl. pat. 1659 (1831)

Blochmann, Ann. **173**, 167 (1874)

Bowden F. P., J. Mc Auslan, Nature **178**, 408 (1956)

Bowden F. P., Singh K., Proc. Roy. Soc. A, **227**, 22 (1854)

Brown F. W., Kusler D. J., Gibson F. C., US Bureau of Mines Rep. 3852 (1946)

Carnstanjen E., Ehrenberg A.; J. prakt. Chem. **25**, 232 (1882)

Cattelain, J. Pharm. Chim. [8] **3**, 321 (1926)

Cirulis A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **38**, 42 (1943)

Clark L. V., Ind. Eng. Chem. **25**, 663, 1385 (1933)

Clusius, Weisser, Helv. **35**, 1548 (1952)

Courtney-Pratt J. S., Rogers G. T., Nature **175**, 632 (1955)

Curtius T., Ber. **23**, 3023 (1890); **24**, 3341 (1891); **29**, 759 (1896); J. prakt. Chem. [2] **43**, 207 (1891); **58**, 273 (1893); **91**, 1, 415 (1915)

Curtius T., Darapsky A., J. prakt. Chem. [2] **61**, 409 (1900)

Curtius T., Rissom J., J. prakt. Chem. [2] **58**, 263 (1898)

Davis T. L., Rosenquist, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2114 (1937)



Dennis L. N., Isham H., J. Am. Chem. Soc. **29**, 18, 216 (1907); Ber. **40**, 462 (1907)

Egg J., podle Kasta Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig, 1921

Ephraim, Jahnsen, Ber. **46**, 3107 (1913); **48**, 41, 638 (1915)

Ephraim F., Jahnsen, Ber. **48**, 41 (1915)

Escales R., Stettbacher A., Inizialexplosivstoffe, Lipsko 1917

Espenschied, Ann. **113**, 101 (1860)

Farmer R. C., J. Chem. Soc. **121**, 174 (1922)

Feitchnecht W., Sahli M., Helv. **37**, 1423 (1954)

Ficheroule H., Kovache A., Mém. poudres **33**, 7 (1951)

Forster, Fierz, J. Chem. Soc. **93**, 1867 (1907)

Forster, Newman, J. Chem. Soc. **97**, 2573 (1910)

Forsyth. podle Kasta Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921

Franzen, Z. anorg. Chem. **60**, 247 (1908); **70**, 145 (1911)

Franklin E. C., J. Am. Chem. Soc. **46**, 2141 (1924); **56**, 568 (1934)

Frevel, J. Am. Chem. Soc. **68**, 779 (1936)

Freytag H., Raumexplosionen durch statische Elektrizität, Berlin (1938)

Friedrich W., Vervoost P., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **21**, 49 (1926)

Friese P., Ber. **9**, 394 (1876)

Garfield M., amer. pat. 2408059 (1946)

Garner W. E., Trans. Faraday Soc., Symposium on Solid Phase Reactions (1938);

Science Progress **39**, 209 (1938-1939)

Garner W. E., Gomm, Haiks, J. Chem. Soc. 1393 (1933)

Garner W. E., Haycock, Proc. Roy. Soc. A, **211**, 335 (1952)

Garner W. E., Maggs, Proc. Roy. Soc. A, **172**, 299 (1939)

Girsewald, něm. pat. 274522 (1912); Ber. **45**, 2571 (1912)

Girsewald, Siegens Ber. **47**, 2464 (1911); **54**, 490 (1921)

Glen K., Ber. **61**, 702 (1928)

Gorst A. G., Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

Gray P., Waddington T. C., Chem. and Ind. 1255, 1555 (1955)

Griess P., Ann. **106**, 123 (1858); **113**, 201 (1860); Ber. **7**, 1224 (1874)

Griffith A. L., J. Chem. Phys. **11**, 499 (1943)

Grigorovič P., Ž. russ. chim. obč. **37**, 113 (1906)

Günter P., Porger, Rosband, Z. phys. Chem. B, **6**, 459 (1930)

Hailes, Trans. Faraday Soc. **29**, 544 (1939)

Hartmann I., Nagy J., Brown H. R., US Bureau of Mines, Rep. 3722 (1943)

Heinkel E., Rostock, Rheinisek-Westphalische Sprengstoff A. G., Nürnberg, něm. pat. 648842, 655669 (1937)

Hendricks L. B., Pauling L., J. Am. Chem. Soc. **47**, 2917 (1925)

Herz E., něm. pat. 258679,(1911); 285902 (1914); amer. pat. 1443328 (1919); 1999728 (1935)

Herzberg G., Z. Elektrochem. **41** (1935)

Hess, Dietl, Mitt. Art.-Gen. Wesen **18**, 405 (1887)

Hodgkinson, Hoare podle Chem. Zbl. **II**, 435 (1914)

Hoffmann, Hoch, Ber. **43**, 1866 (1910); **44**, 2946 (1911)

Hoffmann, Hoch, Kirmreuther; Ann. **380**, 131 (1911)

Hoffmann, Hoch, Roth, Ber. **43**, 1087 (1910)

Hoffmann, Roth, Ber. **43**, 682 (1910)

Holleman A. F., Rec. Trav. chim. **10**, 65 (1891); **11**, 258 (1892); **15**, 159 (1896)

Howard, Phil. Trans. **90**, I., 204 (1800)

Chaudelon, Mém. Roy Sox. Sci (1948) podle Dinglers polyt. J. **108**, 21 (1848)

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Jahresber. **8** (1926)

Chevalier, J. des Connaissances Usuelles, 1836, podle Dinglers polyt. J. **61**, 191 (1836)

Ilosvay, Ber. **32**, 2697 (1899); Z. anal. Chem. **40**, 123 (1901)

Jacobs P. W. M., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc. A, **215**, 265, 254 (1952)

Jannasch P., Jahn, Ber. **38**, 1578 (1905)

Jones L. W., Am. Chem. J. **20**, 1 (1898)

Kast H., Jahresber. Mil. Vers.-Amts **13**, 79 (1908); Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1921

Keiser, Am. Chem. J. **14**, 285 (1892)

Knaggs, Proc. Roy. Soc. A, **150**, 576 (1935)

Korczyński A., Namyslowski S., Bull. [4] **35**, 1186 (1924)

Knespert, Z. anorg. Chem. **34**, 453 (1903)

Kruszyńska K., nepublikovaná práce (1937)

Kruszyńska-Szyc-Lewańska K., nepublikovaná práce (1951)

Kunkel Laboratorium Chim. Hamburg, 1690

Laffitte P., Party M., Compt. rend. **193**, 173 (1931)

Langhans A., Z. anal. Chem. **57**, 401 (1918); **60**, 93 (1921); Z. angew. Chem. **31**, 1, 161 (1918); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **13**, 345-406 (1918); **14**, 300-399 (1919); **15**, 7-23, 89, 219 (1920); **16**, 105 (1921); **17**, 9-28, 122-159 (1922)

Langseth A., Nielsen J. R., Sorensen J. U., Z. phys. Chem. B, **27**, 100 (1934)

Legler L., Ber. **18**, 3343 (1885)

Leuliér, J. Pharm. Chim. [7] **15**, 222 (1918)

Liebig J., Ann. Chim. [2] **24**, 294 (1823)

Llewellyn F. J., Whitmore, J. Chem. Soc. 881 (1947)

Macdonald J. Y., Sandison R., Trans. Faraday Soc. **34**, 589 (1938)

Macdonald J. Y., Hinskelwood C. N., J. Chem. Soc. **127**, 2764 (1925)

Majrich A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **31**, 147 (1936); **31**, 147 (1936)

Makówka, Ber. **41**, 825 (1908)

Marshall A., Explosives, II, Londýn 1917

Martin, Über Azide und Fulminate, Darmstadt 1913

Meerkamper, Z. Elektrochem. **58**, 387 (1954)

Mendělejev D., Ber. **23**, 3470 (1890)

Meyer R., Schumacher H. J., Z. phys. Chem. A, **170**, 33 (1934)

Miles F., J. Chem. Soc. 2532 (1931)

Morgan J. D., Phil, Mag. **45**, 968 (1923)

Morris G., Engineering **164**, 49, 73 (1947)

Nef J. N., Ann. **280**, 291 (1894)

Nicolardot P., Boudet J., Bull. **23**, 119 (1919)

Nieuwland J. A., Vogt R. R., The Chemistry of Acetylene, New York 1945

Nobel Alfred, angl. pat. 2359 (1863); 1813 (1864); 1345 (1867)

Ott E., Ohse, Ber. **54**, 179 (1921)

Patinkin S. H., Horwitz J. P., Lieber E., J. Am. Chem. Soc. **77**, 562 (1955)

Patry M., Combustion et Detonation, Paříž 1933

Pietsch E., Kotowski A., Z. angew. Chem. **44**, 309 (1931)

Pravdin, Šachnovskaja, Farmakologija i toxikologija **8**, 50 (1948)

Prout, Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc. **40**, 488 (1944); **43**, 148 (1947)

Purgotti, Gazz. chim. ital. **24**, I, 575 (1894)

Rathsburg H., něm. pat. 341961 (1919); Ber. **54**, 3185 (1922)

Rieche A., Alkylperoxyde und Ozonide, Dráždany-Lipsko 1931

Rimarski, Z. angew. Chem. **42**, 933 (1929)

Rimarski, Metz, Autogene Metallbearbeitung **26**, 341 (1933)

Rinkenbach H. W., Burton, Army Ordonance **12**, 120 (1931)

Rinkenbach H. W., Taylor C., Army Ordonance **5**, 463 (1924)

Robertson R., J. Chem. Soc. **119**, 1 (1921)

Romocki S. J., Geschichte der Sprengstoffchemie I, Berlin 1895

Rosenberg, Dissertation, Darmstadt 1913

Rupe, J. prakt. Chem. [2] **88**, 79 (1913)

Sabanejev, Ann. 178, 111 (1875); Z. anorg. Chem. **20**, 28 (1899)

Salvadori, Gazz. chim. ital. **40**, II, 9 (1910); **42**, I, 458 (1910)

Sawkill J., Proc. Roy. Soc. A, **172**, 135 (1955)

Scheiber, Z. anal. Chem. **48**, 529 (1909)

Scheiber, Reckleben, Ber. **44**, 210 (1911)

Scholl R., Entwicklungsgeschichte... und zur Konstitution der Knallsäure, Mnichov-Lipsko 1893

Scholl R., Ber. **27**, 2816 (1894)

Schrader. Ber. **50**, 777 (1917)

Singh K., Trans. Faraday Soc. **52**, 1623 (1956)

Smoleński D., Pluciński J., Biuletyn WAT, 4-5, 22 (1953)

Sofianopulos A. J., Bull. Soc. Chim. [4] **5**, 614 (1909)

Solonina, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **5**, 41 (1910)

Soubeiran, Ann. Chim. [2] **67**, 71 (1838)

Spaeth, amer. pat. 1984846 (1935)

*Spojenecké zprávy o německém průmyslu:*

BIOS Final Report 461, German Pyrotechnic Industry

BIOS Final Report 1074, The Manufacture of 0,22 Rimfire Ammunition, Nürnberg Stadeln

CIOS XXVII-38, Manufacture of Initiating Explosives at Fabrik  
Wolfratshausen Chemischer Erzeugnisse und Dynamit A. G. Stadeln

CIOS XXXIII-48, Report on a Visit to the D.A.G. Small Arms Factory  
Stadeln Steiner A., Ber. **7**, 1244 (1874); **8**, 518,1177 (1875); **9**, 779 (1876)

Steinkopf W., Kirchhoff, Ber. **42**, 2030 (1909)

Stern R., Klin. Wochenschr. **6**, 304 (1927)

Stettbacher A., Nitrocellulose **8**, 3 (1937)

Straumanis M., Cirulia A., Z. anorg. Chem: **251**, 351, 332, 335 (1943); **252**,  
9, 121 (1943)

Šachnovskaja, Farmakologija i toksikologija, **13**, 3, 41 (1950)

Šimeček J., Chem. listy **51**, 1323, 1699 (1957); XVI. Congres Internationsl  
Chimie Pure et Appliquée, Paříž, II, 310 (1957)

Šiškov, Ann. **97**, 54 (1856)

Šorm F., Chem. obzor **14**, 37 (1939)

Šorm F., Drápalová, Chem. obzor **12**, 153 (1937)

Tanatar S., Ber., **35**, 1810 (1902)

Taylor J., Hall, podle Morrise, Engineering **164**, 73 (1947)

Taylor C., Rinkenbach W. H., J. Franklin Inst. **196**, 551 (1923); Army  
Ordonance **5**, 824 (1925); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **20**, 114 (1925)

Thiele J., Ann **270**, 10 (1892); Ber. **44**, 2524, 3336 (1911)

Thomas J. G. N., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc. A; **209**, 503 (1951)

Tompkins F. C., Young D. A., J. Chem. Soc. 3331 (1956)

Tompkins F. .C., Trans. Faraday Soc. **44**, 206 (1948)

Turek O., Chim. et Ind. **26**, 781 (1931)

Turrentine J. W., Olin J. M., J. Am. Chem. Soc., **37**, 1114 (1905)

Urbański T., IX. Congreso Intern. Quimica **4**, 438 (1936)

Urbański T., Kowalczyk, Wiad. Techn. Uzbr. **4**, 22 (1935)

Urbański T., Pietrzyk Cz., Wiad. Techn. Uzbr. **4**, 10; (1935)

Urbański T., Rusiecki A., Wiad. Techn. Uzbr. **26**, 442 (1934)

Urbański T., Wesolowski T., Wiad. Techn. Uzbr. **18**, 28 (1932)

Urbański T., Zacharewicz J., Wiad. Techn. Uzbr. **18**, 16 (1932)

Vasilevskij V. V., Blochštejn, Kustrija, Ž. obsč. chim. **5**, 1652 (1935)

Vaughan J., Phillips L., J. Chem. Soc. 1560 (1947); 2741 (1949)

Verneuil, Bull. [2] **38**, 548 (1882)

Walker, Roth, Ind. Eng. Chem. **17**, 1074 (1925)

Wallbaum R., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **34**, 126, 197 (1936)

Wieland H., Die Knall-säure; Ahrens Sammlungen, **14**, Stuttgart 1909

Wieland H., Ber. **40**, 418 (1907); **42**, 821 (1909); **43**, 3362 (1910); Ann. **444**, 20 (1925)

Will, Lenze (1892); podle Kasta Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1921

Wischin A., Proc. Roy. Soc. A, **172**, 314 (1939)

Wislicenus, něm. pat. 66813 (1892); Ber. **25**; 2084 (1892)

Wöhler L., Ber. **38**, 1351 (1905); **43**, 754 (1910); Z. angew. Chem. **24**, 2089 (1911)

Wöhler L., Berthmann, Z. angew. Chem. **43**, 59 (1930)

Wöhler L., Krupko, Ber. **46**, 2056 (1913)

Wöhler, L., Martin, Ber. **50**, 590 (1917)

Wöhler L., Matter, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **2**, 181 (1907)

Wöhler L., Roth, Chem. Z. **50**, 761 (1926)

Wöhler L., Teodorowicz, Ber. **38**, 1345 (1905)

Wöhler L., Weber, Ber. **62**, 2742 (1929)

Wright, Phil. Mag. **62**, 203 (1823)

Zingaro R. A., J. Am. Chem. Soc. **76**, 816 (1954)

## Směsné trhaviny

Alvisi, angl. pat. 9190, 25838 (1899); Gazz. chim. ital. **29**, I, 121, 399; II, 64, 478 (1899); **31**, I, 221 (1901)

Andrejev K. K., Dokl. Ak. Nauk 46 (1945); G. fiz. chim. **20**, 467 (1946)

Andrews D. H., J. Phys. Chem. **29**, 1041 (1925)

Barrère M., Moutet A., Fifth Symposium on Combustion, Pittsburgh 170 (1954), Reinhold, New York (1955)

Bernard M. L. J., Fifth Symposium on Combustion, Pittsburgh (1954), 217, Reinhold, New York (1955)

Berthollet C., Arm. Chim. 9, 22 (1818)

Bichel, něm. pat. 193213 (1906)

Blinov I. F., Ž. prikl. chim. 8, 52 (1935)

Bombrini, Parodi, Delfino, něm. pat. 651780 (1937)

Boyd N. C., Hercules Powder Co., amer. pat. 1840431, 1847520 (1932)  
Carlson, něm. pat. 94516 (1896); angl. pat. 10362 (1897); norský pat. 5403 (1896)

Mc Cullough F. ml., Jenkins H. P. ml., Fifth Symposium on Combustion, Pittsburgh (1954), 181, Reinhold, New York (1955)

Čelcov, podle Grorsta, Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

Davis N. S., Keefe J. H., Ind. Eng. Chem. **48**, 745 (1956)

Deissler, belg. pat. z r. 1897

Dynamit A. G., dříve A. Nobel, něm. pat. 183400 (1905); 305567 (1917); 499403, 500884, 505852 (1930); 568000 (1932); angl. pat. 742312 (1932)

Escales R., angl. pat. 24377 (1899); belgický pat. 145599 (1899)

Fedosjev V. I., Sinjarev G. B., Vveděnije v raketnuju těchniku, Oborongiz, Moskva (1956)

Förg, Ammonal, Vídeň-Lipsko 1917



Girard Ch., francouzský pat. 35037 (1904); angl. pat. 6045 (1905); amer. pat. 895254 (1905)

Giua M., Ber. **47**, 1718 (1914); Gazz. chim. ital. **45**, I, 339, 557; II, 32, 348 (1915); **46**, II, 272 (1916); **47**, I, 57 (1917); Chimica delle Sostanze Esplosive, Milano, 1919; Lezioni di Explosivi, Torino 1932

Giua M., Guastalla, Chim. et Ind. **29**, 268 (1933)

Goldschmidt, J. Soc. Chem. Ind. 543 (1898)

Gorst A. G., Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

Griesheim (Chemische Fabrik), něm. pat. 69897 (1892)

Grollier-Baron R., Wessels G., Mém. poudres **36**, 285 (1954)

Hackel J., Roczniki Chemii **16**, 323, 266 (1936); Wiad. Techn. Uzbr. **38**, 519 (1937); nepublikovaná práce (1946)

Hantke, Angew. Chem. **50**, 473 (1937)

Hanum J. A., amer. pat. 2537526, 2538516 (1951)

Hellhoff, něm. pat. 12122 (1880); 17822 (1881)

Hrynakowski K., Kapusciński Zb., Roczniki Chemii **14**, 115 (1934)

Chajbašev O. K.; Boguš O. F., Naučno-issl. raboty Chim. Inst. Ak. Nauk 1941-1943, 78 (1945)

Chemisch Technische Reichsanstalt, Jahresber. **8**, 115 (1929)

Cheylen, Mém. poudres **30**, 139 (1948)

Jefremov N. N., Ž. russ. chim. obšč. **50**, 421, 441 (1917); **51**, 353 (1918); **59**, 391 (1927); Izv. Inst. fiz.-chim. analiza **1**, 95, 145, 165 (1919); Dokl. Akad. Nauk [6] **21**, 21 (1916)

Jefremov N. N., Tichomirova, Izv. Inst. fiz.-chim. analiza **3**, 269 (1926); **4**, 65, 92 (1928)

Jefremov N. N., Chajbašev, Izv. Sektora fiz.-chim. analiza A. N. **17**, 130 (1949)

Jovinet, Mém. poudres **23**, 36 (1928)

Kast H., Jahresber. Mil. Vers.-Amt. **8**, 48 (1902); **9**, 18 (1903); **10**, 4 (1905); **13**, 17 (1908); Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1921

Kast H., Günther, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **14**, 81 (1919)

Kilpatrick M., Baker L. L. ml., Fifth Symposium on Combustion, Pittsburgh (1954), 196, Reinhold, New York (1955)

Kremann R., Monatsh, **25**, 1215, 1271 (1904); **26**, 143 (1905); **27**, 627 (1906)

Kremann R. a spolupracovníci, Monatsh. **27** (1906); **46** (1925)-viz I. díl-literatura

Kurita M., Hagui J., J. Chem. Soc. Japan **50**, 155 (1929)

Laffitte P., Parisot, Compt. rend. **203**, 1516 (1936)

Laszcyński, něm. pat. 215202 (1909); 237225 (1910); rakouský pat. 56642 (1912)

Leigman, podle Gorsta, Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949 Levy R., Chim. et Ind. **57**, 221 (1947)

Ley W., Rockets, Missiles and Space Travel, Viking Press; New York (1954)

Linde, něm. pat. 88824 (1895); 173620 (1902); Sitzungsber. Münch. Akad. Wissensch. 65 (1897); Z.V.D. Ing. **44**; 71 (1900)

Macar, belgický patent 142506 (1899); 150365 (1900); angl. pat.10456 (1900)

Manueli C.; Bernardini, angl. pat. 138371 (1920)

Maxim H., amer. pat. 792716 (1905)

Médard L., Mém. poudres **24**, 174 (1930-1931); **36**, 87 (1954)

Maraour H., Mém. Artill. franc. **2**, 801 (1923)

Naoum Ph., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **25**, 376, 442 (1930)

Nauckhoff S., švédský pat. 30408 (1909); norský.pat. 22053 (1910); franc. pat. 422727 (1910); angl. pat. 26334 (1910); amer. pat. 1058891; 1061774 (1913)

Nisser, angl. pat. 1934 (1865); 1375 (1868)

Nobel A., angl. pat.1471 (1888)

Olszewski K., Bull. Acad. Sci., Krakov (1902)

Olszewski K., Wróblewski S., Wied. Ann. [2] **20**, 243 (1883)

Parisot A., Thésés, Nancy 1939

Pascal P., Bull. [4] **27**, 388 (1920)

Platz G. M., Hersch C. K., Ind. Eng. Chem. **48**, 742 (1956)

Robertson R., J. Chem. Soc. **119**, 1 (1921)

Ross S. D., Kuritz, J. Am. Chem. Soc. **76**, 74 (1954)

Ross S. D. a spolupracovníci, J. Am. Chem. Soc. **76**, 69 (1954)

Le Roux A., Mém. poudres **35**, 121 (1953)

Sartorius R., Mém. poudres **34**, 205 (1952)

*Spojenecké zprávy:*

BIOS (JAP/RP)921, Japanese Explosives (1945)

CIOS XXVIII - 60, German Practice and Experience in Filling High Explosives (1945)

Sprengel, angl. pat. 921, 2424, 2642 (1871); J. Chem. Soc. **26**, 796 (1873)

Stettbacher A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **24**, 229 (1929); **25**, 278, 441 (1930); Nitrocellulose 225 (1933); 6 (1934); amer. pat. 1867283, 1867285, 1867287 (1932); Spreng- und Schiesstoffe, Zürich 1948; Explosivstoffe **4**, 25 (1956)

Street, něm. pat. 10052, 100523 (1897); 117051, 118102 (1898); angl. pat. 9970, 13724 (1897); 12760, 12761, 24468 (1898); franc. pat. 267407 (1897)

Szpitalski E., Krause E., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **20**, 103 (1915)

Tamburrini V., Ann. Chim. appl. **17**, 275 (1927)

Taylor C. A., Rinkenbach W. H., Ind. Eng. Chem. **15**, 73, 795, 1070 (1923)

Tschinkel J. G., Ind. Eng. Chem. **48**, 732 (1956)

Turpin, franc. pat. 146497 (1881); 147676 (1882); něm. pat. 26936 (1882); Mém. poudres 2, 575, 589, 612, 621 (1884-1889)

Urbański T., Z. O/Schl. Berg-Hüttenm. Ver. **65**, 217 (1926); Roczniki Chemii **13**, 399 (1933); **14**, 925 (1934); **15**, 191 (1935); **16**, 359 (1936); **17**, 588 (1937); Przemysł Chemiczny **20**, 117, 179 (1936); **22**, 521 (1938)

Urbański T., Hackel J., Kwiatkowski B., Przegląd Techniczny (1938)

Urbański T., Kolodziejczyk; Roczniki Chemii **16**, 119 (1936)

Urbański T., Kwiatkowski B., Roczniki Chemii **14**, 941 (1934)

Urbański T., Kwiatkowski B., Miladowski W., Przemysł Chemiczny **19**, 225 (1935); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **32**, 1, 29; 57, 85 (1937)

Urbański T., Rabek-Gawronska I., Roczniki Chemii **14**, 239 (1934)

Urbański T.; Skrzynecki J., Roczniki Chemii **16**, 353 (1936)

Wongrinz, Vari, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **14**, 249 (1919)

Wyler, Helv. **15**, 23 (1932)

Yonck, belgický patent 143499,143659 (1899); angl. pat. 24511 (1903)

## Průmyslové trhaviny

Assonov V. A., Rossi B. D.; Spravočnik po burovzryvnym rabotam, Moskva-Leningrad 1949

Audibert, Ann: Mines **6**, 63 (1924); **15**, 213 (1929); Comité Central, Note Technique **22**, 23 (1926)

Bayling (Gelsenkirchen), Safety in Mines Research Board; 74 (1932)

Bayling, Schultze-Rhonhof, Ber. Versuchsgrubenges., **4** (1933)

Beyersdorfer P., Staubexplosionen, Dráždany-Lipsko 1925

Brun, Ratouis, Mém. poudres **36**, 163 (1954)

Cybulski W., Miedzynarodowy Zjazd Gorniczy, Dortmund 1935; Badanie nad zjawiskiem deflagracji polskich gorniczych mat. wyb. amonowosaletrzaných, Sosnowiec 1937; Badania detonacji mat. wyb. metoda kamery z wirujacym zwierciadlem, Katowice 1948

Dautriche, Compt. rend. **156**, 535 (1913)

Dubnov L. V., Ugol (1949)

Geck V. H., Die Verhiitung von Staubexplosionen, Berlín 1931

Hiscock, Dolliery Guardian **128**, 819 (1924)

- Kast H., Haid, Z. angew. Chem. **37**, 973 (1924)
- Le Chatelier, Le Grisou (Encyklopédie Léarté), Paříž 1892
- Linde, Sitzungsber. Münch. Akad. Wiss. 65 (1899); Z. Ver. D.I. **44**, 71 (1900)
- Lisse L., Die Sprengluftverfahren, Berlin 1924
- Mac Nab, podle Daniele, Dictionnaire des Explosifs, Paříž 1902
- Mallard, Le Chatelier H., Ann. Mines [8] **4**, 274 (1883); **14**, 197 (1888); **16**, 15 (1890); Mém. poudres **2**, 355 (1884-1889)
- Pabst R., Flüssige Sauerstoffe, Mnichov-Berlin 1917
- Payman W., Trans. Inst. Min. Eng. **75**, 191, 294 (1928)
- Payman W., Grimshaw, Safety in Mines Research Board, **69**, Londýn 1931  
Payman W., Naylor, Wheeler R. V., Safety in Mines Research Board, 90, Londýn 1935
- Payman W., Robinson H., Safety in Mines Research Board, **18**, Londýn 1929
- Payman W. Shephmerd, Proc. Roy. Soc. A, **158**, 348 (1937)
- Payman W., Titman, Proc. Roy. Soc. A, **152**, 418 (1935)
- Payman W., Woodhead, Proc. Roy. Soc. A, **163**, 575 (1937)
- Payman W., Woodhead, Titman, Proc. Roy. Soc. A, **148**, 604 (1935)
- Perrot.G. S. J., Ind. Eng. Chem. **19**, 1293 (1927)
- Price D. J., Brown H. H., Dust Explosions, National Fire Protection Assoc., Boston
- Segay, Ann. Mines Belg. **30**, 1347 (1929)
- Schwanke C., něm. pat. 497212 (1930)
- Selezněv, podle Assonova a Rosse, Spravočnik po burovzryvnym rabotam, 1949
- Spojenecké zprávy o německém průmyslu:*
- BIOS Final Report 833, Investigation of German Commercial Explosives Industrie

BIOS Final Report 1266, The Testing of Permitted Explosives at the Testing Gallery, Dortmund-Derne and the Experimental Mine, Dortmund

BIOS Final Report 1267, Testing and Safety Precautions in Connection with Industrial Explosives Das Sprengstoffwesn im Preussischren Bergbau, Amtliche Textausgabe, Berlin 1924

Steinbrecher H., Wesen, Ursache und Verhütung der Kohlenstaubespllosionen, Halle 1931

Taflanel, Ann. llines [10], **16**, 522 (1909); [11] **5**, 233 (1914)

Taffanol, Dautriehe, VIII. Intern. Congress Appl. Chem. **4**, New York (1912)

Taffanel, Le Floch, Cornpt. rend. **157**, 469, 595 (1913)

Urbański T., nepublikovaná práce (1925)

Urbański T., Roczniki Chemii 6, 838 (1926); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **22**, 270 (1927); Z. OIS Berg-Hüttenm. Ver. **65**, 217 (1926)

Urbański T., Roczniki Chemii **13**, 130 (1933)

Watteyne, Lemaire, Ann. Mines Belg. **16**, 937 (1911); **18**, 781 (1913)

Watteyne, Stassart a spolupracovníci, Ann. Mines; Belg. **5**, 639 (1900); **10**, 1039 (1905); **12**, 337 (1907); **13**, 1097 (1908); **16**, 576 (1911); **17** (1912)

Wilkoszewski, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **2**, 141 (1907)

## Černý prach

Andrejev K. K., Dokl. Akad. Nauk **49** (1945). Ž. fis. chim. **20**, 467 (1946)

Berthelot M., Compt. rend. 82, 487 (1876) ; Ann. [5] **12**, 302 (1887); Sur la Force des Matières Explosives 2, Paříž, 1883

Berthollet, C., Ann. Chim. **9**, 22 (1818)

Blackwood J. D., Bowden F. P., Proc. Roy, Soc. A, **213**, 285 (1952)

Brugère Compt. rend. **69**, 716 (1869)

Bunsen, Šiškov, Pogg. Ann. **102**, 325 (1857); **137**, 161 (1867)

Davis D. A., Nature **167**, 614 (1950)

Davis T. L., The Chemistry of Powder and Explosives, New York 1943

Debus H., Ann. **212**, 257; **213**, 15 (1882); **265**, 257 (1891)

Descartes René, Les Principes de la Philosophie, Elsevier, Amsterdam 1644

Escales R., Schwarzpulver und Sprengsalpeter, Lipsko 1914

Fiodorow, Z. Chem. (1869)

Gaens, něm. pat. 37631 (1885); angl. pat. 14412 (1885)

Gay-Lussac, Rapports de la Comité des Poudres et Salpêtres (1823)

Gorst A. G., Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

Guttman O., Die Industrie der Explosivstoffe, Braunschweig 1895

Hercules Powder Co., podle Bacchuse, The Expl. Engineer, Wilmington, duben (1923)

Hofmann K. A., Sitzungsber. Preuss. Akad. Wissensch. **25**, 509 (1929); září (1930)

Chevreuil, podle Escales, Schwarzpulver und Sprengsalpeter, str. 406

Karolyi M., Pogg. Ann. **118**, 546 (1863); Jahresber. **743** (1863)

Kast H., Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1921

Kočmerek V., Podryvnoje dělo, Leningrad 1898 -podle Paprockého, Bolšaja Sov. Enciklopedija, II. vydání, 7 (1951)

Langhans A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **14**, 55 (1919)

Linch J., Ann. **109**, 53 (1859)

Noble Andrew, Artillery and Explosives, Londýn 1906; Fifty Years of Explosives Londýn 1907

Noble Andrew, Abel F., Compt. rend. **79**, 204 (1874); Phil. Trans. Roy. Soc. 165, 49, 105 (1875); **171**, 203 (1880)

Oza T., Shah S., J. Indian Chem. Soc. **20**, 261, 286 (1943)

Pascal P., Poudres Explosifs, Gaz de Combat, Paříž 1925

Raschig, něm. pat. 257319 (1911); angl. pat. 29696 (1912); Z. angew. Chem. **25**, 1194 (1912)

Reiset, Millon, Compt. rend. **16**, 1190 (1843)

Robertson A. J. B., J. Soc. Chem. Ind. **67**, 221 (1948)

Romockij S. J., Geschichte der Explosivstoffe, Berlin, 1895-1896; Das Sprengstoffwesen im Preussischen Bergbau, Amtliche Textausgabe, Berlin 1924

Taylor J., Sillitto, Third Symposim on Combustron and Flame in Wisconsin, 572 (1948)

Urbański T., Tesiorowski E., nepublikovaná práce (1931)

Vieille P., Mém. poudres **6**, 256 (1893)

Violette, Ann. Chim. [3] **23**, 475 (1848)

Vyšněgradskij I. A., podle Bolšaja Sov. Enciklopedija **9**, 541 (1951) a Guttman, die Industrie v. Explosivstoffen, str. 222

Will, Z. g.s. Schiess-Sprengstoffw. **1**, 209 (1906); **4**, 323 (1909)

Zaehringer J., Solid Propellant Rockets, American Rocket Co, Wyandotte (1959)

## **Bezďymný prach**

Abel F., Trans. Roy, Soc. **157**, 181 (1867).

Abel F., Deward, angl. pat. 5614 (1889); 11664 (1890); něm. pat. 51189 (1889)

Alterman Z., Katchalsky A., Bull. Res. Council Israel **5A**, 46 (1955)

Bazylewicz-Kniazykowski E., Partyka K., něm. pat. 570459 (1932); švédský pat. 73851 (1931)

Berger, Bull. Soc. Chim. [4], **11**, I (1912)

Bergmann, Junk, Z. angew, Chem. **17**, 1022 (1904)

Berl E., Delpy, G. ges. Schiess-Sprengstoffw. **8**, 129 (1913)

Berthelot D., Gaudechon, Compt. rend. **153**, 1220 (1911); 154, 201, 514 (1912)

Boldyrjev V. A., Brouns S. A., Kratkij kurs tehnologii porocha, Moskva-Leningrad 1932



Brégeat J. H., franc. pat. 502882, 502957 (1916); 503728 (1917); Technical Records of Explosives Supply 1915-1918, č. 8, Solvent Recovery, Londýn 1921

Brown F. W., Kusler D. J., Gibson F. G., US Bureau of Mines, Report 3852 (1946)

de Bruin G., Nederlandsche Springstoffenfabrieken 5 (1926)

de Bruin G., de Pauw, Nederlandsche Springstoffenfabrieken **3**, **4** (1926); **6** (1927); **8** (1928); **9** (1929)

Brunswig H., Das rauchlose Pulver, Berlín-Lipsko 1926

Buisson, Le Problème des Poudres, Paříž 1913

Bunte H., Roschkowski J., J. Gasbel. Wasservers. 491, 524, 535, 553 (1890) Zentralstelle für wissensch.-techn. Untersuchungen, Neubabelsberg, něm. pat. 194874 (1906)

Claeszen C., něm. pat. 256572 (1910-13); 299760 (1914-21)

Claude, podle Celluloide de Oyonnax 1910

Coward H. F., Hartwell F. J., Safety in Mines Research Board, **19**, Londýn (1926)

Dautriche H., Compt. rend. **146**, 535 (1908); franc. pat. 385769 (1907) Davis T. L., Army Ordonance **2**, 9 (1921); Ind. Eng. Chem. **14**, 1140 (1922)

Davis T. L., Ashdown, Ind. Eng. Chem. **7**, 674 (1915)

Demougin, Landon, Mém. poudres, **26**, 273 (1934-1935)

Duttenhofer, podle Brunswiga, Das Rauchlose Pulver (1926); angl. pat. 6022 (1887); 8776 (1902)

Fauveau J., Le Paire, Mém. poudres **25**, 142 (1932-1933)

Fleury G., Lambert, Mém. poudres **24**, 1 (1930-1931)

Gallwitz H., Die Geschützladung, Heereswaffenamt (1944), podle Technical Report PB 925, US Dept. of Commerce, Washington

Hansen, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **6**, 461 (1911)

Hartig, Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle 1847

Jegorov T. S., Proizvodstvo bezdymnovo piroksilinovovo porocha, Moskva 1935

Kast H., U. ges. Schiess-Sprengstoffw. **15**, 196 (1920); Spreng- u. Zündstoffe, Braunschweig 1921

Knight, Walton, Ind. Eng. Chem. **18**, 287 (1926)

Langevin A., Biquard P., Mém. poudres **26**, 355 (1934-1935)

Lécorché, Jovinet, Mém. poudres **23**, 147 (1928); Compt. rend. **187**, 1147 (1928)

Lenk v. Wolfsburg, podle Romockého, Geschichte der Explosivstoffe II, 1896

Lheure L., Mém. poudres **15**, 1 (1909-1910)

Lundholm C., Sayers J., něm. pat. 53296 (1889)

Marqueyrol, Mém. poudres **23**, 158 (1928)

Marqueyrol, Florentin, Mém. poudres **18**, 150 (1921)

Marqueyrol, Lorette, Mém. poudres **21**, 277 (1924)

Mendělejev D. I., Sočiněnja 9., Leningrad-Moskva 1949; Morskoj Sbornik **268**, 38 (1895); **271**, 34 (1896); **272**, 39 (1896); Bull. Soc. d'encour. Sci. [4] **10**, 1100 (1893); Engineering **63**, 180 (1897)

Mendělejev D. I., Sapožnikov A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **2**, 163 (1907)

Monni, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **1**, 285, 305 (1906)

Morris F., Engineering **49**, 73 (1947)

Nash H., Army Ordonance **11**, 293 (1931); Mém. Artill. franc. **12**, 765 (1931)

Nikolskij, podle Gorsta, Poroča i vzryvčatyje veščestva, Moskva 1949

Nobel Alfred, angl. pat. 1471 (1888); něm. pat. 51471 (1889)

Noble Andrew, Proc. Roy. Soc. A, **76**, 381, 512 (1905); **78**, 218 (1906)

Olsen F., podle Oliva T. R., Chem. Engineering **53**, prosinec 92 (1946)

Olsen F., Tibbitts, Keroue, amer. pat. 2027114 (1936); 2111075 (1938); 2175212 (1933); 2206916 (1940)

Passburg, něm. pat. 28971, 40844 (1884); 56330 (1890)

Patart G., Mém. poudres **15**, 39 (1909-1910)

Pease R.N., J. Am. Chem. Soc. **52**, 5106 (1930)

Pelouze, Compt. rend. **23**, 809, 837, 861, 892 (1846)

Ponchon, Mém. poudres **19**, 81 (1922)

Poppenberg O., Stephan, Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **4**, 281, 305, 388 (1909); **5**, 266 a další (1910)

Prettre, Mém. poudres **25**, 160, 169, 531 (1932-1933); **26**, 239 (1934-1935)

Pring J. N., Industr. Chem. Manuf. **24**, 467 (1948); Chem. Tr. **122**, 473 (1948)

Pring J. N., Blackman W., angl. pat. 621699 (1949)

Quinan K., angl. pat. 22783 (1906); J. Soc. Chem. Ind. **26**, 552 (1907)

Reid. W., angl. pat. 619 (1882)

Robertson R., Rintoul, angl. pat. 25994 (1901)

Romockij S. J., Geschichte der Explosivstoffe, II., Berlin 1896

Roschkowski J., Z. phys. Chem. **7**, 485 (1891)

Sapožnikov A., Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **9**, 187 (1914)

Sell E., Arbeiten heiserl. Gesundh. Amt. (1888)

Schönbein C. F., Sitzungsber. Naturforsch. Ges. Basel. **7**, 27 (1846)

Schroeder W. A. a jiní, Ind. Eng. Chem. **41**, 2818 (1949)

Schultze E., Deutsche Industrie-Z., 10. III. 1865, Das neue chemische Schiesspulver, Berlin 1865; něm. pat. 38363 (1886), podle Kasta Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig 1921

Spill D., angl. pat. 1739 (1875)

*Spojenecké zprávy o německém průmyslu:*

BIOS (JAP-PR) 1292 Japanese Propellants - Research on non volatile Solvent Powders (1945)

CIOS XXVII - 72 Manufacture of Solventless Type Smokeless Powder and Nipolit, Kraiburg Works, Deutsche Sprengchemie G.m.b.H.

Technical Report P. B. 925, Explosive Planté D.A.G. Krümmel, Düneberg, Christianstadt, US Dept. of Commerce, Washington (1945)

Storm, Army Ordonance **9**, 23 (1929)

Suchińskij A. V. (1892-1894) podle Boldyrjeva a Brounse, Kratkij kurs tehnologiji porocha, Moskva-Leningrad 1932

Světlov L., Piroksilin i bezdymnyj poroch (Světlov, Pužaj), **2**, 308, Moskva 1935

Swietoslawski W., Salcewicz J., Roczniki Chemii **14**, 621 (1934)

Swietoslawski W., Urbański T., Calus, Rosiński, Roczniki Chemii **17**, 444 (1937)

Urbański T., Galas T., Wiadmosci Techniczne Uzbrojenija **34**, 501 (1939); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **34**, 103 (1939)

Urbański T., Kwiatkuwski B., Miladowski W., Przem. Chem. **19**, 22 (1935); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **32**, 1 a dále (1937)

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken něm. pat. 254434, 253903 (1911); amer. pat. 1063469 (1913)

Vieille P., Mém. poudres **3**, 9, 177 (1890); **6**, 256 (1891); **7**, 19, 30 (1894); **11**, 157 (1901); **15**, 61 (1909-1910); Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **6**, 181, 303, 327, 441, 464 (1911)

Volkman, podle Guttmana, Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosiv-stoffen, Berlín 1909; Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **4**, 16 (1909)

Wolf W., Först F., něm. pat. 23808 (1883)

Zacharov (1892), podle Boldyrjeva a Brounse, Kratkij kurs tehnologiji porocha, 108, Moskva-Leningrad 1932

# REJSTŘÍK

## A

AcAn	amonal
Acetaldehyd	amoniakkrut
Aceton	amony
Acetondiperoxyd	amoniumdinitrát
Acetonkvanhydrin	amoniumnitrát
acetylid měďný	amonoledkové trhaviny
- stříbrný	amylalkohol
adsorbér	anilin
aeroplex	astralit
akardit	azid barnatý
aktivní uhlí	- měďnatý
albit	- olovnatý
amatoly	- -, výroba
aminoguanidin	- sodný
aminomethylnitramin	- stronnatý
aminoantrachinon	stříbrný
N-amino-N-nitroguanidin	- thalný
aminopyridin	azidoethanolnitrát
aminotetrazol	azidoguanidin
aminothiazol	5-azidotetrazol
ammelid	azoimid
ammelin	azidy organické
Ammonpulver	

## B

Bauchmannova metoda	binární směs
balistit	bitetryl
benzendiazoniumnitrát	blastin
bezdýmný prach	Bleitrizinat
- nitrocelulosoový	bobbinite
- nitroglycerinový	bradit F
-, vlastnosti	BSX
-, výroba	buratol
bezplamenné prachy	n-butylamin
bílá sůl	N-n-butylanilin
bílý prach	butyltetryl

## C

calcinit  
Cambrite  
centralit  
Comet  
cyclonite  
cyklitol

cyklotetramethylentetranitramin  
cyklotrimethylentriamin  
cyklotrimethylentritramin  
cyklotrimethylentritrosamin  
- vlastnosti

## Č

časovací prach  
černý prach  
-, druhy  
- - modifikovaný

- , teorie hoření  
-, vlastnosti  
- -, výroba

## D

DDNP  
deflagrace trhavín  
dělový černý prach  
demethylolace  
desintegrátor  
detonační rychlost  
diacetylethylendiamin  
diazosloučeniny  
3,5-dibrom-2,4,6-trinitroanisol  
diethanolamin  
diethylanilin  
diethyldifenylmočovina  
diethylenglykoldinitrát  
difenylamin  
difenylethylendiamin  
DiFp  
dikyandiamid  
dimethylanilin  
dimethylanilinsulfát  
N, N'-dimethyldiamid kyseliny vinné  
dimethylnitramin  
N-dimethyloxamid  
dimethyl-m-toluidin  
DINA  
dinitrát dinitrodi( $\beta$ -hydroxyethyl) oxamidu  
dinitrát dinitrodi( $\beta$ -hydroxyethyl) sulfamidu

dinitrát nitrodiethanolaminu  
N, N'-dinitroammelin  
dinitro-N-n-butylanilin  
dinitrobenzendiazoxyd  
dinitrodiazofenol  
dinitrodiethyloxamid  
2,4-dinitrodimethylanilin  
dinitrodimethyldiamid dinitrátu kyseliny vinné  
dinitrodimethyloxamid  
dinitrodimethylsulfamid  
dinitroethylmočovina  
2,4-dinitromethylanilin  
dinitrofenyl- $\beta$ -hydroxyethylamin  
dinitrosofenolát olovnatý  
dinitrosopentamethylentetramin  
dinitroresorcinát olovnatý  
dinol  
ditetryl  
DNPT  
donarit  
DPT  
dusičnan amonný  
dynamit  
--, výroba  
dynamitová nitrocelulosa  
dynamon

## E

EDNA  
Echo  
E-proces  
Erdox  
E-trhavina  
ethanol  
ethanolamin  
ether  
ethylanilin  
ethylen-bis-acetamid

ethylendiamin  
ethylendinitramin  
ethylenglykol  
ethylenmočovina  
ethylenoxamid  
ethylenoxyd  
ethylithium  
ethyltetryl  
explosif S

## F

Faversham Powder  
fenylazid  
fenylhydrazin  
fenylmagneziumbromid  
fenylnitramin  
fenylnitrosohydroxylamin  
fenyl-O-methylnitramin  
flegmatisace hexogenu

-- směsí  
fluorid boritý  
formaldehyd  
fulminát barnatý  
-- draselný  
-- rtuťnatý  
-- stříbrný  
furoxandialdoxim

## G

galeta  
Garner-Haycockův vztah  
Gelatine-Donarit  
Gelatine Wetter-Astralit  
Gold Dust Powder  
grafitace prachu  
grenite

gromoboj  
guanidinnitrát  
guanidinsulfát  
guanylhydrazin  
1-guanyl-4-nitrosaminoguanyltetrazen  
gudolový prach

## H

98 H<sub>2</sub>  
haleite  
Herco-Blasting  
hexadi  
hexal  
hexamethylentetramin  
hexamethylentetramindinitrát  
hexamethylentriperoxyddiamin  
hexamin  
hexanitrodifenylamin

-, SH-sůl  
-, vlastnosti  
hexogen, výroba  
-, W-sůl  
hexolit  
hexoplast  
HMTD  
HMX  
hnětáky  
homocyklonit

hexanitrodifenylethylendinitramin  
3,5,3',5',3'',5'''-hexanitro-4,4',4''-  
tri(methylnitramino)trifenykarbinol  
hexogen  
-, E-sůl  
-, K-sůl  
-, KA-sůl

cheddit  
chempor  
Chilworth Special Powder  
chloratit  
chlordinitrobenzen  
chlореčnan draselný  
chlореčnanový prach

ignis volatilis  
2-imidazolidin

kafr  
kalafuna  
kalandr  
K-proces  
KA-proces  
karbazol  
kardox  
katergoly  
KMA  
koeficient emise  
-živosti prachu  
koloběh  
koloidní prach  
komplexní soli  
konversní ledek  
kordit  
kuličkový prach  
kulový mlýn  
kyamelid  
kyan

homohexogen  
hydrazinhydrát

hydrid boru  
hydrox  
N-hydroxyethylanilin

## CH

chlorid amonný  
chloristan amonný  
-draselný  
-tetrazenu  
chlormravenčan ethylnatý  
chloroformoxim

## I

infusoriová hlinka  
isonitraminy

## K

kyanamid  
kyanovodík  
kyselina dusíkovodíková  
-fulminová  
-isokyanatá  
-kyanatá  
-kyanurová  
kyselina máselná  
-metafulminurová  
-methazonová  
-N-nitraminooctová  
-olejová  
-palmitová  
-stearová  
-sulfaminová  
-šťavelová  
-thiokyanatá  
-třaskavá  
kysličník dusičitý



ledek draselný  
-sodný  
ledkované trhaviny  
lis hydraulický

94 M  
MAT  
macarit  
máčení prachu  
maisit  
malaxéry  
matrice  
MBT  
melam  
melamin  
melem  
mellon  
methanit N  
methoxylát sodný  
methylamin  
methylanilin  
methylenaminosulfonan draselný

naftalen  
 $\alpha$ -naftylamin  
náložkovací stroj  
NENO  
nipolit  
nitrace přímá  
- nepřímá  
nitramid  
nitramin  
 $\alpha$ -nitraminopyridin  
nitramit  
nitrát hexanitrodifenyl- $\beta$ -hydroxyethylaminu  
nitrát trinitrofenyl- $\beta$ -hydroxyethylnitraminu  
nitroaminotetrazol  
nitroammelid  
m-nitrobenzediazoniumperchlorát  
nitrobenzediazooxyd

## L

-pneumatický  
-šnekový  
lithergoly  
lovecký prach

## M

methylen-bis-acetamid  
methylen-diisonitramin  
methylen-dintranin  
methylen-glykoldinitrát  
methylnitramin  
N-methyl-N'-nitroguanidin  
methylnitrát  
methylnitryl  
mezná náplň  
Michlerův keton  
mikropor  
mísič talířový  
MNO  
močovina  
monergoly  
monobel  
montánní vosk

## N

nitroglycerin  
Nitroglycerinpulver  
nitroglycerinový prach  
-- s rozpouštědlem  
-- bez rozpouštědla  
nitroglykol  
nitroguanidin  
- vlastnosti  
-, příprava  
nitroguanylazid  
nitrolysa  
nitromannit  
nitromethan  
nitromethylisonitramin  
nitromočovina  
nitronaftalen  
nitroniový ion

nitrocelulosa  
nitrocelulosový prach  
-- kuličkový  
-- nekoloidní  
N-nitro-N',N''-diacetylmelamin  
nitrodifenylamin  
nitrofenylethylnitrosamin

odstředivka  
odstřel v dolech  
oktogen

panklastity  
parafin  
paraformaldehyd  
paritdi  
pentaerithrittetraacetát  
pentolit  
pentrit  
pentryl  
perdit  
peroxyd vodíku  
peroxydy  
picratol  
pikrát olovnatý  
pikrátový prach  
pikrylazid  
piombitto  
plastické trhaviny

R-sůl  
rackarock  
raketové prachy  
raketové motory  
raschit  
ráže  
RDX

nitroparafiny  
N, N'-nitrosocyklotrimethylentriamin  
nitrosodifenylamin  
nitrosofenol  
nitrosoguanidin  
N-nitrotetryl

## O

oxamidazid  
oxylikvity  
ozon

## P

plastrotyl  
plynoastralit  
pokusná štola  
Polar Viking  
polymethylmethakrylát  
Poudre C  
Poudres Favier  
prach černý  
- -, bezdýmný  
propergoly  
průmyslové trhaviny  
- -, složky  
- -, výroba  
- -, zkoušení  
přerušovač plamene  
pyrokoloidová bavlna

## R

redukce Schulz-Tiemanova  
- Lungeho  
regenerace rozpouštědla  
rhodanid olovnatý  
ricinový olej  
Rottweil Cellulose Pulver  
rozbušky

Řecký oheň

S-směs  
sabalite  
saxonite  
selenid dusíku  
SH-proces  
schneiderit  
silikagel  
síra  
sírnik dusíku  
Sprite  
směsné trhavinny

šřavelan stříbrný

T4  
T-ammonal  
tautometrie  
Teneres  
territ  
sym-tetraazidobenzochinon  
tetralita  
tetramethylbenzidin  
N, N'-tetramethyl-m-fenylendiamin  
tetramethylendiperoxyddikarbamid  
tetranitrodifenyl- $\beta$ -hydroxyethylamin  
3,5,3',5'-tetranitro-4,4'-  
di(methylnitramino)benzofenon  
tetranitrofenylmethylnitramin  
1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyklooktan  
tetrazen  
tetryl  
-, analogy  
-, vlastnosti  
-, výroba  
tetrylit  
tetrytol  
thermická analýsa

## Ř

řezačka

## S

- - kapalné  
- - plastické  
směsné trhavinny sypké  
- - tavitelné  
Stop-L  
stopina  
střeliviny  
styfnát olovnatý  
sublimát  
surma  
sušárna

## Š

-rtuťnatý

## T

trial  
trialen  
triamon  
tricinát olovnatý  
trichlortrimethylentriamin  
sym-trichlortrinitrobenzen  
trimethylaluminium  
2,4,6-trinitro-n-butylnitramin  
2,4,6-trinitrodifenylamin  
2,4,6-trinitro-1,3-di(methylnitramino)benzen  
trinitrofenylmethylnitramin  
trinitromethylanilin  
  
2,4,6-trinitro-3-methylfenylmethylnitramin  
trinitroresorcinát olovnatý  
trinitrosofloroglucinát olovnatý  
1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan  
sym-trinitrotriazidobenzen  
2,4,6-trinitro-1,3,5-trimethylaminobenzen  
2,4,6-trinitro-1,3,5-tri(methylnitramino)benzen  
tritetryl  
Trizinat  
třaskaviny

thiokyanatany  
tlaková vlna  
tlumiče záblesku  
TMTN  
trhaviny amonoledkové  
- chlorečnanové  
- chloristanové  
- plastické  
- průmyslové

třaskavá rtuť  
- , vlastnosti  
- , výroba  
- , zpracování  
třaskavé stříbro  
- zlato  
- směsi  
- , příprava  
třecí mlýnek

## **U**

účinnost výbušiny  
uhlí dřevné  
uhličitan hořečnatý  
- sodný kyselý

- vápenatý  
uhloenergit  
unicel ND

## **V**

V 1  
V 2  
válcování prachoviny  
Viking Powder

vínan draselný kyselý  
výbuchový plamen  
výbušné nýty

## **W**

W-proces  
W-sůl

Wackerův proces  
Wetter-Sprengstoffe

## **Y**

Yonckit

## **Z**

zápalky  
zápalnice  
zdánlivé stabilisátory  
zelený prach  
zpětný plamen  
ztrátový koeficient

zrnidlo válcové  
- bubnové  
želatinace nitrocelulosity  
- povrchová  
živost prachu

